

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 8

1977

УДК 541.64:547.82

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСИМНЫХ ГРУПП В СОПОЛИМЕРАХ 4-ВИНИЛПИРИДИНА И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА С ИХ Н-ФЕНАЦИЛОКСИМНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Рахнянская А. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А.

Изучена кинетика ацилирования оксимной группы в поли-4-винилпиридине и поли-2-метил-5-винилпиридине, частично кватеризованных бромфенацилоксимом. Обнаружено значительное увеличение нуклеофильности оксимных групп в сополимерах по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами, сопровождающееся аномальным снижением их pK_a . Показано также, что константа скорости ацилирования в сополимерах уменьшается при увеличении степени кватеризации полимеров и в отличие от низкомолекулярных аналогов сильно и избирательно зависит от концентрации в реакционной системе различных низкомолекулярных солей. Все эти эффекты в значительной мере обусловлены влиянием микроокружения и электростатическим взаимодействием положительно заряженного пиридиния и отрицательно заряженного оксима.

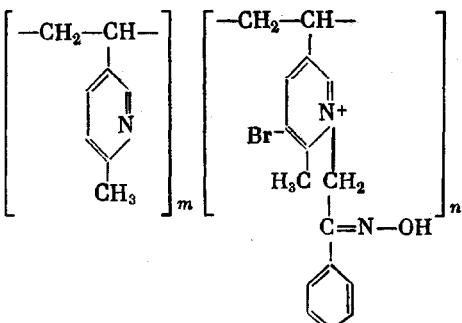
В ранее опубликованных работах [1, 2] было показано, что поведение функциональных групп производных поливинилпиридинов в различных реакциях с низкомолекулярными реагентами в заметной степени зависит от влияния микроокружения. Существенное снижение характеристического pK_a пиридиновых колец [3] и оксимных групп в сополимерах, ускорение нуклеофильной реакции оксимных групп сополимеров с активированными сложными эфирами [2], вероятно, обусловлено частичной десольватацией функциональных групп макромолекул.

В данной работе основное внимание уделено изучению электростатических эффектов в нуклеофильной реакции оксимной группы, присоединенной к заряженному фрагменту поли-4-винилпиридинина (ПВП) и поли-2-метил-5-винилпиридинина (ПМВП). Введение функциональной группы в указанные полиэлектролиты и «навязанное» ей таким путем соседство с неполярными («инертными») и заряженными фрагментами макромолекулы позволяет варьировать степень гидрофобности и ионное окружение вблизи реакционноспособного центра.

Синтез и фракционирование ПВП проводили, как описано в [4]. Использовали фракцию с $M_M=68\,000$. ПВП получали радикальной полимеризацией 2-метил-5-винилпиридинина в метаноле, инициированной азобisisобутиронитрилом в аргоне при 60° . Полимер фракционировали дробным осаждением: растворитель — метанол, осадитель — вода. Использовали фракцию с $M_M=63\,000$.

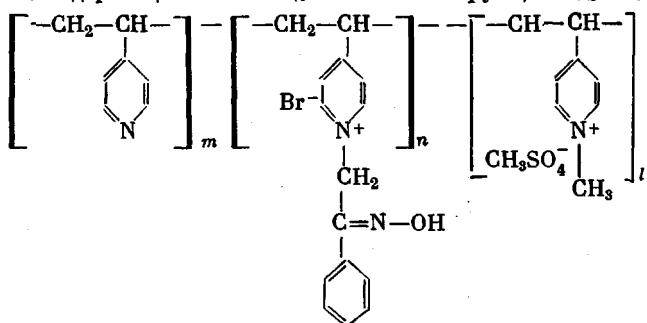
Фенацилбромид получали из ацетофенона и брома, как описано в [5], т. пл. $48,5^\circ$, содержание брома: вычислено 39,9%; найдено 39,5%.

Синтез сополимеров ВП с 4-винил-N-фенацилоксимпиридинийбромидом и МВП с 2-метил-5-винил-N-фенацилоксимпиридинийбромидом осуществляли путем кватеризации ПВП и ПМВП фенацилбромидом с последующим оксимированием кетогрупп сополимера [2]. Изучали сополимеры на основе ПВП со степенями кватеризации $\beta=12, 23, 40, 50, 60, 72\%$ (ПВП-0-72) и ПМВП с $\beta=25, 35, 60\%$ (ПМВП-0-60).



$$\beta = \frac{n}{m+n} \cdot 100\%.$$

Сополимеры ПВП-0-15, частично кватернизованные диметилсульфатом, получали кватернизацией ПВП, содержащего 15% фенацильных групп, диметилсульфатом в этаноле при комнатной температуре в течение 24 час., а затем переводили кетонную группу в оксимную реакцией с гидроксиламином [2]. Количество метильных групп в сополимере оценивали по ИК-спектру [6]. Было получено два сополимера ПВП-0-15, содержащих 10 и 40% метильных групп, следующего строения:



$$\frac{n}{m+n+l} \cdot 100\% = \beta = 15\%.$$

$$\frac{l}{m+n+l} \cdot 100\% = \beta_i = 10 \text{ или } 40\%.$$

Низкомолекулярные N-фенацилпиридинийбромид (ФП), 4-этил-N-фенацилпиридинийбромид (ЭФП) и 2-метил-5-этил-N-фенацилпиридинийбромид (МЭФП) получали алкилированием пиридина, 4-этилпиридина, 2-метил-5-этилпиридина фенацилбромидом. Из табл. 1 видно, что данные элементного анализа полученных соединений удовлетворительно совпадают с расчетными данными.

Таблица 1

Элементный анализ и температуры плавления ФП, ЭФП и МЭФП

Название соединения	Брутто-формула	Т. пл., °C	Вычислено, %		Найдено, %	
			C	H	C	H
ФП	C ₁₃ H ₁₂ ONBr	180	56,2	4,27	56,13	4,52
ЭФП	C ₁₅ H ₁₆ ONBr	200	58,8	4,9	56,2	4,9
МЭФП	C ₁₆ H ₁₈ ONBr	194	60,0	5,6	59,1	5,65

N-Фенацилоксимипиридинийбромид (П-О), 4-этил-N-фенацилоксимипиридинийбромид (ЭП-О) и 2-метил-5-этил-N-фенацилоксимипиридинийбромид (МЭП-О) получали добавлением солянокислого гидроксиламина в растворе этанола с пиридином в течение 5 час. при 80°. Полноту прохождения реакции контролировали по исчезновению полосы 1700 см⁻¹ в ИК-спектре, характерной для группы C=O.

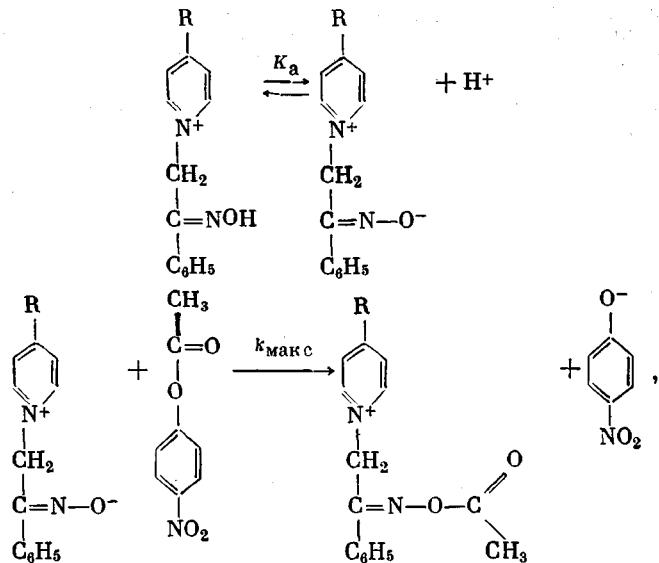
Очистку П-О, ЭП-О, МЭП-О от солянокислого пиридина проводили на колонке Даузекс 1×2 путем обмена ионов Cl⁻ на CH₃COO⁻. Получающийся ацетат пиридина неустойчив, он легко распадается при нагревании раствора на пиридин и уксусную кислоту, которые затем удаляли путем многократного упаривания растворов. Полу-

ченные низкомолекулярные аналоги реакционноспособных звеньев сополимеров (НА) идентифицировали по ИК-спектрам.

Кинетические измерения осуществляли с помощью спектрофотометра «Specord» (ГДР) и автоматического анализатора «Gemsak» (США), регистрируя нарастающее поглощение фенолятамина ($\lambda=400 \text{ нм}$), образующегося в ходе реакции. Константы скорости псевдо первого порядка рассчитывали по начальным скоростям и по методу Гугенхайма [7]. Скорость расщепления *n*-нитрофенилацетата (НФА) некватернизованными пиридиновыми группами сополимеров в условиях измерения оказалась пренебрежимо мала по сравнению со скоростью его взаимодействия с оксиманионами. Скорость спонтанного гидролиза НФА вычитали из общей скорости накопления продукта реакции.

Потенциометрическое титрование проводили с помощью рН-метра ЛПМ-60М в термостатированной ячейке. Для приготовления буферных растворов использовали бидистilledированную воду. ИК-спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 (ГДР).

Нуклеофильную реакцию оксиманиона низкомолекулярных аналогов и сополимеров можно представить следующей схемой:



где $R=H; CH_3-CH_2-; -(CH_2-CH-)_n-$.

Эффективную константу скорости второго порядка k'' этой реакции определяли по уравнению (1)

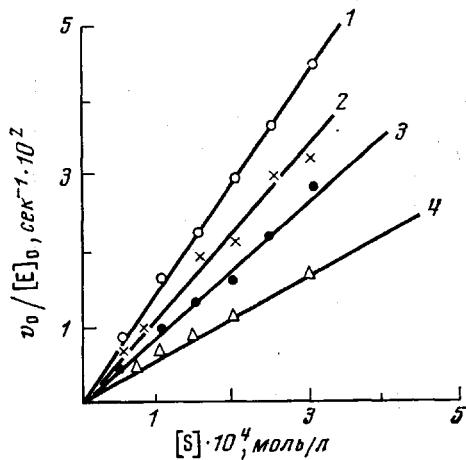
$$k'' = \frac{v_0}{[E_0], [S_0]} = \frac{k_{\max}}{\left(1 + \frac{H^+}{K_a}\right)}, \quad (1)$$

где v_0 — начальная скорость нуклеофильной реакции, $[E_0]$, $[S_0]$ — начальные концентрации оксимных групп и НФА соответственно, k_{\max} — истинная константа скорости второго порядка бимолекулярной реакции оксиманиона со сложными эфирами, K_a — кислотная константа диссоциации оксимных групп.

Ацилирование заряженной оксимной группы полимера нейтральной молекулой НФА происходит без предварительной сорбции последней на макромолекуле, поскольку реакция имеет первый порядок по субстрату в интервале $[S] 5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1). Об отсутствии заметной сорбции свидетельствуют также данные равновесного диализа *n*-нитроацетанилида (негидролизующегося аналога субстрата) в присутствии кватернизованных производных ПВП против реакционной среды и результаты, полученные в [8]. Таким образом, кинетика исследуемой реакции как в случае сополимеров, так и в случае НА определяется только нуклеофильными свойствами соответствующих оксиманионов.

На рис. 2 представлены зависимости эффективных констант скорости второго порядка от pH для сополимеров и НА. Следует обратить внимание на два важных обстоятельства: 1) значения эффективной константы скорости k'' для всех сополимеров значительно превышают соответствующие значения для НА во всем исследованном интервале pH; 2) вели-

Рис. 1. Зависимость константы псевдопервого порядка $v_0/[E]_0$ от концентрации субстрата НФА в реакции ПВП-О с $\beta=12$ (1), 23 (2), 68 (3), 72 (4) с НФА. Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ$, (триг-оксиметил)аминометан $\text{HCl}-\text{NaCl}$ буфер (триг- HCl -буфер) $\cdot 10^{-2}$ моль/л, $[E]_0 = (2,5-3,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{ДМСО}] = 2$ об. %



чины k'' в случае сополимеров тем ниже, чем выше степень кватернизации β , т. е. «концентрация» заряженных пиридиниевых фрагментов и оксимных групп в макромолекулах.

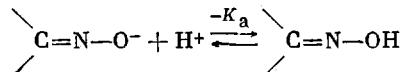
Анализ pH-профилей реакций с помощью линейной аноморфозы уравнения (1) (рис. 3)

$$\frac{1}{k''} = \frac{1}{k_{\max}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a k_{\max}} \quad (1')$$

позволяет найти K_a и k_{\max} и вскрыть кинетические причины указанных различий.

Константы ионизации K_a оксимных групп всех сополимеров в рядах ПВП-О и ПМВП-О, определенные из кинетических данных, оказались практически одинаковыми ($pK_a = 8,5 \pm 0,2$), т. е. независящими от β . Эти величины согласуются с ранее измеренными путем потенциометрического титрования ($pK_a = 8,6 \pm 0,1$) [2] и заметно ниже pK_a НА (9,6 для ЭПО [1] и 9,65 для МЭП-О). Поскольку в реакции с НФА участвуют только оксиманионы, одна из причин повышенной реакционной способности сополимеров по сравнению с низкомолекулярными моделями их реакционноспособных звеньев при данном pH, конечно, обусловлена более высокой степенью ионизации оксимных групп в макромолекулах. Однако указанная причина не единственная. В табл. 2 приведены значения истинных констант скорости ацилирования k_{\max} в расчете на моль оксиманионов. Видно, что для всех сополимеров они также существенно выше, чем k_{\max} низкомолекулярных аналогов (для наиболее активного ПВП-О-12, по крайней мере, в 20–25 раз). Таким образом, из сопоставления приведенных данных следует, что и истинная нуклеофильность активных центров в сополимерах выше, чем в соответствующих мономерах, несмотря на более высокую основность последних (большие значения pK_a сопряженных неионизованных групп). Известно, что для обычных низкомолекулярных реагентов в растворах характерна симбатность в изменении основности и нуклеофильности.

Присоединение протона к нуклеофилу, в частности, к оксиманиону



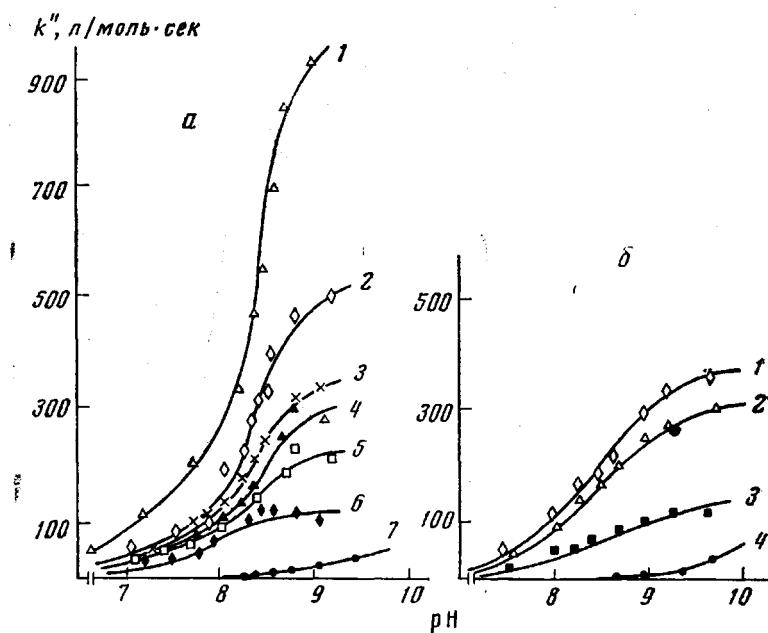
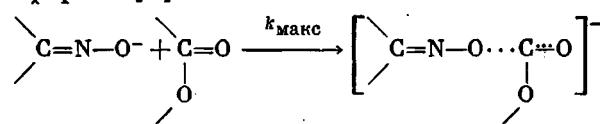


Рис. 2. pH-Зависимость нуклеофильной реакции ПВП-О (а) и ПМВП-О (б) по отношению к НФА:

а — ПВП-О с $\beta=12$ (1), 23 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 72 (6), 7 — ЭП-О;
 б — ПМВП-О с $\beta=25$ (1), 35 (2), 60 (3), 4 — МЭП-О. Условия реакции:
 $25 \pm 0.1^\circ$, трис- HCl — NaCl буфер 10^{-2} моль/л, $[\text{E}]_0 = (1-5) \cdot 10^{-5}$, $[\text{НФА}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ДМСО}] = 2$ об. %

часто рассматривают как элементарный акт, моделирующий образование активированного комплекса в реакции нуклеофилов, в частности оксимов со сложными эфирами [9]



Последнее обстоятельство иллюстрируется, в частности, графиком рис. 4, на котором представлена зависимость $\lg k_{\max}$ от pK_a в ряду различных низкомолекулярных оксимов [10], включающим и низкомолекулярные аналоги исследуемых полимерных реагентов. Эта зависимость примерно линейна и имеет положительный наклон. Точки для наиболее активных сополимеров абсолютно не укладываются на прямую: они лежат значительно выше. Следовательно, обнаруженная аномалия может быть в данном случае отнесена к категории макромолекулярных эффектов в реакционной способности.

Гидрофобное микроокружение оксимной группы в активном звене сополимера (соседние звенья углеводородной цепи макромолекулы, пиридиновые и бензольные кольца), по-видимому, способствует усилению электростатического взаимодействия положительного заряда кватернизованного кольца с оксимионом, образующемся в результате ионизации. Отсюда и снижение pK_a оксимных групп сополимеров по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Заряды соседних звеньев при этом не оказывают существенного влияния, так как pK_a сополимеров не зависит ни от содержания кватернизированных звеньев в макромолекуле β , ни от степени ионизации оксимных групп [2]. Обнаруженной на опыте величине $\Delta(pK_a) \approx 1$ соответствует снижение свободной энергии ионизации оксимной группы на величину около 1400 кал/моль при 25° .

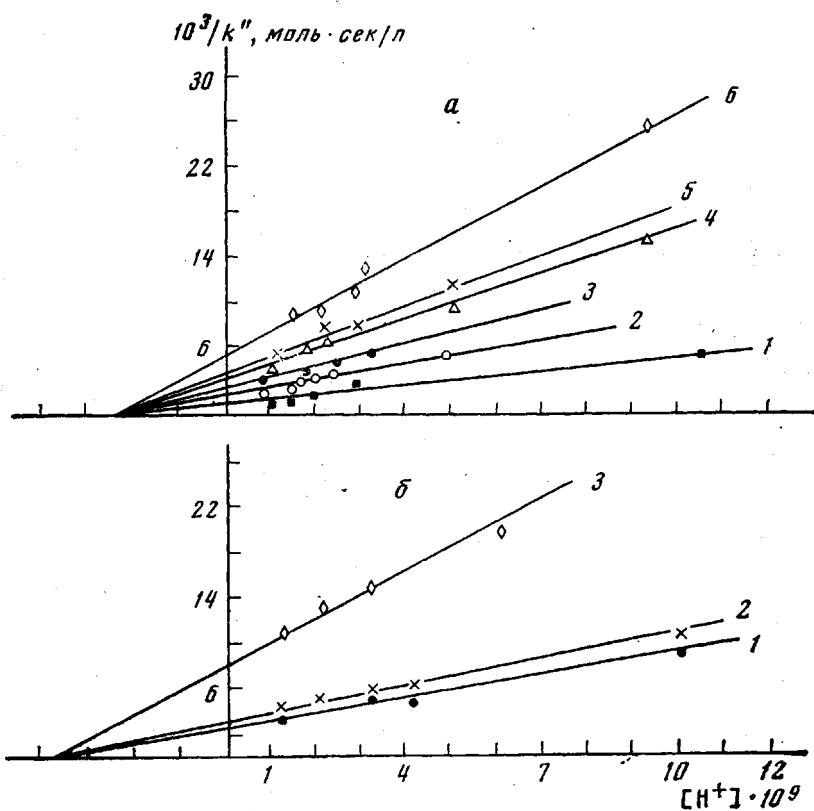
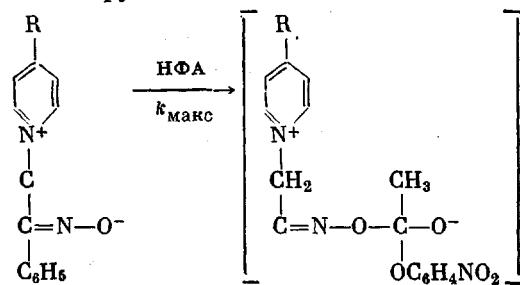


Рис. 3. Зависимость $1/k''$ от концентраций водородных ионов в реакции ПВП-О (а) и ПМВП-О (б) с НФА в координатах уравнения (1') для ПВП-О (а) (1 - 12, 2 - 23, 3 - 40, 4 - 50, 5 - 60, 6 - 72) и ПМВП-О (б) (1 - 25, 2 - 35, 3 - 60)

Образование промежуточного продукта в реакции ацилирования предположительно может быть описано следующей схемой, где R — полимерная цепь или этильная группа



исходное состояние (I) промежуточный продукт (II)

Разность свободных энергий активации $\Delta(\Delta F^\ddagger)$ этого элементарного акта для ПВП-0-12 и ЭП-0 при 25° , оцененная из соотношения

$$\frac{k_{\max}^{\text{ПВП-0-12}}}{k_{\max}^{\text{ЭП-0}}} = e^{\frac{\Delta(\Delta F^\ddagger)}{RT}} \approx 25,$$

составляет около 2000 кал/моль. Иными словами разность свободных энергий структур I и II в реакции наиболее активного сополимера примерно на 2000 кал/моль ниже, чем в случае реакции его мономерного аналога. Приведенная цифра может служить количественной мерой

в нуклеофильности отдельного оксимиона сополимера над оксимионом аналогичного низкомолекулярного соединения.

Поскольку, как уже отмечалось, pK_a сополимеров не зависит от содержания в них N-фенацилоксимных фрагментов, т. е. от степени кватернизации β , снижение эффективной константы скорости k'' по мере роста β (рис. 2) может быть обусловлено только снижением k_{\max} . Последнее действительно следует из результатов количественной обработки кинетических данных (табл. 2). Оксимсодержащие звенья по мере их накопления в макромолекулах хотя и сохраняют повышенную способность к ионизации (постоянство pK_a), но в анионной форме как бы мешают друг другу реагировать с нейтральным субстратом.

Таблица 2

Значения истинных констант скорости ацилирования k_{\max} и pK_a сополимеров ПВП-0 и ПМВП-0 и их низкомолекулярных аналогов *

Сополимеры	pK_a	k_{\max}	Сополимеры	pK_a	k_{\max}	Сополимеры	pK_a	k_{\max}
ПВП-0-42	8,5	1000	ПВП-0-60	8,5	250	ПМВП-0-60	8,4	120
ПВП-0-23	8,5	550	ПВП-0-72	8,5	190	ЭП-0	9,6 **	40
ПВП-0-40	8,5	400	ПМВП-0-25	8,4	390	МЭП-0	9,65 **	50
ПВП-0-50	8,5	320	ПМВП-0-35	8,4	330			

* Все измерения сделаны при ионной силе раствора 0,02 в присутствии буфера $\text{Tris}-\text{HCl}-\text{NaCl}$.

** pK_a НА получены из данных потенциометрического титрования.

Для выяснения природы обнаруженных эффектов было изучено влияние различных солей на кинетику описываемой нуклеофильной реакции. Оказалось, что величина k'' в случае полимерных оксимов при фиксированном значении β снижается при добавлении солей. Ингибирующее действие солей при данной ионной силе не зависит от природы катиона (Na^+ , K^+ , Li^+), но существенно зависит от природы аниона. Одновалентные анионы по силе ингибирования располагаются в ряд $\text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ (рис. 5). Аналогичный ряд соблюдается при ингибировании анионами некоторых нуклеофильных реакций в мицеллах катионного-поверхностно-активного вещества — цетилtrimетиламмонийбромида [11], равно как и в некоторых ферментативных реакциях [12]. Вместе с тем из наших измерений следует, что указанные соли вплоть до концентраций 0,3 моль/л практически не влияют на кинетику реакций аналогичных низкомолекулярных оксимов (ЭП-0 и МЭП-0) с НФА.

Как видно из табл. 3, pK_a оксимных групп в исследованных сополимерах весьма мало меняется при увеличении ионной силы; торможение солями нуклеофильной реакции полимерных реагентов с НФА практически полностью обусловлено снижением константы скорости k_{\max} , т. е. кинетически эквивалентно описанному выше торможению с ростом β . Следует отметить, что степень торможения зависит от химического строения сополимера. Так, при увеличении концентрации NaBr от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л k'' (а следовательно, и k_{\max}) в случае ПВП-0-23 уменьшается в 7 раз, а в случае ПВП-0-25 в 46 раз.

Наконец, важно отметить также, что очень резкое падение реакционной способности оксимных групп в полимерном реагенте происходит при его дополнительной кватернизации «инертными» радикалами (табл. 3, рис. 6). В частности, введение в ПВП-0-15 еще 40% N-метильных групп приводит к уменьшению k_{\max} в 250 раз, хотя pK_a оксимных групп при этом сохраняется неизменным (около 8,5), как и во всех предыдущих вариантах.

Несомненно, что повышение нуклеофильности оксимной группы в изученных сополимерах по сравнению с низкомолекулярными аналогами,

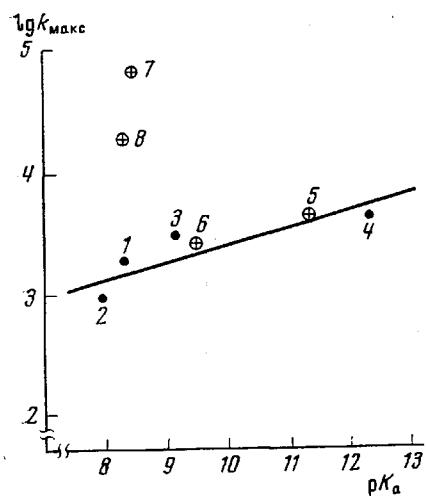


Рис. 4

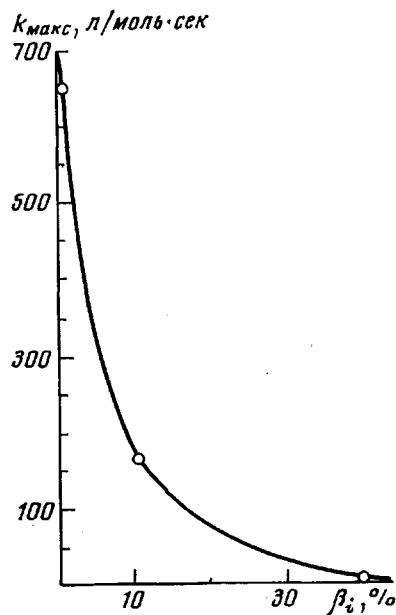


Рис. 6

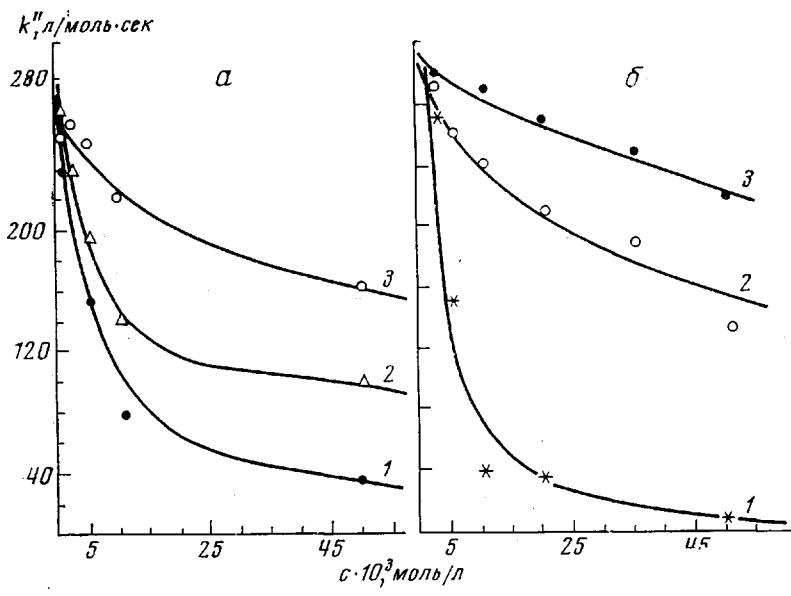


Рис. 5

Рис. 4. Реакционная способность различных оксимсодержащих нуклеофилов по отношению к НФА при 25° как функция их основности

1 — 5-метил-1, 2, 3-циклогексантрионтриоксим; 2 — 1, 2, 3-циклогексантрионтриоксим; 3 — салицилалдоксим; 4 — ацетоксим [11]; 5 — оксимацетофенон; 6 — ЭП-0, МЭП-0; 7 — ПВП-0-12; 8 — ПМВП-0-25. k_{\max} выражена в л/моль·мин

Рис. 5. Влияние концентрации солей c на константу скорости реакции второго порядка для ПВП-О-23 (а) и ПМВП-О-25 при 25 ± 0.1 , pH 8.5, $[E]_0 = 3 \cdot 10^{-6}$, $[\text{НФА}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (б): 1 — NaBr; 2 — NaCl; 3a — CH_3COONa ; 3b — NaF

Рис. 6. Зависимость k_{\max} реакции оксиманиона в ПВП-О-12, частично алкилированного диметилсульфатом, с НФА от содержания метильных групп в сополимере β_i . Условия реакции: 25°, буфер tris-HBr-NaBr $5 \cdot 10^{-3}$, $[E]_0 = 3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{НФА}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

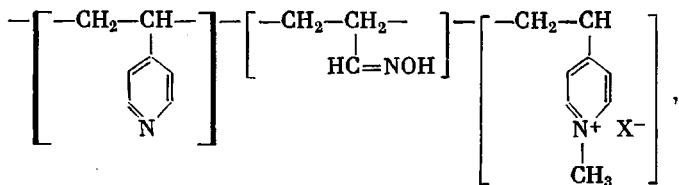
Таблица 3

Влияние NaBr на реакционную способность и pK_a
оксимных групп в ПВП-0, ПВМП-0, сополимерах ВП-0-15
с диметилсульфатом (ПВП-0-15-Me) *

Сополимер	[NaBr], моль/л	pK_a	k_{\max} , л/моль·сек
ПВП-0-12	$5 \cdot 10^{-3}$	8,5	700
»	$5 \cdot 10^{-2}$	8,7	200
ПВП-0-23	$5 \cdot 10^{-3}$	8,5	450
То же	$1 \cdot 10^{-2}$	8,6	300
»	$5 \cdot 10^{-2}$	8,7	200
ПВП-0-15-Me-10	$5 \cdot 10^{-3}$	8,5	160
»	$1 \cdot 10^{-2}$	8,5	130
ПВП-0-15-Me-40	$5 \cdot 10^{-3}$	8,5	2,7
»	$1 \cdot 10^{-3}$	8,5	2,0
ПВМП-0-25	$5 \cdot 10^{-3}$	8,5	300
То же	$1 \cdot 10^{-2}$	8,4	80
»	$5 \cdot 10^{-2}$	8,7	25

* k_{\max} ЭП-0 и МЭП-0 составляет 40 ± 5 л/моль·сек и 50 ± 5 л/моль·сек соответственно и не зависит от концентрации соли в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ — $0,3$ моль/л.

равно как и ее специфическое уменьшение под влиянием описанных выше факторов, — явления, тесно связанные между собой. Уже сам факт влияния природы анионов добавляемых солей на величину k_{\max} указывает на существенную роль их специфической сорбции на макромолекулах в непосредственной близости от реакционных центров. В этом смысле легко понять качественную аналогию в поведении k_{\max} с ростом степени кватернизации макромолекул и при увеличении ионной силы, когда степень кватернизации фиксирована. И в тех, и в других случаях возрастает количество противоионов, связанных с ионизованными группами внутри макромолекулярных клубков. Замечательно, однако, что взаимодействие реакционных центров с низкомолекулярными противоионами, оказывая заметное влияние на термодинамические параметры элементарного акта ацилирования ионизованных оксимных групп N-фенацилоксимных фрагментов, практически не влияет на термодинамические параметры их ионизации (т. е. на кислотно-основные характеристики). Надо полагать, что в данном случае мы сталкиваемся с весьма тонкими структурно-обусловленными электростатическими эффектами взаимодействия отрицательно заряженных групп и пиридиновых ядер в исходных сополимерах и в промежуточных продуктах, интимный механизм которых пока не поддается исчерпывающему однозначному истолкованию. Специфичность описанных влияний подчеркивается еще и тем обстоятельством, что в сополимерах, близких по природе к изученным в данной работе [14]



в которых, однако, оксимная группа присоединена непосредственно к углеводородной цепи, реакционная способность соответствующих оксиманионов по отношению к нейтральному субстрату — НФА вообще не зависит от ионной силы. В то же время их pK_a значительно снижено ($\Delta pK_a \approx 3$) по сравнению с pK_a низкомолекулярного аналога (изобутильдоксима), а в этом снижении несомненную роль играют электроста-

тические эффекты, обусловленные присутствием в макромолекулах положительно заряженных пиридиниевых ядер [13].

В заключение следует подчеркнуть, что особенности микроокружения оксиманионов в сополимерах, синтезированных и изученных в настоящей работе, делают их сильнейшими из всех известных синтетических нуклеофильных реагентов с pK_a , близкими к 7, т. е. способных эффективно реагировать в нейтральных средах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Рахнянская, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 889, 1973.
2. Ю. Э. Кирш, А. А. Рахнянская, Г. М. Луковкин, В. А. Кабанов, Европ. Polymer J., 10, 393, 1974.
3. Ю. Э. Кирш, О. П. Комарова, Г. М. Луковкин, Европ. Polymer J., 9, 1405, 1973.
4. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A10, 349, 1968.
5. К. Вейганд, Г. Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1969.
6. Ю. Э. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов, Европ. Polymer J., 11, 495, 1975.
7. В. Джекс, Катализ в химии и энзимологии, «Мир», 1972.
8. R. L. Letsinger, T. J. Savereide, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3122, 1962.
9. T. C. Bruice, R. L. Lapinski, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2265, 1958.
10. W. P. Jenks, J. Carriuolo, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1778, 1960.
11. R. Маргинек, А. П. Осинов, А. К. Яцумирский, И. В. Березин, Tetrahedron, 31, 709, 1975.
12. I. Fridovich, J. Biol. Chem., 238, 592, 1963.
13. Ю. Э. Кирш, Т. С. Лебедева, В. А. Кабанов, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 13, 207, 1975.