

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 9

УДК 541.64:54.128.4

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

*Ениколопян Н. С., Иванов В. В., Коровина Г. В.,
Маркевич М. А., Прокофьева Т. И., Пономаренко А. Т.,
Ракова Г. В.*

Обзор

Обзор посвящен данным о механизмах полимеризации кислород-, азот- и серосодержащих мономеров. Общим для рассмотренных мономеров является участие в механизме реакции ониевых активных центров. В обзоре рассмотрены вопросы механизма роста цепи, устойчивости противоионов, относительной реакционной способности свободных ионов и ионных пар. Анализ экспериментальных данных для полимеризации циклических ацеталей свидетельствует об интенсивном распаде противоионов в этих процессах. Рассмотрены следствия специфического механизма образования активных центров в ацетальных системах.

Ионная полимеризация привлекает внимание многих исследователей. Полимеризация по ионному механизму охватывает широкий круг вопросов и включает анионную и катионную полимеризацию виниловых, гетероциклических и смешанных мономеров. Близко примыкает сюда также ионно-координационная полимеризация.

Интерес к исследованию ионной полимеризации обусловлен как практическим применением целого ряда полимерных материалов, получаемых по ионным механизмам, так и глубокими теоретическими проблемами, которые в этой области имеются.

Настоящая статья посвящена анализу современных данных о механизмах катионной полимеризации гетероциклических кислород-, азот- и серосодержащих мономеров — тех из них, для которых к настоящему времени завершены определенные этапы исследования, т. е. получена информация, важная для понимания всего механизма в целом и достаточно надежная для того, чтобы на нее можно было опираться в дальнейших исследованиях. Основной акцент будет сделан на обсуждении механизмов роста цепи.

Общим для катионной полимеризации гетероциклов является то, что в механизмах роста цепи принимают участие ониевые частицы



в которых положительный заряд сосредоточен в основном на гетероатоме цикла и α -углеродных атомах. В качестве противоионов используют обычно достаточно устойчивые комплексные противоионы, такие как BF_4^- , $SbCl_6^-$, SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , $AlCl_4^-$, ClO_4^- , $SnCl_5^-$, $CF_3SO_3^-$ и т. д; в случае

азотсодержащих мономеров используют также противоионы — Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , PhO^- , CH_3SO_4^- и др.

Почти классическим в смысле объема и надежности данных является пятичленный циклический представитель класса простых эфиров ТГФ. Полимеризация ТГФ была открыта и ее химические особенности изучены Мейервейном, основные черты кинетики и механизма исследованы в работах школы С. С. Медведева и ряда зарубежных ученых (см., например, обзор [1]), важные результаты были получены также в работах [2–6] и других работах, цитируемых ниже.

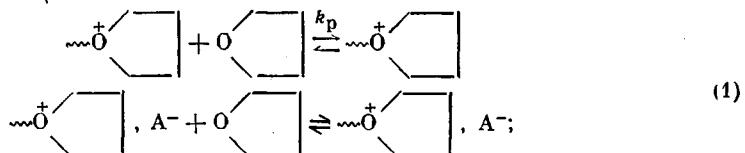
Полимеризация ТГФ возможна только под действием кислых катализаторов. При инициировании полимеризации ТГФ триэтилоксониевыми солями ($\text{Et}_3\text{O}^+\text{Me}_n^-$) активные центры образуются в результате реакции переалкилирования [5], в случае тритиалиевых солей ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Me}_n^-$) первая стадия инициирования заключается в гидридном переносе [6]; используют также кислоты Льюиса в сочетании с промоторами типа α -окисей, которые образуют внутренние или внешние оксониевые соли в ходе процесса [1].

При быстром инициировании солями с достаточно устойчивыми противоионами полимеризация ТГФ протекает по механизму «живых» полимеров: \bar{M}_n растет пропорционально степени превращения, концентрация растущих цепей равна или близка к исходной концентрации катализатора $[\text{C}]_0$. Если после окончания процесса ввести в систему новую порцию мономера, то полимеризация возобновляется с константой скорости k , близкой к исходной. С учетом обратимости скорость полимеризации достаточно хорошо описывается уравнением [2]

$$w = k[\text{C}]_0([\text{M}] - [\text{M}]_{\text{pr}}),$$

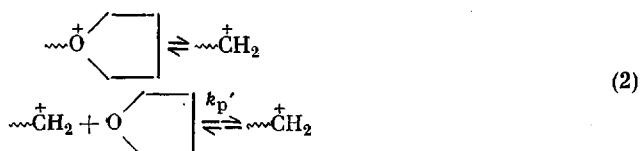
где $[\text{M}]_{\text{pr}}$ — предельная концентрация мономера.

Рост цепи протекает с участием третичных оксониевых ионов, которые можно наблюдать прямыми методами (методом ЯМР) [3, 4, 7–9]. Карбониевые ионы являются энергетически невыгодными и не обнаружены ни в одной из систем с ТГФ. Поэтому в настоящее время принято считать, что полимеризация ТГФ протекает по бимолекулярному S_N2 -механизму в результате атаки кислородным атомом мономера α -углеродного атома оксониевого иона в цикле



механизм (1) полностью описывает наблюдаемые кинетические закономерности.

Иногда в качестве возможного рассматривают также кинетически неразличимый с (1) механизм бимолекулярного роста цепи на образующихся равновесно карбониевых ионах; при этом предполагается, что, хотя концентрация последних чрезвычайно мала, они обладают высокой реакционной способностью



Однако даже если принять, что концентрация карбониевых ионов составляет $10^{-7} [\text{C}]_0$, то константа скорости роста цепи k_p , рассчитанная из экспериментальных значений скорости полимеризации, должна иметь величину $\sim 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, т. е. быть одного порядка с константой скоро-

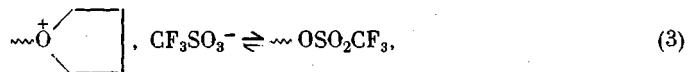
сти роста цепи для полимеризации стирола на свободных анионах. Такое высокое значение k_p' кажется маловероятным, в частности, потому, что все катионы при полимеризации ТГФ должны быть сильно сольватированы. Конечно, этот аргумент не является бесспорным. Следует заметить, однако, что механизм типа (2) можно выдвинуть в качестве альтернативного практически для любой химической реакции, для которой считается доказанным механизм S_N2 ; следовательно, этот вопрос является более общим.

При полимеризации ТГФ константа скорости роста цепи слабо зависит от типа используемого противоиона (в случае достаточно устойчивых противоионов). Ниже приведены значения k_p при 0° в CH_2Cl_2 для ряда катализаторов, взятые из работ [2, 10]. Надежность определения элементарных констант полимеризации ТГФ (роста цепи, инициирования и обрыва) была существенно повышена разработкой химических методов определения концентрации активных центров блокированием их фенолятом натрия, меченный метилатом натрия $^{13}\text{CH}_3\text{ONa}$, триэтиламмонийпикратом и т. д. [10–15].

Катализатор	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$
$k_p \cdot 10^3, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	6,1	6,0	4,1	5,9
Катализатор	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{PF}_6^-$	3,7	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{ЭХГ}^*$	$\text{BF}_3 + \text{ЭХГ}$
$k_p \cdot 10^3, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	4,2	$\text{Et}_3\text{O}^+\text{AlCl}_4^-$	3,9	4,6
Катализатор	$\text{SnCl}_4 + \text{ЭХГ}$	5,7	$\text{PF}_5 + \text{ЭХГ}$	
$k_p \cdot 10^3, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	6,3		3,7	

Надежное установление основных особенностей механизма полимеризации ТГФ позволило получить более детальные сведения об этом процессе. Прежде всего, удалось раздельно определить константы скоростей роста цепи на свободных ионах и ионных парах. В работах [16–18] в результате сопоставления кондуктометрических и кинетических данных было найдено, что реакционная способность свободных ионов всего в 7 раз выше, чем у ионных пар. Таким образом, ситуация при полимеризации ТГФ существенно отличается от анионной полимеризации виниловых мономеров, где свободные ионы приблизительно на четыре порядка активнее ионных пар [19]. Как будет видно из дальнейшего, подобное различие сохраняется и в случае других гетероциклических мономеров.

Возможность полимеризации ТГФ на молекулярных формах активных центров была установлена в работах [20–22]. Так, в работе [21] показано, что при использовании трифлатного аниона CF_3SO_3^- в системе ($\text{CCl}_4, 25^\circ$) устанавливается равновесие между оксониевой и молекулярной формами

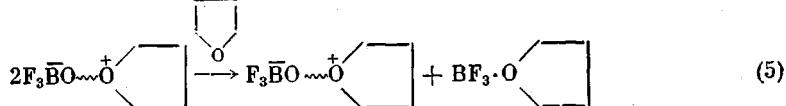
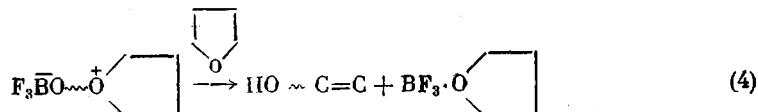


причем обе формы являются активными в актах роста цепи.

Гибель активных центров при полимеризации ТГФ, сопровождающаяся переходом атома галоида от комплексного противоиона к концу полимерной цепи [23], обычно незначительна и при 30° в ряду противоионов PF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- и BF_4^- оказывает существенное влияние на кинетику лишь в случае последнего противоиона [24]. В этой связи интересен тот факт, что при гомо- и сополимеризации ТГФ с окисью пропилена (ОП) на катализитических системах $\text{BF}_3 +$ окись пропилена или $\text{BF}_3 + \text{ЭХГ}$ наблюдается прекращение процесса при малых степенях превращения [25]. Введение в систему дополнительных количеств промотора приводит к эффективному возобновлению процесса [15, 23], рис. 1. Данные по ММР, химическому определению концентрации активных центров, а также наличие в системе двойных связей позволяет сделать вывод о том, что

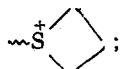
* ЭХГ — эпихлоридрин.

гибель активных центров связана с реакциями типа [26–29]



Относительная роль реакций (4), (5) существенно снижается [15, 30] в присутствии таких добавок, как NaClO_4 , H_2O и CH_3NO_2 . Весьма специфичным является поведение ТГФ при совместной полимеризации с ацеталями; этот вопрос рассмотрен более подробно при обсуждении механизма полимеризации ацеталей.

Основные черты полимеризации циклических сульфидов близки к полимеризации ТГФ. Полимеризацию циклических сульфидов исследовали [31–35] под действием триэтилосмансониевых и сульфониевых солей с противоионами BF_4^- и SbCl_6^- . Методами электропроводности и ЯМР-спектроскопии показано, что активными центрами являются сульфониевые ионы строения



реакция роста происходит в результате нуклеофильной атаки мономером α -углеродного атома циклического сульфониевого иона. Эти активные центры являются стабильными. Однако в ряде случаев глубина полимеризации достигает предельного значения, что связано с образованием Т-образных ненапряженных ионов за счет реакции активного центра с гетероатомом полимерной цепи



В случае пропиленсульфида реакция внутримолекулярной циклизации сопровождается образованием циклических олигомеров (три- и тетрамеры), и при этом происходит регенерация активного центра. В случае же четырехчленных циклов — тиетанов — образуются ненапряженные Т-образные сульфониевые ионы, не способные ни к реакции роста, ни к деполимеризации, и эта реакция является реакцией гибели. В результате такой реакции полимеризация прекращается задолго до полного исчезновения мономера, т. е. происходит автоингибиование.

Рост цепи возможен как на свободных ионах, так и на ионных парах, и для 3,3-диметилтиетана определена их реакционная способность.

Как и в случае ТГФ, разница между k_+ и k_{\pm} намного меньше, чем при анионной полимеризации виниловых мономеров. Отношение констант скоростей роста цепи на свободных ионах и ионных парах близко к единице в нитробензоле и изменяется в интервале 35–60 (в зависимости от строения противоиона) в хлористом метилене.

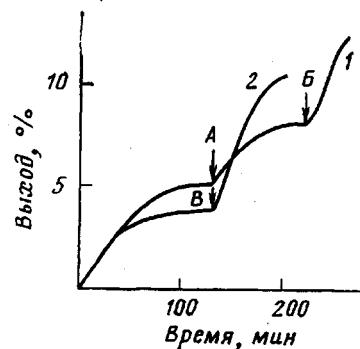


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГФ в массе:
1 — при 15° ; $[\text{BF}_3]_0 = [\text{ОП}]_0 = 1,88 \cdot 10^{-2}$ моль/л; А и Б — добавлено по $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л ОП; 2 — при 20° ; $[\text{BF}_3]_0 = 0,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [ОП]₀ = $0,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л; Б — добавлено $1,88 \cdot 10^{-2}$ моль/л ОП

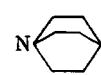
В последнее время выяснены основные, наиболее существенные черты механизма катионной полимеризации аминов. Активные центры полимеризации циклических аминов имеют единую природу, которая не зависит от типа инициатора: они представляют собой четвертичные аммониевые соли. Об этом свидетельствует тот факт, что константа скорости роста цепи при концентрациях катализатора, соответствующих практически полной его диссоциации на свободные ионы ($<10^{-3}$ моль/л), не зависит от природы инициатора. Этот факт был установлен при инициировании полимеризации различающихся по напряженности циклов мономеров 1-азабицикло-(4,2,0)-октана (конидина), 1-азабицикло-(3,1,0)-гексана (АБГ), 1-азабицикло-(2,2,2)-октана (хинуклидина) и 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октана (триэтилендиамина) строения



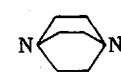
конидин



АБГ

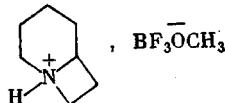


хинуклидин

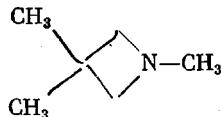


триэтилендиамин

четвертичными аммониевыми солями с противоионами Cl^- , BF_4^- , I^- , ClO_4^- , OH^- , PhO^- , CH_3SO_4^- , а также кислотами и комплексами BF_3 с мономерами [36]. Структура инициирующей частицы была однозначно установлена [37] на примере системы конидин + $\text{CH}_3\text{OH} + \text{BF}_3$. Методами ЯМР на протонах, фторе и боре было показано образование в этой системе только одной структуры



Структура активного центра в виде четвертичной аммонийной соли была установлена также для раскрытия 1,3,3- trimетилазетидинового цикла



под действием BF_3OEt_2 и $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ в нитробензоле [38]. Практически во всех случаях полимеризация является безобратным процессом и протекает по типу «живых» полимеров. При добавлении свежей порции мономера после того, как завершился процесс, полимеризация возобновляется практически с той же скоростью, и молекулярная масса полимера возрастает. При инициировании реакции галоидоалкилами или четвертичными аммонийными солями, для которых скорость инициирования достаточно велика, реакция протекает без периода индукции и автоускорения, наблюдается первый порядок скорости полимеризации по начальной концентрации мономера и по ходу процесса, а также практически первый порядок по концентрации катализатора. Молекулярная масса полимера растет пропорционально начальной концентрации мономера $[M]_0$ и степени превращения q ; угол наклона прямой в координатах $\bar{P}_n - q[M]_0$ всегда равен обратному значению концентрации катализатора независимо от температуры, концентрации мономера и природы противоиона. В случае медленного инициирования, которое наблюдается при полимеризации азотсодержащих циклов под действием кислот, третичных аммониевых солей, комплексов BF_3 – мономер, все кинетические закономерности полностью согласуются со схемой



где k_i и k_p — константы скоростей инициирования и роста цепи. Из приведенной схемы следует, что при $([C]_0 - [C]) / [C]_0 \ll 1$ степень полимеризации должна быть пропорциональна \sqrt{q} , $\bar{P}_n = \sqrt{\frac{k_p[M]_0 q}{2k_i[C]_0}}$ то и наблюдается в действительности. На рис. 2, 3 приведены примеры зависимости \bar{P}_n от q и \bar{M}_v от \sqrt{q} для случаев быстрого и медленного инициирования.

Интересно отметить сходство между азот- и кислородсодержащими циклами в том отношении, что третичные аммониевые ионы при использовании их в качестве катализатора гораздо медленнее реагируют со своими

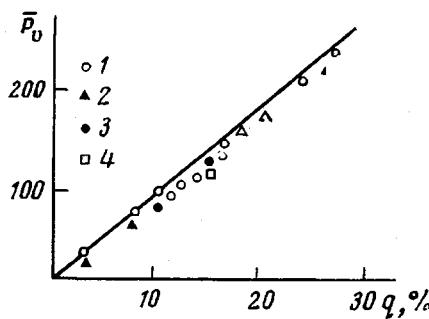


Рис. 2

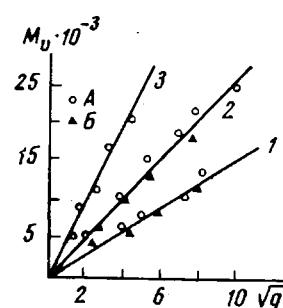


Рис. 3

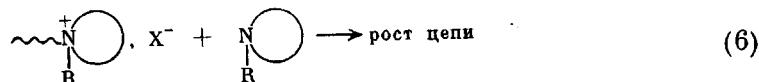
Рис. 2. Зависимость степени полимеризации конидина от степени превращения в присутствии $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л катализаторов:

1 — N-этилконидинийхлорид, 2—4 — N-этилконидинийиодид при 60 (1, 2), 30 (3) и 80° (4). Сплошная линия — теоретическая зависимость; $[M]_0 = 6$ моль/л

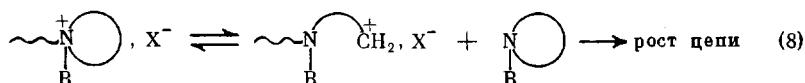
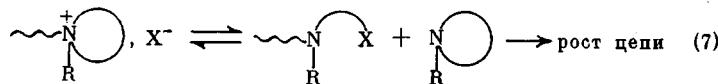
Рис. 3. Зависимость вязкостной молекулярной массы поликонидина от \sqrt{q} при 60° и $[C]_0 = 10^{-2} \cdot 5$ (1), 1 (2) и 0,1 моль/л (3), концентрация конидина 7 моль/л; A — комплекс конидина с BF_3 ; B — конидинийгидробромид

мономерами, чем R_4N^+ , аналогично механизму ингибирующего действия воды при полимеризации кислородсодержащих циклов, в котором предполагается превращение третичных оксониевых ионов R_3O^+ в малоактивные вторичные R_2OH .

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что рост цепи при полимеризации циклических аминов протекает путем нуклеофильной атаки мономером активного центра:



Механизм (6) позволяет объяснить все наблюдаемые кинетические закономерности; возможные в принципе и обсуждавшиеся ранее в литературе механизмы



по-видимому, не дают существенного вклада в общий рост цепи. Механизм

(7) противоречит экспериментальным кинетическим закономерностям, поскольку при малой концентрации катализатора, соответствующей полной диссоциации активных центров на свободные ионы, должен был бы наблюдаться второй порядок по концентрации катализатора. Хотя механизм (8) не противоречит кинетическим данным, однако, так же как и в случае ТГФ, образование карбониевых ионов должно быть чрезвычайно

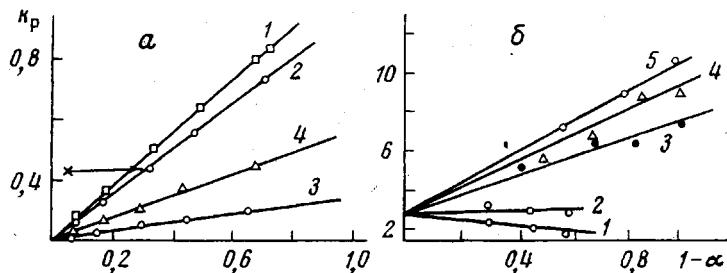
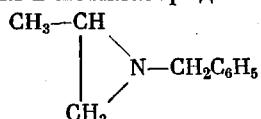


Рис. 4. Зависимость k_p от $(1-\alpha)$:

а — конидинийэтилгалогенидов (1, 3, 4) и конидинийшерхлората (2): 1 — перхлорат; 2 — иодид; 3 — хлорид; 4 — бромид; \times — добавлена соль CsI (10^{-2} моль/л); стрелкой указана соответствующая этой концентрации α ; концентрация мономера 6 моль/л; 60°; б — азабицикло-(3, 1, 0)-гексана от $(1-\alpha)$ четвертичных солей конидина: 1 — N-этилконидинийхлорид, 2 — то же с иодидом, 3 — комплекс BF_3 — конидин, 4 — конидинийшерхлорат, 5 — метилконидин — метилсульфат; $[M]=6$ моль/л, 40°

невыгодно с термодинамической точки зрения. Кроме того, полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью, количественным выходом и описывается уравнением реакции первого порядка по ходу, даже в том случае, если в качестве катализатора использовать N-этилконидинийгидрат, представляющий собой сильное органическое основание, сравнимое по силе с органическими щелочами.

Кондуктометрические исследования аммонийных солей и полимерных систем, опыты с добавками нейтральных солей и изучение влияния противоиона позволили утверждать [36], что активными центрами при полимеризации азотсодержащих циклов являются свободные ионы и ионные пары. Для различных катализаторов наблюдается линейная связь между эффективной константой скорости роста и степенью диссоциации α активных центров (рис. 4). Это первое свидетельство того, что активными центрами являются ионы и ионные пары. Зависимости константы скорости роста от степени диссоциации соли сходятся при $\alpha \rightarrow 1$ в одну точку, т. е. скорость полимеризации не зависит от природы противоиона для всех рассмотренных катализаторов при полной диссоциации ионных пар (полимеризация на свободных ионах). Это является вторым существенным подтверждением участия ионов и ионных пар в процессе роста. Третьим решающим аргументом в пользу ионов и ионных пар в процессе роста цепи является изменение скорости полимеризации под действием нейтральных солей, которые подавляют диссоциацию ионных пар, смещающая равновесие ионы — ионные пары в сторону последних (рис. 4, б). Приведенные данные показывают, что при полимеризации изученных циклических аминов свободные ионы менее активны, чем ионные пары, причем, чем больше размер противоположного катиона, тем выше константа скорости (рис. 4, б). Аналогичным образом влияет размер самого катиона: отношение констант роста на ионной паре и свободном ионе больше для четырехчленного цикла, чем для трехчленного при одном и том же противоионе (рис. 4, а, б). Вывод об одинаковой активности свободных ионов и ионных пар сделан для полимеризации 1-бензил-2-метилазерида



под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ на основании отсутствия влияния добавок $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ на скорость реакции [39].

В полном соответствии с повышенной реакционной способностью ионных пар, в случае конидина уменьшение диэлектрической постоянной среды приводит к увеличению скорости полимеризации циклических аминов, так как при этом увеличивается доля ионных пар (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости роста при полимеризации конидина
в различных средах
(Катализатор — N-этилконидинийиодид, концентрация
мономера 6 моль/л)

$[\text{C}]_0 \cdot 10^2$, моль/л	k_p , л/моль·мин (60°)	
	метанол	диоксан — метанол (2 : 1)
10	0,60	0,72
6	0,51	0,59
0,5	0,35	0,48

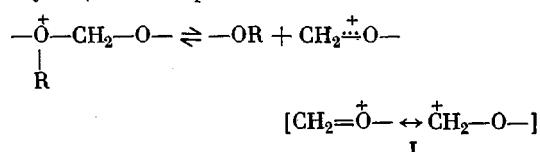
Таким образом, существенно меньшее, чем при анионной полимеризации виниловых мономеров, различие реакционных способностей ионов и ионных пар является общим для катионной полимеризации гетероциклов. По-видимому, несколько причин объясняют это различие. Сильная сольватация катионов гетероциклическими мономерами, с одной стороны, должна снижать реакционную способность свободных ионов, а с другой — приводить к преимущественному образованию сольватно-разделенных ионных пар, в которых непосредственное окружение катиона напоминает сольватную оболочку свободного катиона. Эти факторы должны сближать k_+ и k_{\pm} . Кроме того, вообще роль электростатических взаимодействий при полимеризации гетероциклов должна быть меньше, чем для виниловых мономеров, так как мономер атакует в активном центре α -углеродный атом, несущий лишь часть общего положительного заряда.

Весьма специфичной и несводимой к рассмотренным выше механизмам является полимеризация циклических ацеталей.

Несмотря на то, что ацетальная группировка $-\text{O}-\text{CR}_2-\text{O}-$, как и простая эфирная, содержит связь $\text{O}-\text{C}$, поведение этих классов веществ существенно отличается.

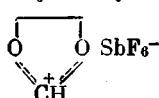
Большинство реакций, в которых могут участвовать ацетали, совпадают с реакциями простых эфиров, однако реакционная способность ацеталей настолько выше, что это различие приобретает качественный характер. Например, ацетали легко гидролизуются в присутствии небольших количеств кислых веществ уже при комнатной температуре [40—43], в то время как простые эфиры при этих условиях практически полностью устойчивы.

Как следствие разной реакционной способности ацеталей и эфиров раскрытие ацетального цикла при полимеризации протекает исключительно по ацетальной связи, соседние простые эфирные связи всегда остаются не затронутыми [44—46]. Причина повышенной реакционной способности ацеталей заключается в облегчении разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ за счет резонансной стабилизации образующегося карбоксониевого иона I



В свете сказанного циклические ацетали в полимеризации должны были бы выступать намного активнее, чем ТГФ. Однако в действительности ацетали ведут себя сложнее. В то время как полимеризация ТГФ, инициируемая триэтилоксониевыми солями $\text{Et}_3\text{O}^+\text{MeHal}_n^-$ или другими солями с противоионами — SbCl_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- и др. (или же катализитическими системами, образующими активные центры с подобными противоионами в ходе реакции), протекает с весьма близкими друг к другу константами скоростей (см. выше; при $20^\circ \text{ k}_p \approx 10^{-2}$ л/моль·сек), соответствующие величины при полимеризации циклических ацеталей сильно различаются. В табл. 2 в качестве примера приведены значения

Таблица 2
Константы скорости полимеризации ДО

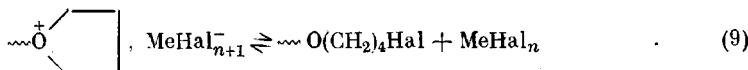
Катализатор	Растворитель	T, °C	k , л/моль·сек	Ссылка
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	CH_3Cl	20	$1.2 \cdot 10^{-1}$	[57]
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	CH_2Cl_2	20	$4 \cdot 10^{-2}$	[58]
			$4.3 \cdot 10^{-2}$	*
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	CH_2Cl_2	25	$3.2 \cdot 10^{-2}$	[59]
	CH_2Cl_2	20	$3.6 \cdot 10^{-2}$	[60]
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$	CH_2Cl_2	25	40	[61]
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$	CH_2Cl_2	25	$2 \cdot 10^{-1}$	[62]
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$	CH_2Cl_2	20	4,0	[63]
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$	CH_2Cl_2	25	230	[64]
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$	CH_2Cl_2	20	300	[62]
	CH_2Cl_2	25	230	[64]
	CH_2Cl_2	10	20	[64]
SnCl_4	Бензол	20	10^{-2}	*
BF_3OEt_2	CH_2Cl_2	20	$7 \cdot 10^{-2}$	[63]
HClO_4	CH_2Cl_2	20	80	[65]
SbCl_5	CH_2Cl_2	20	10^{-1}	[58, 66]

* Настоящая работа.

констант скоростей полимеризации пятичленного циклического ацеталая, 1,3-диоксолана (ДО), напряженность цикла которого близка к напряженности цикла ТГФ ($\Delta H_{\text{до}} \approx \Delta H_{\text{TGF}} \approx 5$ ккал/моль для перехода жидкость — жидкость [47, 48]). Как видно из табл. 2, в зависимости от строения противоиона константа скорости полимеризации ДО может изменяться на четыре порядка, причем эффективность триэтилоксониевых солей с такими противоионами, как BF_6^- и SbCl_6^- , в полимеризации ДО и ТГФ практически одинакова. Подобная картина является общей для всех циклических ацеталей, а также реакций между линейными ацетальными молекулами [49, 51]. Таким образом, реакционная способность ацеталей в реакциях типа полимеризации не всегда выше, чем у простых эфиров и в отличие от последних очень сильно зависит от природы противоиона.

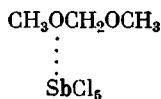
При естественном предположении о том, что структура активного центра не зависит от типа инициирующей частицы, можно выделить три принципиально различные возможные причины необычного поведения ацеталей. Во-первых, это влияние природы противоиона на соотношение между ионами и ионными парами. Для реализации такого влияния необходимо, чтобы степень диссоциации сильно зависела от типа противоиона, а реакционная способность ионов и ионных пар была существенно различной. Однако действительные константы диссоциации солей с различными противоионами из приведенного ряда отличаются не более, чем в 1,5 раза

[52–56]. Кроме того, как было рассмотрено выше, реакционные способности ионов и ионных пар в катионной полимеризации гетероциклов также различаются далеко не столь существенно. Поэтому следует отбросить это объяснение. Во-вторых, возможно влияние противоиона на реакционную способность активных центров, находящихся в виде ионных пар. Однако эта причина также является маловероятной, ввиду того, что подобное влияние отсутствует или незначительно при полимеризации ТГФ и циклических аминов (см. выше). Не зависят от противоиона и константы скоростей качественно отличной от полимеризации реакции гидридного переноса от ДО к тритиевым солям (в CH_2Cl_2) [56]. Третья причина – влияние природы противоиона на общую концентрацию активных центров. Известно, что при полимеризации ТГФ протекают реакции гибели активных центров с образованием нейтральных продуктов [23]

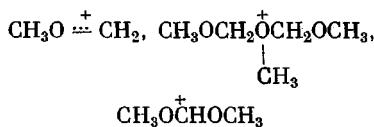


Эти реакции обратимы, но в условиях полимеризации равновесие практически полностью сдвинуто вправо. В случае ТГФ эти реакции достаточно медленны [24], однако можно предположить, что в случае ацеталей, вследствие их более высокой реакционной способности данные реакции протекают гораздо интенсивнее, что должно существенно уменьшать концентрацию ионных активных центров в тем большей степени, чем меньше устойчивость противоиона. Дополнительное уменьшение концентрации активных центров может быть вызвано медленным инициированием.

Предположение о малой концентрации активных центров подтверждается экспериментально [50, 60, 61, 66, 67–69]. Так, при исследовании методом ЯМР взаимодействия метилала, который является аналогом циклических ацеталей, с типичным катализатором полимеризации, кислотой Льюиса SbCl_5 , оказывается [68], что спектры содержат только линии, отвечающие свободному метилалю и метилалю, связанному в комплекс



Других линий, которые можно было бы отнести к карбониевым или оксониевым частицам,



в спектрах не содержится. Линии ионных активных центров и линии комплексов не могут быть усреднены, так как это означало бы, что разрыв ацетальных связей происходит с ЯМР-ными скоростями даже при существенно отрицательных температурах (время «жизни» ацетальной связи должно быть порядка 10^{-1} – 10^{-2} сек.), в то время как известно, что этот разрыв в реакции метилала даже с более активным ацеталем (этапалем) происходит гораздо медленнее при комнатных температурах [49, 50]. Не наблюдается сигналов ЯМР, которые можно было бы отнести к ионным активным центрам, и в других изученных системах: метилаль $+\text{SnCl}_4$ и α -хлорметиловый эфир $+\text{SbCl}_5$ [68]; $\text{DO}+\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ и метилаль $+\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [69], $\text{DO}+\text{Et}_3\text{O}^+\text{PF}_6^-$ [70]. Таким образом, в изученных системах катализатор находится в основном в нейтральной форме, а концентрация ионных активных центров ниже предела чувствительности ЯМР. Присутствие ионных частиц в ацетальных системах удалось зареги-стрировать методом ЯМР лишь при концентрациях катализаторов, на по-

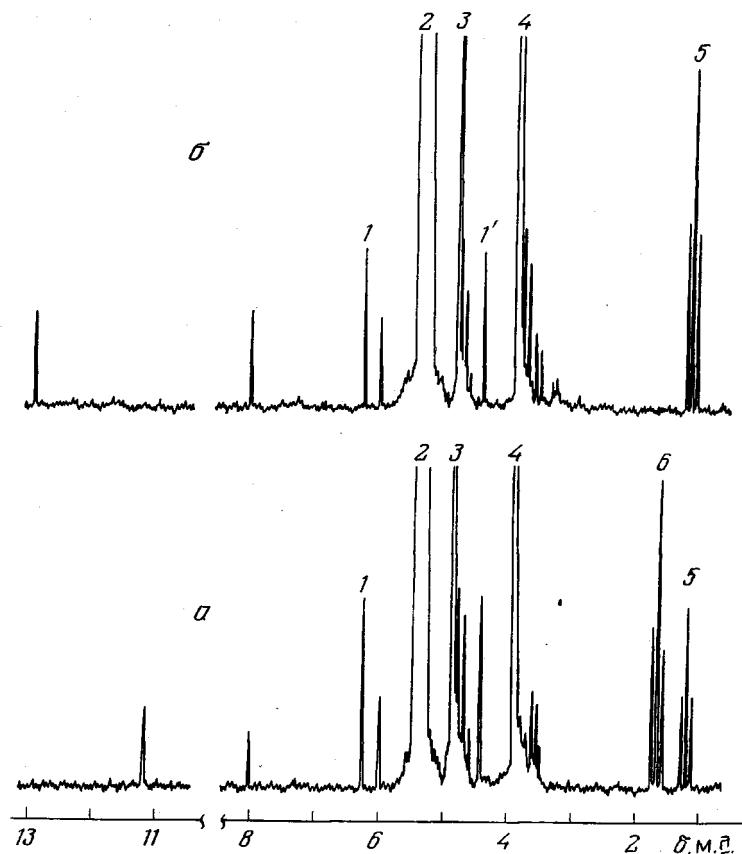
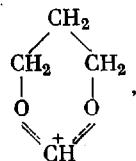


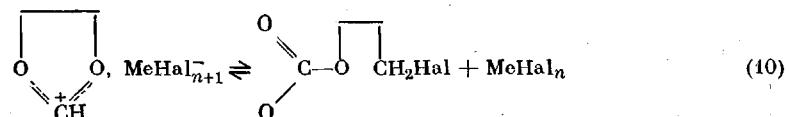
Рис. 5. Спектры ЯМР смеси $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ (0,1 моль/л) и ДО (1 моль/л) в CH_2Cl_2 при 25° через 2 часа (а) и 1 сутки после смешения (б):
1, 1' — Cl^+ ; 2 — CH_2Cl_2 ; 3 — OCH_2O ; 4 — CH_2CH_2 ; 5 — $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$; 6 — $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{O}^+$

рядки превышающих катализитические количества, в системах 1,3-диоксан + $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (в дихлорэтане) [71] и ДО + $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ (в CH_2Cl_2) (рис. 5).

В обеих системах присутствуют сигналы при $\delta = 11$ –13 м.д. В работе [71] показано, что при удалении из системы диэтилового эфира, образующегося при разложении исходной соли, сигнал «кислых» протонов смещается в более сильное поле и занимает положение, близкое к расположению групп $-\text{CH}^+$ в молекулах

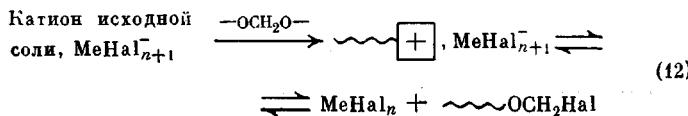
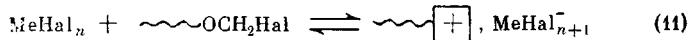


которые не являются активными центрами. Стабилизация этих частиц при высоких концентрациях катализатора, по-видимому, связана со смещением влево равновесия



Рабочая концентрация активных центров при полимеризации ацеталей устанавливается в результате конкуренции между их образованием из

кислоты Льюиса или из исходной соли и их гибелью (реакции (11) и (12) соответственно)



Реакция (11) не исчерпывает всех возможностей равновесного образования ацетальных активных центров. При взаимодействии кислоты Льюиса MeHal_n с ацетальной связью образуются активные центры с противоионом $[\text{MeHal}_n\text{OCH}_2^-]$. Их распад должен приводить к образованию наряду с исходными веществами также замещенной кислоты Льюиса $\text{MeHal}_{n-1}\text{OCH}_2-$ и $-\text{OCH}_2\text{Hal}$. В общем случае возможен набор

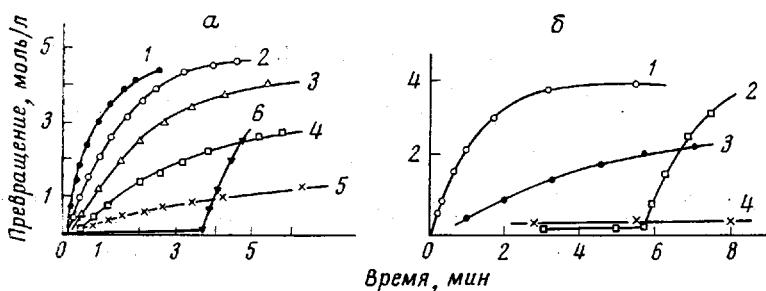


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ДО при 20° в CH_2Cl_2 под действием:

a — $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в присутствии добавок $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ при $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-] \cdot 10^3$, моль/л = 1,5 (1, 2, 4, 6) и 0,5 (3, 5); $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}] \cdot 10^2$, моль/л = 24 (1), 6,7 (2), 2,7 (4), 1,3 (5) и 27 (6) (введен по ходу реакции); $[\text{DO}]_0 = 6,4$ моль/л; б — SbCl_5 , $(3 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}] \cdot 10^2 = 21,9$ (1), 8, 7 (введен по ходу реакции) (2), 2,75 (3) и 0 моль/л (4).

$\text{MeHal}_{n-m}(\text{OCH}_2-)_m$ и $[\text{MeHal}_{n-m+1}(\text{OCH}_2-)_m]^-$. Спектральное подтверждение образования подобных веществ при инициировании полимеризации ДО катализаторами $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и SbCl_5 содержится в работе [66].

С обратным характером образования активных центров согласуется наблюдаемая методом ЯМР устойчивость систем кислота Льюиса + ацеталь во времени [68], а также общее для полимеризации ацеталей сохранение каталитической активности изолированных систем в течение практически неограниченного времени.

Существенным подтверждением наличия равновесия (11) является сокаталитический эффект, обнаруженный [60, 67] при введении в систему нейтральных и неактивных отдельно от катализатора веществ, способных смешать равновесие (11) в сторону образования активных центров. Этот эффект был обнаружен на различных реакциях разрыва ацетальных связей при добавлении к катализаторам SbCl_5 , SnCl_4 и различным солям с противоионом SbCl_6^- — неактивных в отсутствие катализатора α -хлорметилового эфира $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ и HCl .

На рис. 6 приведены типичные кинетические кривые полимеризации ДО в хлористом метилене при 20° на катализаторе $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$, полученные в присутствии добавок α -хлорметилового эфира [60]. Сокаталитическое действие α -хлорметилового эфира возрастает с увеличением его содержания в системе. Введение α -хлорметилового эфира по ходу процесса также приводит к увеличению скорости. Сокаталитический эффект при полимеризации ДО под действием SbCl_5 показан на рис. 6, б [60]. Ускоряющее действие α -хлорметилового эфира отсутствует в случае $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$,

Таблица 3

Сокаталитическое действие $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ и HCl в реакциях разрыва ацетальных связей

Опыт №	Система	c, моль/л	Катализатор	$c \cdot 10^3$, моль/л	Добавка	c, моль/л	$w_{\max} \cdot 10^4$, моль/л·сек	
							без добавки	с добавкой
1	ДО в CH_2Cl_2	6	SbCl_5	3	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0,2	0,4	75
2	То же	6	»	5	HCl	**	<0,7	>2
3	»	6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	1,5	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0,24	0,27	100
4	»	6	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$	1,3	»	0,29	0,8	30
5	Метилаль + + этилаль в CH_2Cl_2	0,7:0,7	SbCl_5	1,9	HCl	**	0,083	0,46
6	То же	1,4:1,4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	0,8	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0,55	0,27	8,3
7	Метилаль + + этилаль в бензоле	0,6:0,6	SnCl_4	3	»	0,55	0,8	>20
8	Триоксан в бензоле	1	$\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$	2	»	0,5	1	2
9	Триоксан + + метилаль в бензоле	1:5	SnCl_4	52	»	0,11	0,03	0,27

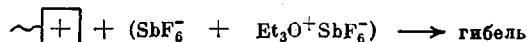
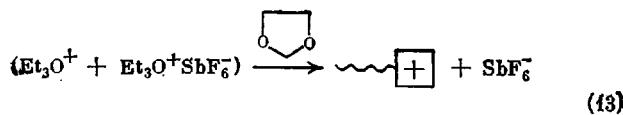
* Опыты проводили при 20°, опыт 4 — при 25°; опыты 2—5, 7 — дозировка веществ в сухом аргоне, хроматографический метод; опыты 1, 6, 8, 9 — дозировка веществ в вакууме, дилатометрический метод.

** CH_2Cl_2 насыщали сухим HCl .

что связано, по-видимому, с недостаточной стабильностью несимметричного аниона BF_3Cl^- (кислоты $\text{BF}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=0, 1, 2$) гораздо менее активны в полимеризации, чем BF_3). Механизм (12) предполагает переход атомов хлора исходного α -хлорметилового эфира в концевые группы полимера, что должно приводить к снижению молекулярной массы последнего. Такое снижение действительно наблюдается экспериментально [60]. Сокаталитическое действие α -хлорметилового эфира при полимеризации ДО под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и SbCl_5 изучено также в работе [66].

Другие системы, для которых также был установлен сокаталитиз, приведены в табл. 3 [67].

Переход от равновесного механизма инициирования (11) к стационарному (прямые реакции механизма (12)) наблюдается при использовании в качестве катализаторов триэтилоксониевых солей с разными противоионами. Как установлено в работе [72], соль $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ разлагается на ранних стадиях полимеризации ДО и, следовательно, активные центры процесса образуются по равновесному механизму (типа (11)). В случае $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ исходная соль разлагается в течение всего процесса [69], однако вклады равновесного и стационарного механизмов трудно оценить. Стационарный механизм установления концентрации активных центров реализуется при полимеризации ДО под действием соли $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ [61]. Об этом свидетельствует тот факт, что время «жизни» соли намного больше, чем время полимеризации, а скорость в широком интервале концентраций не зависит от катализатора (рис. 7). Таким образом, осуществляется механизм



По аналогичному механизму, вероятнее всего, работает также соль $\text{Et}_3\text{O}^+\text{PF}_6^-$, для которой в работе [70] методом ЯМР установлено такое же соотношение между временами разложения соли и процесса полимеризации, что и для $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$.

Специфическое поведение активных центров при полимеризации циклических ацеталей имеет ряд следствий. Поскольку процессы дезактивации являются обратимыми, они не приводят к потере активности катализической системы. Так, предварительное длительное выдерживание SbCl_5 с ДО лишь незначительно снижает активность катализатора в последующем использовании этого раствора для инициирования полимеризации ДО (рис. 8). В системах ДО+ $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [73] и метилаль+этилаль+ $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$

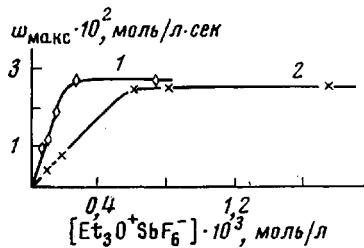


Рис. 7

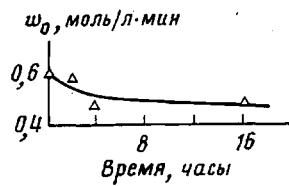


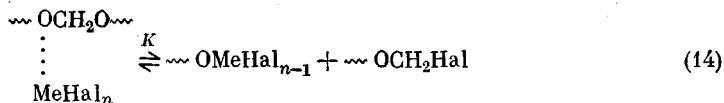
Рис. 8

Рис. 7. Зависимость максимальной скорости полимеризации ДО в CH_2Cl_2 при 25° от концентрации $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$; $[\text{ДО}]_0 = 4$ моль/л; 1 — без добавки; 2 — $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 8. Изменение эффективности SbCl_5 в зависимости от времени выдерживания SbCl_5 в растворе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{ДО}$ (1 моль/л) при 20° ; w_0 — скорость полимеризации ДО (6 моль/л) при использовании в качестве катализатора указанного раствора

или BF_3OEt_2 [69, 74] активность катализатора также сохраняется в течение времени, во всяком случае, намного превышающего время соответствующих реакций. В то же время, рассчитанная исходя из значений молекулярной массы концентрация полимерных цепей обычно одного порядка с концентрацией катализатора, т. е. намного больше концентрации активных центров. Это означает, что в случае ацеталей мы имеем дело с тем типом «живой» полимеризации, когда лишь малая часть молекул растет в каждый момент времени, но в результате последовательных актов активации и дезактивации и межцепного обмена все молекулы растут в течение всего процесса.

Если при обычной «живой» полимеризации концентрация полимерных цепей в отсутствие передатчиков цепи совпадает с концентрацией активных центров, то в случае ацеталей эта величина определяется константой равновесия



и константами аналогичных равновесий с замещенными кислотами Льюиса (вхождение катализатора в полимерную цепь показано, например, при инициировании полимеризации ДО эфиратом фтористого бора [75]), а также передачей цепи на примеси (в основном на воду; эта реакция также обратима). Такая картина объясняет наблюдаемый в ряде случаев линейный рост молекулярной массы полиацеталей в зависимости от степени превращения. Так, даже при тщательной очистке ДО число цепей при полимеризации этого мономера под действием BF_3OEt_2 постоянно вплоть до глубоких стадий реакций [76]. При этом отношение концентраций полимерных молекул и катализатора изменяется при варьировании темпе-

ратуры и типа катализатора (более чем на порядок при переходе от BF_3OEt_2 к $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ [77]). Из равновесия (19) следует, что $K=n^2/([C]_0 - n)$, т. е. в соответствии с экспериментом, концентрация цепей n не зависит от степени превращения, но зависит от температуры и типа катализатора вследствие зависимости от этих факторов K .

Присущий ацетальным системам распад противоионов позволяет понять причины необычного характера процесса совместной полимеризации ДО с ТГФ. В качестве катализатора указанного процесса использовали $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ [78, 79], $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [80] и $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ (рис. 9, 10).

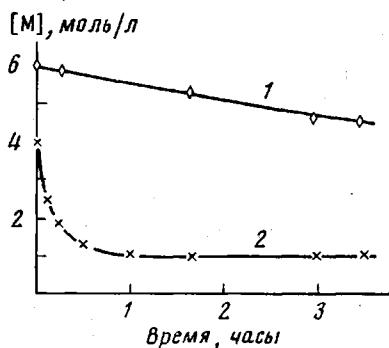


Рис. 9

Рис. 9. Кинетика совместной полимеризации ТГФ (1) и ДО (2) в CH_2Cl_2 при 20° ; $[\text{ДО}]_0=4$; $[\text{TГФ}]_0=6$; $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-]_0=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 10. Поведение ТГФ (1) и ДО (2) в CH_2Cl_2 ; $[\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-]_0=7 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ДО}]_0=[\text{TГФ}]_0=4$ моль/л:

I — полимеризация при 20° в течение 65 час. (t_1); II — деполимеризация при 53° в течение 2 час. (t_2); III — полимеризация при 20°

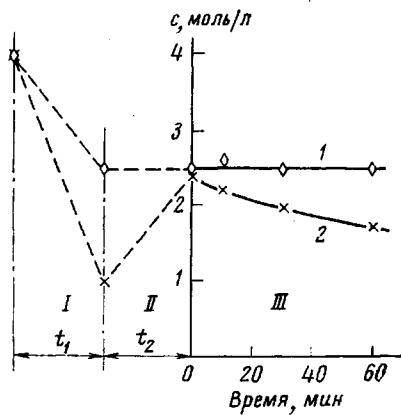


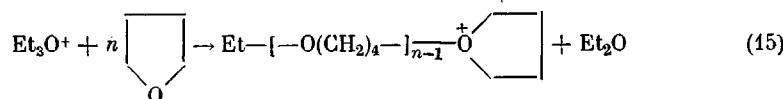
Рис. 10

Характерными для совместной полимеризации ТГФ и ДО являются следующие факты. В начале процесса ТГФ полимеризуется со скоростями, близкими к скоростям гомополимеризации, но в ходе процесса происходит существенное снижение активности каталитических систем по отношению к ТГФ. В то же время, характер поведения ДО как в отношении наличия периода индукции, так и в отношении порядка вспышки констант скорости роста соответствует поведению этого мономера при гомополимеризации.

Падение активности каталитической системы по отношению к ТГФ наблюдается даже в случае SbF_6^- — наиболее стабильного из исследованных противоионов. Если после завершения реакции, когда концентрации непрореагировавших мономеров достигли своих равновесных значений, поднять температуру с целью повышения предельной концентрации мономеров и деполимеризации полимерных молекул, то при этом изменяется лишь концентрация ДО, а концентрация ТГФ остается неизменной (рис. 10). Последующее восстановление (понижение) температуры приводит к возвращению концентрации ДО со скоростью, близкой к соответствующей скорости полимеризации на начальном участке. Тот факт, что деполимеризация с образованием одного из мономеров не сопровождается деполимеризацией с образованием второго, свидетельствует о том, что в системе образуется не сополимер, а смесь двух гомополимеров или сополимеров, каждый из которых существенно обогащен одним из мономеров. Этот вывод сделан ранее в работах [78—80].

Без привлечения данных о нестабильности противоиона понятно [78—80] поведение ТГФ в начале реакции. В результате достаточно быст-

рого переалкилирования на ранних стадиях процесса исходная оксониевая соль практически полностью, как при гомополимеризации, переходит в активные центры ПТГФ



В то время как полимеризация ТГФ на этих центрах протекает с обычной скоростью, атака слабого нуклеофильного агента – ДО на α -углеродный атом цикла является гораздо менее эффективной в отношении раскрытия последнего. Понятно, что на активных центрах ТГФ происходит образование полимера, существенно обогащенного собственным мономером.

В то же время, разный характер полимеризации ДО, зависящий от природы противоиона, и факт потери активности системы по отношению к ТГФ находят естественное объяснение лишь как следствие рассмотренного поведения активных центров в ацетальных средах. Образующиеся в результате взаимодействия исходной соли с ТГФ циклические оксониевые ионы сходны по своим химическим свойствам с катализатором, поэтому поведение ДО при совместной полимеризации с ТГФ близко к поведению этого мономера при гомополимеризации. Потеря активности по отношению к ТГФ объясняется тем, что в ходе процесса большая часть ионных частиц переходит в неионные формы, и остающаяся в конце процесса концентрация ионных активных центров намного ниже исходной концентрации катализатора. По отношению к этой небольшой концентрации активных центров оба мономера ведут себя «нормальным» образом – относящийся к более реакционноспособному классу ацеталей ДО полимеризуется с характерной для него скоростью, а представитель гораздо менее реакционноспособного класса простых эфиров – ТГФ – практически не полимеризуется. Понятно, что на этой стадии образование сополимера также невозможно.

Существенные результаты, касающиеся выяснения особенностей полимеризации циклических ацеталей на стадии иницирования, содержатся в работах [55, 62, 64, 72, 75], однако их обсуждение выходит за рамки статьи.

Таким образом, в настоящее время выяснен ряд существенных закономерностей механизмов катионной полимеризации кислород-, азот- и серосодержащих гетероциклов. Полимеризация ТГФ, азот- и серосодержащих циклов протекает с участием ониевых активных центров; имеющиеся данные позволяют считать, что рост цепи происходит в результате бимолекулярной реакции, суть которой в атаке гетероатомом мономера α -углеродного атома цикла в активном центре. Указанные системы характеризуются достаточной устойчивостью активных центров, так что во многих случаях наблюдаются закономерности, характерные для «живых» полимеров. Установлено, что реакционная способность свободных ионов и ионных пар при полимеризации этих мономеров различается намного меньше, чем при анионной полимеризации виниловых мономеров. К особому типу относится механизм полимеризации циклических ацеталей. Характерным для полимеризации мономеров этого класса является быстрый распад противоионов и малая концентрация активных центров, которая в зависимости от типа катализатора устанавливается по равновесному или стационарному механизму. В отличие от обычных «живых» полимеров при полимеризации ацеталей в каждый момент времени растет лишь малая часть от общего количества полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, *Advances Polymer Sci.*, 4, 528, 1967.
2. Б. А. Розенберг, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1971.
3. Y. Yamashita, S. Kozawa, K. Chiba, M. Okada, *Makromolek. Chem.*, 135, 75, 1970.
4. M. P. Dreyfuss, J. C. Westfahl, P. Dreyfuss, *Macromolecules*, 1, 437, 1968.
5. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, A3, 3261, 1965.
6. W. M. Pasika, J. W. Wynn, *J. Polymer Sci.*, 7, A-1, 1489, 1968.
7. K. Matyjaszewski, St. Penczek, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 12, 1905, 1974.
8. S. Kobayashi, T. Nakagawa, H. Danda, T. Saegusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 2706, 1974.
9. F. Andruzzini, A. Pescia, G. Ceccarelli, *Makromolek. Chem.*, 176, 977, 1975.
10. T. Saegusa, S. Matsumoto, *Macromolecules*, 1, 442, 1968.
11. T. Saegusa, S. Matsumoto, *J. Polymer. Sci.*, 6, A-1, 459, 1559, 1968.
12. T. Saegusa, J. Hashimoto, S. Matsumoto, *Macromolecules*, 4, 1, 1971.
13. S. Kobayashi, T. Saegusa, Y. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3220, 1973.
14. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.
15. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 1253, 1976.
16. J. M. Sangster, D. J. Worsfold, *Macromolecules*, 5, 229, 1972.
17. P. Bourdauducq, D. J. Worsfold, *Macromolecules*, 8, 562, 1975.
18. K. M. Sangster, D. J. Worsfold, *J. Macromolec. Sci.*, A7, 1415, 1973.
19. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
20. S. Kobayashi, K. Morikawa, T. Saegusa, *Macromolecules*, 8, 386, 1975.
21. K. Matyjaszewski, P. Kubisa, St. Penczek, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 12, 1333, 1974.
22. S. Smith, J. Hubin, *J. Macromolec. Sci.*, A7, 1399, 1973.
23. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morshel, *Angew. Chemie*, 72, 927, 1960.
24. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, in *Addition and Condensation Polymerization Processes*, Washington, 1969, p. 335.
25. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. Н. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
26. S. G. Entelis, G. V. Korovina, *Makromolek. Chem.*, 175, 1253, 1974.
27. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 989, 1969.
28. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
29. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
30. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 1253, 1976.
31. E. J. Goethals, *Polymer Preprints*, 13, 51, 1972.
32. E. J. Goethals, W. Drijvers, *Makromolek. Chem.*, 136, 73, 1970.
33. W. Drijvers, E. J. Goethals, *Makromolek. Chem.*, 148, 311, 1971.
34. E. J. Goethals, W. Drijvers, *Makromolek. Chem.*, 165, 329, 1973.
35. E. J. Goethals, *Makromolek. Chem.*, 175, 1309, 1974.
36. Е. Ф. Разводовский, А. А. Берлин, А. В. Некрасов, Л. М. Пущаева, Н. Г. Пучко-ва, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 2219, 1973.
37. И. С. Морозова, Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, М. А. Маркевич, А. А. Берлин, С. П. Петросян, В. А. Афанасьев, В. С. Богданов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 209, 153, 1973.
38. E. H. Schacht, E. J. Goethals, *Makromolek. Chem.*, 167, 155, 1973.
39. P. Bruggeman, E. J. Goethals, Ist International Symposium on Polymerization of Heterocycles, Warsaw — Jablonna, 1975, p. 111.
40. M. M. Kreevoy, R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 3146, 1955.
41. E. H. Cordes, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, Ed. by A. Streitwieser, R. W. Taft, v. 4, N. Y., 1967, p. 1.
42. J. M. O'Gorman, H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5489, 1950.
43. C. A. McKenzie, J. H. Stocker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 3148, 1955.
44. P. Salomaa, A. Kamaanpera, *Acta chem. scand.*, 15, 871, 1961.
45. S. Cooper, M. G. Frazer, W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5545.
46. M. Okada, J. Jamashita, J. Oshira, *Makromolek. Chem.*, 80, 196, 1964.
47. P. H. Plesch, P. H. Westermann, *J. Polymer Sci.*, C16, 3837, 1968.
48. R. Binet, J. Leonard, *Polymer*, 14, 355, 1973.
49. Б. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 186, 625, 1969.
50. Б. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 194, 1368, 1970.
51. Б. В. Иванов, О. А. Плечова, Р. Д. Сабирова, Л. В. Компаниец, В. М. Новогорцев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 1435, 1973.
52. D. C. Pepper, IUPAC Macromolecular Symposium, Helsinki, 1972, p. 30.

53. W. J. Lee, F. E. Trelar, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2458, 1969.
54. N. Kaljaglow, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2233, 1968.
55. Э. Ф. Олейник, О. А. Плечова, В. Н. Новогорцев, В. П. Волков, Е. Ф. Разводовский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **199**, 268, 1971.
56. St. Penczek, R. Kubisa, *Makromolek. Chem.*, **165**, 421, 1973.
57. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 1375, 1971.
58. З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, Докл. АН СССР, **223**, 647, 1975.
59. Y. Yamashita, *Makromolek. Chem.*, **135**, 75, 1970.
60. В. В. Иванов, Г. М. Тарасова, О. А. Плечова, Л. В. Компаниец, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **A16**, 243, 1974.
61. Т. И. Прокофьева, В. В. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 556.
62. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Т. И. Прокофьева, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **A15**, 14, 1973.
63. Б. А. Комаров, Кандидатская диссертация, Москва, ФИХФ АН СССР, 1973.
64. St. Penczek, *Makromolek. Chem.*, **175**, 1217, 1974.
65. K. Boehlke, H. Frank, V. Jaacks, IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, p. 299.
66. Z. N. Nysenko, E. L. Berman, E. B. Ludvig, V. A. Ponomarenko, *J. Makromolec. Sci.*, **A10**, 287, 1976.
67. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Г. М. Тарасова, И. С. Морозова, О. А. Плечова, В. П. Волков, Ю. Н. Смирнов, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **B14**, 743, 1972.
68. И. С. Морозова, Н. С. Веденяпина, Г. М. Тарасова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 57.
69. И. С. Морозова, В. В. Иванов, М. А. Маркевич, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **215**, 641, 1974.
70. P. E. Black, D. J. Worsfold, *J. Macromolec. Sci. Chem.*, **A9**, 1523, 1975.
71. Y. Yokoyama, M. Okada, H. Sumimoto, *Makromolek. Chem.*, **176**, 795, 1975.
72. З. Н. Нысенко, Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, А. П. Климов, В. А. Пономаренко, Г. В. Исагулянц, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 1896, 1976.
73. F. R. Jones, P. H. Plesch, *Chem. Commun.*, 1969, 1230.
74. Р. Д. Сабирова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
75. И. С. Морозова, Л. А. Харитонова, Б. Л. Рытов, М. А. Маркевич, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **212**, 146, 1973.
76. Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2586, 1967.
77. Л. А. Харитонова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
78. Е. Б. Людвиг, З. Н. Нысенко, А. К. Хомяков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **186**, 1351, 1969.
79. А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **190**, 872, 1970.
80. Y. Yamashita, S. Kozawa, K. Chiba, M. Okada, *Makromolek. Chem.*, **135**, 75, 1970.