

УДК 541.6 : 541.632

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

И. Н. Топчиева

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1788
II. Синтез и свойства оптически активных полимеров из оптически активных мономеров	1789
III. Синтез оптически активных полимеров из оптически недеятельных мономеров	1799
IV. Модификация оптически недеятельных полимеров низкомолекулярными оптически активными соединениями	1810
V. Получение оптически активных полимеров методами поликонденсации	1811
VI. Оптически активные полимеры как катализаторы	1812

I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в химии полимеров определилось новое направление, связанное с синтезом оптически активных полимерных веществ. Синтез этих полимеров и изучение их свойств представляет большой теоретический и практический интерес. С точки зрения теории асимметрический синтез полимеров представляет более высокий тип стереорегулирования по сравнению с синтезом обычных регулярных кристаллических полимеров. Он является дальнейшим шагом вперед в управлении процессами синтеза макромолекул. Синтез оптически активных полимеров обогатил химию полимеров еще одним параметром — удельным вращением полимеров, которое обусловлено наличием некомпенсированной асимметрии и является суммарным стереохимическим результатом реакции. Исследование изменений оптического вращения полимера в зависимости от условий полимеризации дает возможность установить связь между удельным вращением, структурной регулярностью и молекулярным весом полимера. Изучение оптической активности продуктов деградации оптически активных полимеров позволяет установить стереические отношения, существующие между мономером, каталитической системой и полимером.

С другой стороны, успешный синтез оптически активных полимеров в присутствии малых добавок асимметрического сокатализатора является первым приближением к моделированию процессов, происходящих в живой природе, когда в присутствии малых количеств высокоспецифических ферментов в результате ряда сложных последовательных превращений происходит образование белковых молекул.

Оптически активные полимеры и олигомеры, являясь высокоспецифическими по структуре веществами, могут иметь важное значение как элементы катализаторов высокой избирательности в полимеризационных и поликонденсационных процессах, а также использоваться в реакциях асимметрического синтеза малых молекул, играть роль модельных систем при изучении биокатализа и выступать в качестве адсорбентов для разделения рацемических смесей.

Оптически активные полимеры, полученные из оптически активных мономеров, обладают повышенными механическими свойствами и термо-

стойкостью по сравнению с полимерами, полученными из тех же рацемических мономеров, что представляет несомненный практический интерес.

В последние годы оптически активные полимеры все чаще привлекают внимание исследователей. Толчком к этому послужили, с одной стороны, исследования структурных особенностей белков и пукленновых кислот в растворах, с другой, — успехи стереоспецифической полимеризации. Если до 1956 г. по оптически активным полимерам было известно всего лишь 7 работ, то только в 1961 г. появилось уже около 30 публикаций, в том числе и ряд обзорных статей¹⁻⁴.

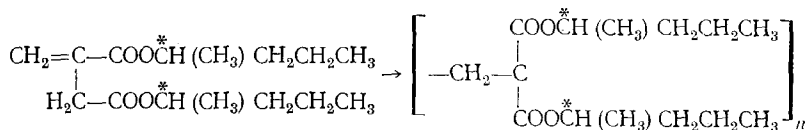
Существуют три принципиальных подхода к изучению оптически активных полимеров. Один из них связан с установлением закономерностей асимметрического синтеза макромолекул, второй касается изучения свойств оптически активных полимеров, и, наконец, третий относится к применению оптически активной метки для решения широкого круга вопросов полимеризационной химии: выяснения природы активных центров каталитических систем, конформации макромолекул в растворах, микротактичности цепей, кинетики полимеризации и т. д.

Мы попытались осветить в основном первый и последний из этих вопросов. Нам хотелось показать разнообразные возможности использования оптически активной метки, которая благодаря своей простоте и доступности, несомненно, войдет в арсенал методов полимерной химии.

II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ

Полимеризация мономеров, обладающих оптической активностью, не содержит в себе нового подхода по сравнению с обычной стереоспецифической полимеризацией, если не считать использования оптически активных мономеров. Образующийся полимер обладает оптической активностью только в том случае, если в ходе реакции не затрагиваются асимметрические центры молекул и, следовательно, не происходит рацемизации.

В 1896 г. Вальден⁵ осуществил полимеризацию оптически активного эфира итаконовой кислоты, в котором асимметрические атомы углерода находятся в эфирных группах:



Оптическое вращение полимера было того же порядка, что и у мономера.

1. Оптическая активность высокомолекулярных соединений

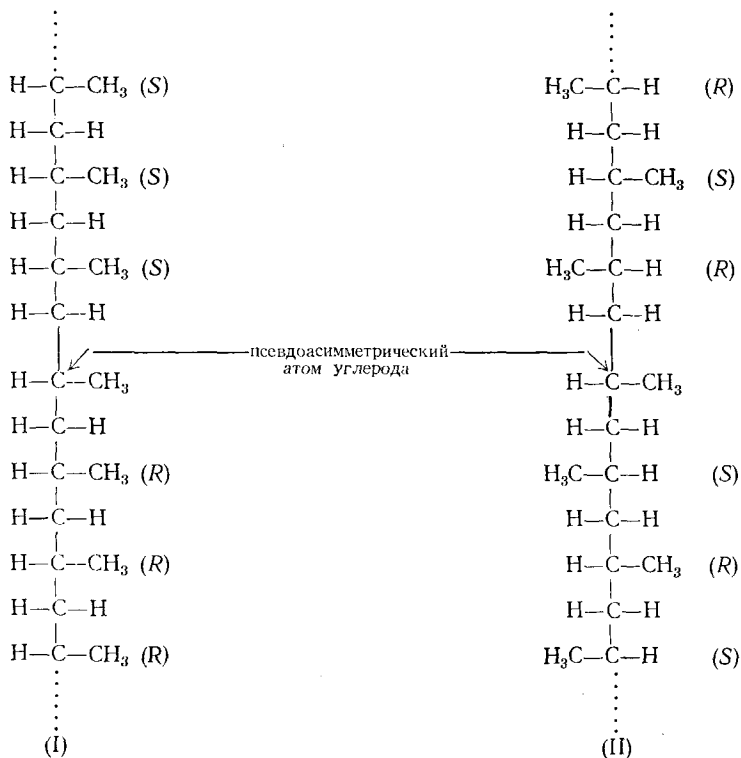
Оптическая активность полимеров обычно выражается величинами удельного вращения $[\alpha]$ и молекулярного вращения $[M]$, которые определяют по формулам:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}; [M] = [\alpha] \cdot \frac{M}{100}$$

где α — измеряемый угол оптического вращения (град.), l — толщина слоя (дм), c — концентрация растворенного вещества ($\text{г}/100 \text{ мл}$ раствора), M — молекулярный вес элементарного звена полимера.

Следует иметь в виду, что наблюдаемая оптическая активность является достаточно сложной суммой вкладов в нее от различных факторов. Основные факторы таковы: оптически активные боковые группы, первичная структура, обусловленная ковалентными связями в цепи, или конфигурация макромолекулы и вторичная структура, определяемая стерическими, невалентными взаимодействиями боковых групп или конформация цепи.

Рассматривая цепи стереорегулярных полимеров винилового типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, легко видеть, что благодаря стереохимическим особенностям асимметрического атома углерода, находящегося в главной цепи, первичные структуры как изо-, так и синдиотактических полимеров симметричны и не могут вносить вклада в оптическое вращение полимера. Действительно, цепь синдиотактического полимера (II), образованного регулярно чередующейся последовательностью *R*- и *S*-конфигурацией асимметрических атомов * внутренне компенсирована. В случае изотактической последовательности звеньев (I) асимметрия атомов углерода групп $-\text{CHR}-$ обусловлена различиями в длине связанных с ними сегментов полимерной цепи. Поскольку непосредственное окружение асимметрических атомов для каждой группы CHR (кроме ближайших к концам цепи) практически симметрично, такие полимеры имеют многочисленные плоскости симметрии и оказываются поэтому оптически недействительными.



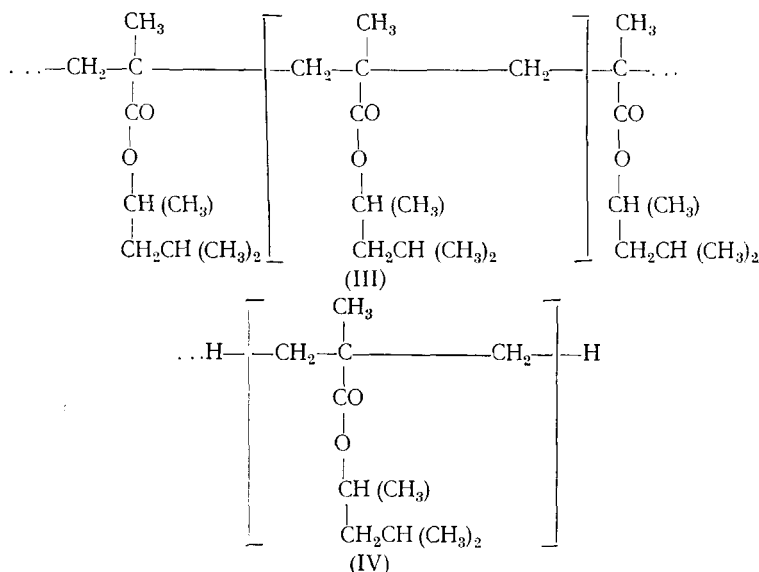
Атактический полимер, образованный статистически чередующимися *R*- и *S*-асимметрическими центрами, представляют собой случайную «мезо-форму», которая не может обладать оптической активностью.

* О номенклатуре смотри книгу: Э. Илиэл, «Стереохимия соединений углерода», «Мир», М., 1965.

Таким образом, сравнение оптической активности растворов полимеров с вращением мономеров или модельных соединений дает принципиальную возможность определить конформационный вклад во вращение и на этом основании судить о характере вторичной структуры макромолекул в растворе.

2. Использование оптически активных мономеров для определения конформации макромолекул в растворе

Первую попытку анализа вращательной способности полимеров предприняли Аркус и Вест⁶, которые сравнили величины оптической активности полимеров (+)1,3-диметилбутилметакрилата (III) с активностью модельного соединения 1,3-диметилбутилпивалата (IV). Алгебраическая разность между величинами молекулярного вращения полимера и модельного соединения оказалась отрицательной величиной, равной $1/3$ от вращения модельного соединения. Авторы предположили, что обнаруженное изменение вращения связано с наличием спиральных участков макромолекул в растворе:



Натта с сотрудниками⁷ показали, что все изотактические полиолефины существуют в кристаллических областях в виде жестких правых и левых спиралей. При полимеризации олефинов, не содержащих оптически активных боковых групп, количество энантиоморфных друг другу спиралей одинаково, поэтому полимер в целом оптически неактивен. Если же кристаллизацию такого полимера проводить в условиях, способствующих преимущественному образованию того или иного типа спирали, то такие структуры приобретают оптическую активность⁸. Растворение кристаллического полимера приводит к разрушению длинных, хорошо сформированных спиралей. Экспериментально⁹ и теоретически¹⁰ было показано, что небольшие участки спиральных конформаций сохраняются и в растворе, т. е. ближний одномерный порядок макромолекул в растворе в большинстве случаев аналогичен дальнему одномерному порядку в кристаллическом состоянии. Для поддержания дальнего одномерного порядка в свободной макромолекуле требуется наличие внутримолекулярных сил, способных противостоять дезориентирующему действию

теплового движения. Такими силами в случае полипептидов являются водородные связи между повторяющимися группами CO— и NH— , обеспечивающие жесткую спиралеобразную структуру макромолекул в растворах¹¹. Силы стерического отталкивания между группами сами по себе не способны жестко фиксировать положение звеньев главной цепи и препятствовать свертыванию макромолекулы в статистический клубок.

Действительно, при изучении поли- α -олефинов с оптически активными боковыми группами Пино^{12–15}, Бейли¹⁶ и Нозаккура¹⁷ обнаружили значительное повышение оптической активности полимеров по сравнению с мономером (табл. 1). Молекулярная оптическая активность изо-

ТАБЛИЦА 1

Сравнение оптической активности модельных парафинов с оптической активностью атактических и изотактических фракций некоторых поли- α -олефинов

Низкомолекулярный парафин	$[\text{M}]^{25D}$	Полимер	$[\text{M}]^{25D}$	
			аморфная или очень слабо кристаллическая фракция	высоко кристаллическая фракция
S-2,3-диметилпентан	—11,4	поли-(S)-3-метил-1-пентен	+29,4	+161
S-2,4-диметилгексан	+21,3	поли-(S)-4-метил-1-гексен	+116	+288
S-2,5-диметилгептан	+11,7	поли-(S)-5-метил-1-гептен	+13,1	+68*
S-3-метилоктан	+13,3	поли-(S)-6-метил-1-октен	+12,8	+20*
S-2,6-диметилоктан	+14,4	поли-(R)-3,7-диметил-1-октен	—20,6	—154

* Эти данные относятся к наиболее изотактическим из растворимых фракций.

тактических фракций указанных полимеров по абсолютной величине более чем на порядок превышает молекулярное вращение аналогичных низкомолекулярных соединений. Знак оптической активности исследованных поли- α -олефинов определяется абсолютной конфигурацией асимметрического атома углерода мономера: все полимеры (S)- α -олефинов характеризуются положительным вращением, а полимеры (R)- α -олефинов — отрицательным. Аналогичное увеличение оптической активности полимеров на основе альдегидов, содержащих те же оптически активные заместители, что и вышеприведенные поли- α -олефины, было отмечено Гудманом и Эйбом^{18–20}.

Очень интересны также результаты, полученные Чиарделли, Пино и другими²¹, которые восстановили оптически активный поли-4-метилгексин-1 с $[\alpha]D = +2,0^\circ$ до поли-4-метилгексена с $[\alpha]D = +178^\circ$.

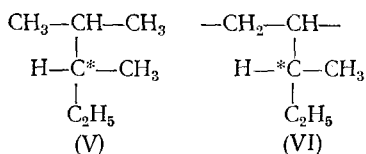
Столь высокие величины оптической активности поли- α -олефинов Пино с сотрудниками объясняют на основе изложенных выше представлений о наличии спирального ближнего порядка в макромолекулах изотактических полимеров. При образовании указанных изотактических поли- α -олефинов, спирали правого и левого знака закручивания не являются энергетически эквивалентными, так как определенной конфигурации асимметрического атома углерода в заместителе правой и левой спирали соответствуют различные наборы конформаций боковой группы и различные энергии этих конформаций, поэтому в образующихся полимерах преобладает одна из форм спирали. Расчет молекулярного вращения полимеров, проведенный в одной из работ Пино¹⁴ при помощи полуэмпирического метода Брюстера²², показал, что наблюдаемая оптическая активность соответствует по знаку величине, рассчитанной для той из

спиральных конформаций, которой отвечает большее число поворотных изомеров в боковом заместителе, т. е. меньшая свободная энергия.

Вследствие приближенности вычислений по методу Брюстера авторы не смогли окончательно решить, является ли совпадение между вычисленными и найденными значениями $[M]$ случайным или оно действительно существует.

Бирштейн и Луизи²³ провели теоретическое исследование конформационной структуры оптически активных поли- α -углеводородов, изученных Пино. Ими было показано, что в макромолекулах, в которых ближний порядок распространяется на несколько мономерных единиц, даже небольшая разность свободных энергий в правой и левой спиралях достаточна для обеспечения в статистически свернутых цепях существенного преобладания более выгодных спиральных конформаций.

Для того, чтобы выяснить причины увеличения оптического вращения полимеров, рассмотрим с конформационной точки зрения переход от модельного низкомолекулярного оптически активного углеводорода (V) к полимерной цепи (VI):



Для низкомолекулярных углеводородов число возможных конформаций достаточно велико, и величина оптического вращения определяется алгебраической суммой близких по величине положительных и отрицательных конформационных вращательных вкладов²². При переходе к высокомолекулярному соединению «замораживается», по крайней мере, одна из конформаций мономера. Это приводит к тому, что константы равновесия между право- и левовращающими конформациями в изотактических полимерах и низкомолекулярных парафинах существенно отличаются. Хромофорная система полимера не изменилась по сравнению с хромофором мономера. Единственной хромофорной группой этих соединений является связь С—Н у асимметрического атома углерода в боковом заместителе. Максимальное число звеньев, находящихся в замороженных конформациях, будет в случае спиральной структуры, поскольку именно она соответствует минимуму свободной энергии.

Таким образом, высокие величины оптического вращения поли- α -олефинов связаны с возникновением преимущественных конформаций (жесткие пространственные требования) у асимметрических атомов боковых групп, что приводит к образованию спиралей определенного знака закручивания. Гипотеза Пино не противоречит объяснению высоких величин вращения полимеров по сравнению с низкомолекулярными соединениями предлагаемых Гудманом и Эйбом²⁰, которые считают, что конформационная жесткость полимерных цепей связана с избытком одних *gauche*-конформаций по сравнению с другими для данной изотактической последовательности.

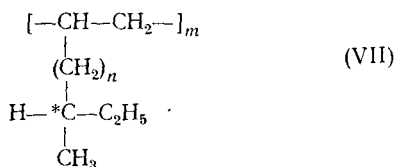
Интересно сравнить особенности оптического вращения поли- α -олефинов с вращением синтетических полипептидов. Полипептиды, находящиеся в растворе в спиральной конформации, благодаря асимметрии самой спиральной структуры ведут себя оптически как единая поглощающая система и дают особый «спиральный» вклад в величину вращения. Дисперсии оптического вращения полипептидов в растворителях, не сильно разрушающих водородную связь, не подчиняются одночленному уравне-

нию Друде²⁴, а описываются более сложными уравнениями. Факторы, влияющие на конформацию полипептидов (природа растворителя, температура, концентрация полимера и т. д.), вызывают также и изменение оптического вращения их растворов.

В отличие от полипептидов, дисперсия вращения полиуглеводородов в доступной для измерения области длин волн подчиняется простому уравнению Друде. Изменение концентрации¹⁵ полимера и природы растворителя мало влияет на оптическое вращение. Следует отметить, что температурные коэффициенты $\frac{\Delta[M]}{\Delta T}$ полиуглеводородов довольно велики (от $-0,2$ до $-0,65$) и зависят от стереорегулярности фракций: для кристаллических фракций они больше, чем для фракций с низкой степенью регулярности.

Такое отличие в поведении оптического вращения этих двух классов «спиральных» полимеров объясняется тем, что единственной хромофорной группой в полиуглеводородах является связь C—H у асимметрического атома углерода, находящегося в боковом заместителе, тогда как у полипептидов хромофорная система групп —CO—NH—, связанных между собой водородными связями, находится в главной цепи. Естественно, что факторы, влияющие на прочность водородных связей в полипептидах, не могут влиять на конформационный состав оптически активных поли- α -олефинов.

Оптическая активность поли- α -олефинов существенно зависит от их стереорегулярности, что также согласуется с гипотезой о спиральной структуре полимеров в растворе. При сравнении оптического вращения наиболее стереорегулярных фракций полимеров с общей формулой (VII):



где $n=0,1,2,3$, видно, что величина молекулярного вращения очень высока для поли-(*S*)-3-метил-1-пентена ($n=0$), достигает максимума для поли-(*S*)-4-метил-1-гексена ($n=1$) и заметно падает для высших гомологов (см. табл. 1).

Таким образом, изучение оптической активности полимеров в растворе явилось очень чувствительным качественным методом доказательства сохранения участков спиральной структуры изотактических макромолекул в растворах.

По-видимому, вторичная структура полимера, в свою очередь, оказывает стереорегулирующее влияние на ход полимеризации. Так, при полимеризации α -аминокислот стереорегулирующее влияние может оказывать образование α -спирали, в которой изотактическое расположение предпочтительнее атактического из-за лучшего стерического соответствия R-группы повторяющейся структурной единицы — $\text{CHR}-\text{CONH}-$.

Экспериментально показано, что при полимеризации ангидрида γ -бензил-N-карбокси-L-глутаминовой кислоты¹¹, катализируемой метилатом натрия, добавка D-изомера резко уменьшает как скорость, так и степень полимеризации. Это объясняют затруднениями, возникающими в том случае, когда растущая α -спираль, образуемая из L-аминокислот,

пытается включить в качестве звена *D*-антипод аминокислоты. По существу уменьшение скорости настолько значительно, что позволяет предположить не только отсутствие включения неприродной аминокислоты в полимерную цепь, но и частичное блокирование растущей цепи вследствие встречи с «чужим» мономером.

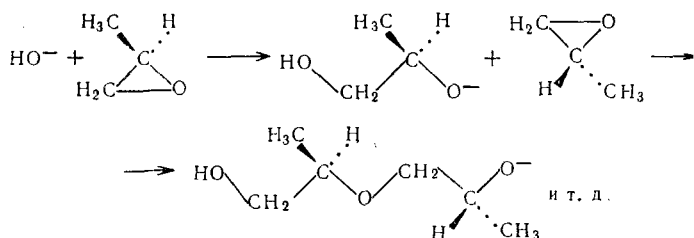
Минору²⁵ синтезировал полимеры этерификацией поливинилового спирта оптически активной ациламинокислотой и определял зависимость их оптической активности от степени полимеризации и этерификации. Оказалось, что оптическая активность, достигаемая при введении одного оптически активного остатка в боковую цепь полимера, почти постоянна и не зависит от степени полимеризации и этерификации поливинилового спирта.

Изучая сополимеры стирола и *l*-ментилового эфира акриловой кислоты, Шульц⁴ обнаружил строгую пропорциональность между величиной и содержанием оптически активного компонента. Это позволило автору сделать вывод об отсутствии взаимного влияния между асимметрическими элементарными звеньями в цепи. Таким образом, вращательную способность полимеров можно использовать для определения аналитического состава полимеров и сополимеров, находящихся в конформации статистического клубка в растворе.

Большой интерес представляет синтез оптически активных полимеров, содержащих асимметрические неуглеродные атомы. Единственной работой в этой области является синтез оптически активного поли-(+)-винилфенил- α -нафтилсилана, осуществленный Давыдовой, Пуринсоном и другими²⁶, к сожалению, в работе не описаны свойства образующегося полимера.

3. Полимеризация оптически активной окиси пропилена

Одним из наиболее изученных оптически активных полимеров является полиокись пропилена, синтез которой был осуществлен Прайсом и Осганом²⁷ в 1956 г. Авторы показали, что полимеризация *L*-окиси пропилена в присутствии КОН протекает по S_N2 механизму, причем в качестве нуклеофильных агентов выступают сначала гидроксильный, а затем алкоксильный ион:



В результате приведенной реакции образуется полностью кристаллический изотактический полимер, тогда как при действии FeCl_3 получается смесь оптически активного кристаллического и неактивного аморфного полимера. Таким образом, полимеризация в присутствии КОН протекает с высокой степенью сохранения асимметрии, а FeCl_3 вызывает частичную рацемизацию, которая обусловлена раскрытием связи асимметрический атом углерода — кислород.

Большой интерес представляют работы по изучению закономерностей стереоспецифической полимеризации окиси пропилена и соотношений

между типом и структурой гетерогенных катализаторов и свойствами получаемых полимеров. В этом отношении оптически активная метка также может оказаться полезной. Сохранение или потеря оптической активности при полимеризации оптических изомеров, определение зависимости стереорегулярности получаемых полимеров от оптической чистоты мономера, а также соотношения между скоростями полимеризации рацемической и оптически активной окиси пропилена позволяют решить ряд вопросов, связанных с механизмом стереорегулирования (в том числе с местом раскрытия α -окисного цикла), химической и стереохимической однородностью активных центров катализатора и т. д.

Впервые на возможность различия в скоростях полимеризации рацемического мономера и его оптического изомера указали Кулкарни и Моравец²⁸ на примере полимеризации метакриловых и акриловых производных некоторых аминокислот (аланина, глутаминовой кислоты). Однако различие в скоростях полимеризации было обнаружено лишь в одном случае: метакрил-*D,L*-глутаминовая кислота полимеризовалась в присутствии перекиси бензоила со скоростью на 5, 6% меньше, чем ее оптический изомер.

Крылов и Лившиц²⁹ провели теоретический анализ соотношения скоростей полимеризации рацемических мономеров и их оптических изомеров в предположении различных порядков реакции по мономеру. Они убедительно показали, что при стереоспецифической полимеризации окиси пропилена в присутствии окиси или оксалата магния в качестве катализатора оба изомера полимеризуются с одинаковой скоростью, которая при первом кинетическом порядке вдвое больше скорости полимеризации рацемата. Это указывает на то, что используемые катализаторы, как и следовало ожидать, содержат стереохимически неразличимые центры.

В работе Цурута, Иное и сотрудников³⁰ для выяснения механизма асимметрически индуцированной полимеризации окиси пропилена на катализаторах типа диалкилцинк — спирт, была изучена полимеризация мономера с различным содержанием *D*- и *L*-изомеров. Для сравнения проводилась сополимеризация *D*- и *L*-антиподов окиси пропилена в присутствии едкого кали, известного как нестереоспецифический катализатор. Оказалось, что графическая зависимость $[\alpha]D$ полимера от $[\alpha]D$ исходного мономера представляет собой прямую линию как для системы диэтилцинк — метанол, так и для КОН. В обоих случаях вращение непрореагировавшего мономера было равным вращению исходного мономера, независимо от степени полимеризации. Для объяснения результатов авторы предположили, что каталитическая система диэтилцинк — спирт содержит 2 типа каталитических центров *D*- и *L*-природы, однако это нельзя считать очевидным даже при условии, что «некоторая рацемизация, которая может происходить при включении мономера в полимерную цепь в случае цинкорганического катализатора такая же, как и в случае едкого кали». Интересно, что нерастворимая в ацетоне кристаллическая фракция полимера, полученного на цинкорганическом катализаторе, имеет более высокое значение $[\alpha]D$, чем нефракционированный полимер, а растворимая — более низкое. Авторы связывают наблюдаемое явление с преимущественным включением *D*-антипода окиси пропилена в кристаллический полимер по сравнению с соотношением изомеров в исходном мономере, что, однако, не согласуется с высказанным предположением о симметричном распределении *D*- и *L*-каталитических центров.

Оптически активные полимеры получены также из пропиленлактида³¹, пропиленimina³², конидина³³ и замещенных капролактамов^{34, 35}.

4. Влияние микротаكتичности макромолекул на оптическое вращение полимеров

Использование оптически активных мономеров дает новый подход для исследования микроструктуры образующихся полимеров. Работы в этом направлении начаты недавно Шульцем и Гильпертом³⁶, которые получили ряд (—)-полиборнилакрилатов в условиях радикальной и ионной полимеризации и исследовали кривые дисперсии вращения (кривые ДВ) полученных полимеров. Использование кривых ДВ ограничивалось ранее, главным образом, получением возрастающих величин оптического вращения полимеров в коротковолновой области спектра для индикации асимметрического синтеза макромолекул^{37, 38}. Однако эти кривые могут дать полезные сведения и о микроструктуре синтезированных оптически активных полимеров.

Клабуновский и другие³⁹ обработали данные, полученные Аркусом и Вестом⁶, для нахождения констант A и λ_0 в уравнении Друде. Напомним, что в уравнении Друде

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

где

λ_c — длина волны оптически активного электронного перехода,
 λ — длина волны света, A — вращательная константа, пропорциональная вращательной способности переходов и $\frac{n^2 + 2}{3}$, где n — показатель преломления растворителя.

Было показано, что изменения продолжительности реакции, температуры полимеризации и молекулярных весов (+) и (—) поли-1,3-диметилбутилметакрилатов вызывают небольшое изменение вращательной константы A и совсем не влияют на λ_0 . Различие в природе радикального инициатора практически не сказывается на величинах A и λ_0 .

Спектрополяриметрический метод был применен для исследования структуры полимеров, полученных радикальной и анионной полимеризацией (+)-2-метилбутилметакрилата³⁹. Оказалось, что λ_0 полимеров близко к λ_0 мономера (~ 190 мμ). Значения A существенно различны для полимеров, полученных по радикальному и анионному механизмам и согласуются с данными Аркуса и Веста⁶.

В работе Клабуновского и других³⁹ содержится, однако, неправильный вывод о том, что стереорегулярность полимера, полученного по радикальному механизму, выше, чем у полимера, полученного в присутствии реактива Гриньяра. Это показали японские исследователи⁴⁰ при изучении образцов полиметакриловой кислоты, полученной гидролизом соответствующих сложных эфиров, методами ИК спектроскопии и ЯМР.

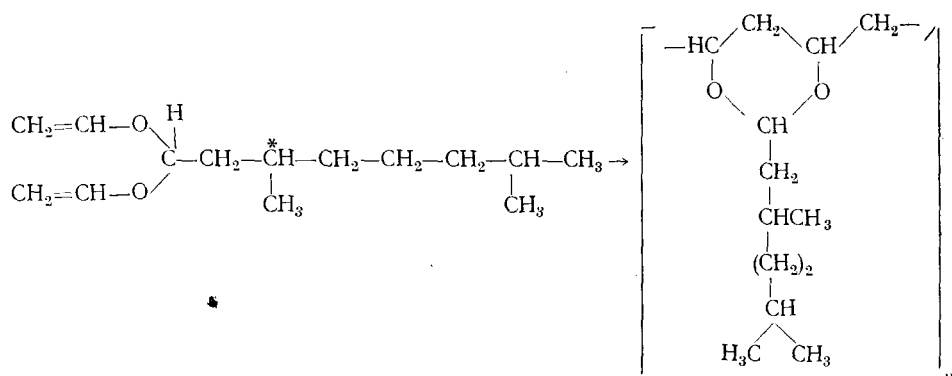
Обработывая аналогичным образом данные кривых ДВ полимеров окиси пропилена, полученных из L - и D -изомеров, в хлороформе и метаноле, Лившиц⁴¹ показал, что экспериментальные кривые описываются одночленным уравнением Друде. Большие значения A наблюдаются для полимеров с более высокой стереорегулярностью, определяемой их оптической активностью при D -линии натрия.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал недостаточен для того, чтобы установить закономерности изменения параметров кривых ДВ в зависимости от стереорегулярности полимеров.

Для получения более точных величин оптического вращения необходимо в наблюдаемую величину удельного вращения $[\alpha]$ вводить поправку на дисперсию показателя преломления среды. Тогда различие в величинах A должно согласовываться с изменением суммарной вращательной

способности электронных оптически активных переходов для полимеров различной стереорегулярности.

Эйб и Гудман⁴² показали, что, в зависимости от способа полимеризации дивинилацетата (+)-3,7-диметилоктанала, меняется знак оптического вращения полученных полимеров



При радикальной полимеризации был получен низкомолекулярный полимер с оптической активностью, близкой к оптической активности мономера и модельного соединения — диэтилацетала *R* (+)-цитронеллала. При катионной полимеризации в присутствии эфира трехфтористого бора или AlCl_3 образуются твердые высокомолекулярные продукты, имеющие противоположное по знаку вращение в том же растворителе. Интересно отметить, что для этих полимеров, так же как и для *l*-полиокси пропилена, наблюдается уменьшение величины оптического вращения при переходе от бензола к хлороформу.

Различия во вращении замещенных полидиоксанов авторы связывают с различной стереорегулярностью образующихся полимеров. В данном случае разумно ожидать, что большей стереорегулярностью обладает полимер, полученный по катионному механизму.

Справедливо и обратное утверждение — одинаковая микроструктура цепей должна приводить к одной и той же величине оптического вращения полимера. Шульц⁴ нашел, что величины оптической активности полиакрилатов, полученных по радикальному механизму и при действии γ -излучения при -8° , одинаковы. На этом основании он сделал неправильный вывод о том, что полимеризация эфиров акриловой кислоты в аморфном стеклообразном состоянии под действием γ -излучения протекает по радикальному механизму. В данном случае равенство величин оптического вращения полимеров означает лишь то, что микротаكتичность образующихся цепей одинакова и что в обоих случаях полимеризация, *пс*-видимому, в равной степени неспецифична.

5. Применение оптически активной метки для изучения кинетики полимеризации

В 1940 г. Марвел и другие⁴³, изучая радикальную полимеризацию оптически активных (+) *втор*-бутил- β -хлор (β -бром)-акрилатов и винил-(—)- β -фенилбутирата, обнаружили, что полученные полимеры имеют величины вращения, отличающиеся от таковых для исходных мономеров на 9 — 12° . Это различие было использовано для изучения кинетики полимеризации.

Клабуновский и другие⁴⁴ применили поляризметрический метод для изучения кинетики радикальной полимеризации оптически активных эфиров метакриловой и итаконовой кислот.

Можно полагать, что поляризметрическое изучение кинетики полимеризации в гомогенных растворах окажется в специальных случаях перспективным при условии существенных различий в удельных вращениях мономера и образующегося полимера.

III. СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОПТИЧЕСКИ НЕДЕЯТЕЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

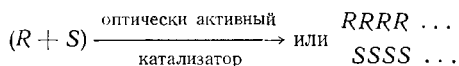
1. Понятие асимметрического синтеза макромолекул

Осуществление асимметрического синтеза макромолекул означает, что в процессе полимеризации под действием асимметрических агентов происходит либо отбор одностипных оптических изомеров из мономера, представляющего собой рацемическую смесь, и закрепление этих конфигураций в полимерной цепи, либо образование новых асимметрических центров определенной конфигурации в процессе раскрытия двойной связи или размыкания цикла и их фиксация в цепи макромолекулы.

Асимметрический синтез или асимметрическую индукцию* макромолекул, так же как и в случае низкомолекулярных веществ, можно разделить на абсолютный и частичный. Под абсолютным асимметрическим синтезом мы понимаем процесс получения оптически активных веществ в отсутствие других оптически активных химических агентов (например, под действием поляризованного по кругу света). Асимметрические синтезы с участием вспомогательных оптически активных веществ называются частичными асимметрическими синтезами.

Наряду с частичным асимметрическим синтезом, в процессе которого под действием асимметризирующих агентов индуцируются новые асимметрические центры, следует различать и асимметрическое кинетическое расщепление. Под кинетическим расщеплением понимают преимущественное превращение или разложение в данной реакции одного из оптических изомеров рацемической смеси, поскольку один изомер образуется или реагирует быстрее, чем другой. Это следует из диастереоизомерности переходных состояний, свободные энергии образования которых различаются между собой.

В применении к полимеризации рацемических мономеров это означает, что в присутствии оптически активных катализаторов возможно преимущественное образование одной из энантиоморфных цепей

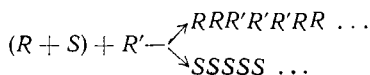


Непрореагировавший мономер при этом обогащается оптическим изомером, имеющим знак, противоположный знаку стереоизомера, включенного в цепь. Такой тип полимеризации назван стереозлективным⁴⁵.

При сополимеризации рацемического мономера с одним из оптических антиподов другого мономера возможно образование двух цепей, одна из которых содержит только *R*-конфигурацию мономеров, другая

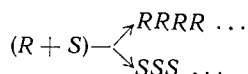
* В литературе нет единого мнения относительно употребления этих терминов. В настоящем обзоре они будут равноправно применены для обозначения образования как нового асимметрического атома, так и цепей асимметрической молекулы в условиях, при которых два стереоизомера образуются в неравных количествах.

только S, так что образуются две цепи: сополимера ($RRR'...$) и гомополимера ($SSS...$)



Этот особый тип сополимеризации назван стереоэлективной сополимеризацией⁴⁵.

От стереоэлективной полимеризации следует отличать стереоселективную, заключающуюся в полимеризации рацемических мономеров в присутствии симметричных катализаторов, когда в процессе полимеризации происходит разделение оптических изомеров с образованием двух энантиоморфных цепей



2. Закономерности асимметрического синтеза макромолекул

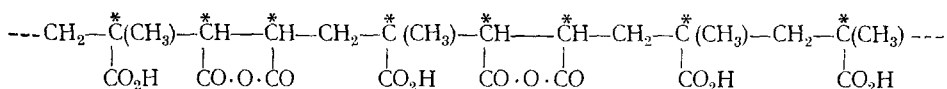
В литературе известна лишь одна попытка осуществить абсолютный асимметрический синтез в процессе фотополимеризации стирола и сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом под действием поляризованного β -излучения⁴⁶, оказавшаяся безуспешной.

Один из возможных способов осуществления частичного асимметрического синтеза заключается в полимеризации мономера, проявляющего оптическую активность благодаря заместителю, с последующим удалением активных боковых групп уже у конечного полимера. При этом возникает вопрос, как оптически активные боковые группы мономера влияют на стереонаправленность полимеризации. Если оптически активный мономер является первым звеном растущей цепи, то присоединение следующего может происходить либо в изо-положении (DDD - или LLL -, где D - и L -конфигурации асимметрических атомов углерода главной цепи), либо в синдио-положении (DLD - или LDL -). Образующиеся аддукты мономера и иницилирующего радикала или иона уже не являются оптическими изомерами, а представляют собой диастереоизомеры, скорости образования которых всегда различны. Таким образом, присутствие оптически активных групп в мономере дает потенциальную возможность образования полимера, основная цепь которого оптически активна. Будет ли полимер или сополимер, полученный после удаления оптически активных боковых групп, оптически деятельным или нет, зависит от симметрии или асимметрии образующейся цепи. Этот вопрос подробно обсуждался в главе I, где было показано, что первичные структуры винильных полимеров симметричны. Что же касается вторичной структуры, то с удалением оптически активных групп она также становится симметричной.

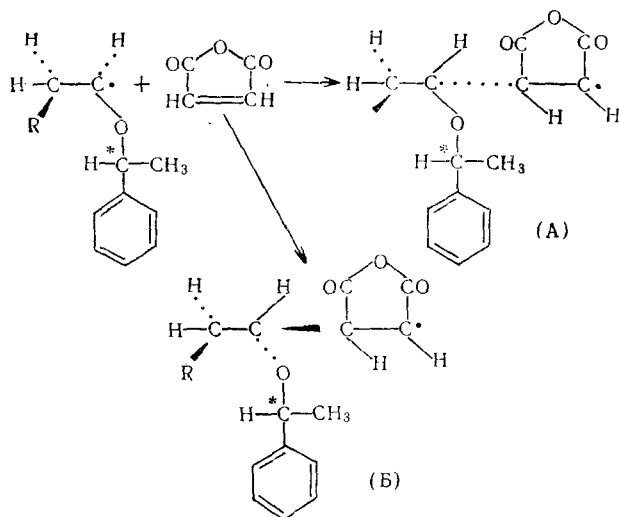
Многочисленные попытки получения оптически активных полимеров таким путем оказались неудачными. Так, гомополимеризация $(+)$ -фтор-бутил- p -винилбензоата⁴⁷, $(+)$ - o -(втор.-бутилтиометил)-стирола⁴⁸ и $(-)$ -1-фенилэтилметакрилата⁴⁹ и сополимеризация $(+)$ - o -(втор.-бутилтиометил)-стирола с метилметакрилатом⁴⁸ с последующим удалением активных групп привела к получению оптически недеятельных полимеров.

Наиболее простая возможность асимметрической индукции — это сополимеризация какого-либо оптически активного мономера со вторым мономером, представляющим собой дизамещенный олефин, в котором в процессе сополимеризации могут возникать асимметрические атомы

углерода. При сополимеризации обычного винилового мономера с дзамещенным олефином возникают три асимметрических атома с четырьмя различными заместителями в непосредственном окружении. Используя оптически активный сомономер, можно управлять конфигурациями индуцируемых асимметрических атомов. Так, при радикальном иницировании Береджик и Шурч⁴⁹ получили сополимер *L*- α -метилбензилметакрилата и малеинового ангидрида, имеющий после удаления *L*- α -метилбензильных групп положительное вращение:



Шмитт и Шурч⁵⁰ при свободно-радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с *L*- α -метилбензилвиниловым эфиром получили левовращающий сополимер — 28,5°. Механизм асимметрической индукции может быть изображен следующим образом:



Сразу же после первого акта присоединения двух сомономеров, независимо от конфигурации асимметрического атома углерода в боковой цепи активного компонента, образуются два диастереоизомерных радикала (А) и (Б). Поэтому скорости их образования (и дальнейшего роста) должны быть различными. В ходе полимеризации одна из конфигураций индуцируемых асимметрических атомов образуется в избытке, и такой сополимер, даже после удаления боковых асимметрических групп, проявляет оптическую активность.

Попытки осуществить асимметрический синтез с помощью оптически активной ацильной перекиси привели к образованию неактивных полимеров⁵¹. Фриш, Шурч и Шварц⁵² теоретически показали, что при выбранных условиях действие асимметрического катализатора убывает после нескольких актов роста цепи, поэтому удельное вращение полимера уменьшается с увеличением степени полимеризации. Иначе обстоит дело в тех случаях, когда при каждом акте роста цепи асимметрический агент находится вблизи растущего конца. Такой отбор определенной конфигурации мономера, приближающегося к растущему концу поли-

мерной цепи, можно осуществить избирательной адсорбцией мономера на поверхности или образованием асимметрических комплексов. Поэтому для осуществления асимметрического синтеза весьма существенно наличие поверхности или комплексообразователей.

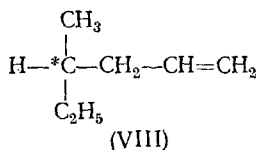
Рассматривая теоретические аспекты асимметрического синтеза, Фриш и другие⁵² проанализировали два различных пути асимметрической индукции.

Первая гипотеза (гипотеза асимметрического инициирования) предполагает, что асимметрический агент влияет только на первый акт присоединения и индуцирует образование *D*-изомеров с вероятностью, отличной от вероятности образования *L*-изомера. После первого акта присоединения вероятность поддержания *D*- и *L*-конфигураций одинакова $k_{DD} = k_{LL}$, но $k_{DD} \neq k_{DL}$, где k_{DD} , k_{LL} и k_{DL} — скорости образования последовательностей *DD*, *LL* и *DL*. В этом случае оптическая активность полимера обратно пропорциональна длине цепи и стремится к нулю для полимеров с большим молекулярным весом.

Вторая гипотеза (гипотеза асимметрического роста) включает такой рост цепи, когда в каждом акте роста вероятность присоединения в одной последовательности отлична от вероятности присоединения в другой последовательности ($k_{DD} \neq k_{LL}$). Оптическая активность не зависит от молекулярного веса и прямо пропорциональна степени асимметрической индукции, передаваемой каталитической системой. Качественно асимметрическая индукция должна быть наиболее эффективной, когда различие в размерах заместителей у имеющегося в молекуле асимметрического центра велико, и индуцируемый центр находится возможно ближе к уже имеющемуся.

3. Полимеризация рацемических мономеров на оптически активных катализаторах

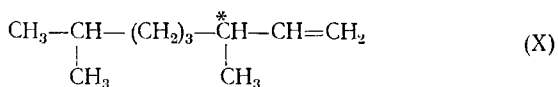
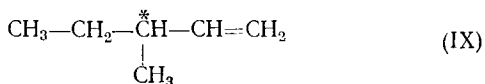
Для оценки первой гипотезы асимметрической индукции Пино⁵³ исследовал полимеризацию рацемического 4-метил-1-гексена (VIII) на комплексном катализаторе:



(на основе треххлористого и четыреххлористого титана и оптически активных металлоорганических соединений) и провел сравнение оптической активности полученных полимеров с оптической активностью некоторых фракций полипропилена и полистирола, приготовленных в присутствии этих же катализаторов. В случае полипропилена и полистирола оптически активными оказались только низкомолекулярные фракции, причем оптическая активность быстро уменьшалась с увеличением молекулярного веса фракции. Оптическая активность низкомолекулярных полимеров 4-метил-1-гексена значительно выше, чем полимеров стирола и пропилена, но в 10—100 раз ниже, чем абсолютная величина оптической активности поли-(*S*)-4-метил-1-гексена. Не вступивший в реакцию мономер оказался оптически недействительным. Наиболее вероятным объяснением столь низкой величины оптической активности полимеров является предположение о том, что оптически активная алкильная группа катализатора или первое мономерное звено не определяют типа энантиомера, преимущественно отбирающегося для построения макромолекулы, т. е.

оба антипода мономера полимеризуются практически с одинаковой скоростью. В то же время оптическая активность поли-4-метил-1-гексеновых фракций, полученных в присутствии катализатора на основе оптически активного алкила цинка $\text{Zn}(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$ и четыреххлористого титана оказалась очень высокой. Вероятно, в этом случае высокая оптическая активность обусловлена не только влиянием оптически активной группы катализатора, но и асимметрической индукцией первого мономерного звена.

Изменение химической структуры мономера оказывает существенное влияние на тип асимметрической индукции. Так, при полимеризации рацемических 3-метил-1-пентена (IX) и 3,7-диметил-1-октена (X) ⁵⁴



имеющих асимметрические атомы углерода в α -положении к двойной связи, на каталитической системе TiCl_4 и *bis*[(S)-2-метил-бутил]-цинк образуются полимеры, обладающие значительной оптической активностью. Оптическая активность фракции полимера увеличивается с ростом молекулярного веса и температуры плавления фракции, т. е. наблюдаемые закономерности характерны для асимметрического роста цепи. При глубине полимеризации обоих мономеров (IX) и (X) от 7 до 22% незаполимеризовавшийся мономер обладал заметной оптической активностью. Знак вращения мономера указывает на то, что в этих случаях в цепь включаются главным образом антиподы мономера, имеющие ту же самую абсолютную конфигурацию, что и (S)-2-метил-бутильные группы каталитической системы. На основании оптической активности непрореагировавших мономеров и процента конверсии мономера в полимер были подсчитаны отношения скоростей полимеризации двух антиподов. Оказалось, что мономер, имеющий (S)-конфигурацию асимметрического углерода боковой группы, полимеризуется в 1,2—1,7 раза быстрее, чем соответствующий R-мономер.

Знак вращения полимеров соответствует знаку, предсказанному на основе абсолютной конфигурации преимущественно полимеризующегося антипода мономера.

Таким образом, значительные различия, обнаруживаемые при полимеризации рацемического 4-метил-1-гексена и 3-метил-1-пентена и 3,7-диметил-1-октена, подтверждают важность влияния структуры мономера на стереоспецифичность полимеризации. Можно сделать вывод, что изученная каталитическая система TiCl_4 + *bis*-[(S)-2-метил-бутил]-цинк способна селективно полимеризовать один энантиомер рацемического α -олефина с асимметрическим атомом углерода в α -положении к двойной связи, но селективности того же катализатора чрезвычайно мала, когда асимметрический атом находится в β -положении.

Стереоселективность каталитической системы зависит также от типа связи металл—оптически активная группа в металлоорганическом компоненте ⁴⁵. Так, при полимеризации 3,7-диметил-1-октена заметная стереоселективность наблюдалась лишь в случае циклоорганического соединения (отношение скоростей полимеризации оптических изомеров в случае цинка составляет 1,22; алюминий- и индийорганические соедине-

ния не дают заметных различий в скоростях полимеризации *R*- и *S*-изомеров).

Авторы объясняют это тем, что из всех металлоорганических соединений лишь цинкорганическое медленно обменивает свой алкильный радикал на мономер.

При изучении кристаллической структуры полимеров, полученных из оптически активных и рацемических α -олефинов, было обнаружено, что в случае поли-3-метил-1-пентенов и поли-4-метил-1-гексенов¹⁴ они идентичны, но структура поли-(*S*)-5-метил-1-гептена¹³ отлична от его рацемического аналога.

Структурная идентичность полимеров (*S*)-4-метил-1-гексена и рацемического 4-метил-1-гексена служит подтверждением теоретически предсказанного предположения о том, что полимер, образующийся из рацемического мономера, не является случайным сополимером двух энантиоморфных мономеров, а представляет собой смесь двух типов макромолекул. Это было доказано хроматографическим разделением рацемического полимера (фракции, растворимой в эфире) на оптически активном поли-(*S*)-3-метил-1-пентене⁵⁵. При элюировании эфиром было выделено несколько фракций полимеров, первая из них имела молекулярное вращение $[M]_D = -17,5^\circ$, последняя оказалась правовращающей с $[M]_D = +62,5^\circ$. Эта работа является одним из важнейших доказательств осуществления стереоселективной полимеризации рацемического мономера. Кроме того, возможность такого разделения полимера означает, что в процессе изотактического роста каждой макромолекулы стереоспецифические катализаторы способны преимущественно отбирать одну из энантиоморфных форм рацемического мономера даже в том случае, когда асимметрический атом углерода не связан непосредственно с двойной связью мономера.

Идентичность кристаллической структуры полимеров, полученных из оптических изомеров и рацематов окиси пропилена²⁷ и 2-метилбутанала¹⁸, также свидетельствует о стереоселективности процессов полимеризации этих мономеров.

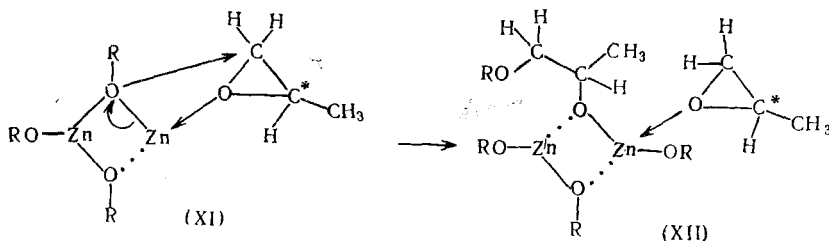
Прямым доказательством этого служит успешное расщепление кристаллической поли-*dl*-окиси пропилена⁵⁶ на поли(—)-ментилглицидиловом эфире на две фракции с $[\alpha]_D^{15} = -6,7^\circ \pm 1,7^\circ$ и $[\alpha]_D^{15} = +6,4^\circ \pm 1,1^\circ$.

Иное, Цурута и Фурукава⁵⁷ описали синтез оптически активного полипропиленоксида, используя рацемический мономер и диэтилцинк с оптически активными сокатализаторами (*l*-ментол, *l*-борнеол). При этом оптическая чистота получаемых полимеров, определяемая их удельным вращением, была не выше 20%.

Наличие асимметрической индукции было подтверждено⁵⁸ выделением из реакционной смеси оптически активного непрореагировавшего мономера, имеющего знак, противоположный знаку мономера, преимущественно отбирающегося в полимерную цепь. Оказалось, что при использовании в качестве сокатализатора (+)борнеола в полимерную цепь отбирается преимущественно *L*(+)-окись пропилена.

Анализируя величины оптического вращения образующегося полимера и непрореагировавшего мономера, авторы⁵⁹ делают вывод о том, что вращательная способность полимера, образующегося на системе (диэтилцинк-(+)-борнеол), обусловлена преимущественной полимеризацией *L*-антипода окиси пропилена.

В акте инициирования молекулы окиси пропилена координируются на катализаторе, представляющем собой циклический димер типа (XI), и внедряются по месту разрыва связи $Zn-O$ ⁶⁰. Рост цепи происходит по схеме:



В том случае, если катализатор не имеет асимметрических центров, k_{iL} должна быть равна k_{iD} , и в результате реакции образуется смесь полимерных молекул, имеющих определенное симметричное распределение tacticности, состоящее из набора соотношений *L*- и *D*-мономерных единиц в цепи между 100% *L* и 100% *D*. Если катализатор содержит оптически активные группы, то константа скорости k_{iL} будет отличаться от k_{iD} . Для данной системы диэтилцинк-(+)-борнеол $k_{iL} > k_{iD}$, следовательно, образующийся полимер имеет больше *L*-мономерных единиц, чем *D*; при этом $k_{LL} > k_{LD}$. Этот пример подтверждает гипотезу асимметрического роста.

Стереоселективная полимеризация рацемической окиси пропилена была осуществлена также Лившицем и Крыловым⁶¹ на гетерогенном стереоспецифическом катализаторе — *D*-тарtrate магния.

Интересные результаты получили Фурукава с сотрудниками⁶² при полимеризации рацемической окиси пропилена на катализаторе Пруитта и Багетта⁶³, образующемся при частичном гидролизе комплекса FeCl_3 окись пропилена в присутствии *D*-борнилэтилового эфира. Непрореагировавший мономер был обогащен *L*-антиподом окиси пропилена; в то же время полимер не обладал оптической активностью, хотя представлял собой смесь кристаллической изотактической фракции с небольшой частью аморфного полимера.

Принципиально важные наблюдения были сделаны при изучении адсорбции рацемической окиси пропилена на асимметрической каталитической системе при низкой температуре (в условиях, когда не происходит полимеризация). Рацемический мономер прибавляли к катализатору, после чего его отгоняли в вакууме. После этого к остатку прибавляли триэтиламин, и летучие продукты вновь отгонялись. Измерения оптической активности показали, что окись пропилена в первом дистиллате была обогащена *L*-мономером, а во втором — *D*-мономером. Кинетическое рассмотрение реакции показало, что наблюдаемое отношение *D*- и *L*-изомеров окиси пропилена в адсорбированном мономере согласуется с отношением скоростей полимеризации соответствующих антиподов на данной каталитической системе. На основании этого был сделан вывод о том, что реакция роста цепи состоит из двух этапов — адсорбции (координации) и раскрытия цикла, и что неравенство в скоростях полимеризации оптических изомеров окиси пропилена обусловлено главным образом различием в скоростях адсорбции. Причины образования оптически неактивного полимера не получили, однако, окончательного объяснения.

При полимеризации *N*-карбоксиангидрида *D*-, *L*-аланина⁶⁴ с использованием ряда асимметрических катализаторов [(+) борнеол, (—) ментол, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -(+) борнеол и т. д.] были получены оптически активные водорастворимые фракции полиаланина.

Мацура, Цурута и другие⁶⁵ пытались осуществить асимметрически индуцированную сополимеризацию рацемических мономеров — окиси пропилена и циклического ангидрида (ангидрид-3-фенил- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты), имеющего асимметрический атом углерода, на катали-

Роль асимметризирующего агента играет оптически активная группа катализатора, осуществляющая асимметрическую индукцию при образовании первого асимметрического центра в цепи. В дальнейшем эта функция переходит к полимерной цепи, конец которой в процессе роста входит в состав каталитического комплекса. Каталитический комплекс обеспечивает отбор 1,4-*транс*-конфигурацией звеньев, входящих в полимерную цепь, и индуцирует образование одной из энантиоморфных форм макромолекулы.

Следует подчеркнуть, что как стереоспецифическую полимеризацию, так и асимметрический синтез в присутствии гомогенных катализаторов анионного типа проводят при возможно более низких температурах (от -20° до -80°), когда число возможных конформаций молекул мономеров значительно уменьшено, и образующиеся комплексы мономера и катализатора обладают большей устойчивостью. В этих случаях можно ожидать, что конформация концевых групп или первого мономерного звена будет влиять на конфигурацию последующих мономерных звеньев.

ТАБЛИЦА 2

Ненасыщенные эфиры, использованные в асимметрических синтезах, и образующиеся мономерные единицы

Мономер	Формула мономера и соответствующих мономерных единиц
Эфиры β -винил-акриловой кислоты (пентадиеновая кислота)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$ $\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})\sim$
Эфиры сорбиновой кислоты (2,4-гексадиеновая кислота)	$\text{C}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ $\sim (\text{CH}_3)\overset{*}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})-\overset{*}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})\sim$
Эфиры β -стиралакриловой кислоты (5-фенилпентадиеновая кислота)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ $\sim \overset{*}{\text{CH}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})-\overset{*}{\text{CH}}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{COOR})\sim$ <p style="text-align: center;">(R=метил,бутил)</p>

Понижение температуры существенно увеличивает стереоспецифичность асимметрического синтеза и в случае малых молекул.

При разрушении полимера путем окислительного расщепления двойных связей были выделены оптически активные ди- и трикарбоновые кислоты, что указывает на то, что оптическая активность полимеров носит конфигурационный характер, т. е. связана с наличием асимметрических атомов углерода в основной цепи. Такой метод позволяет определить оптическую чистоту полимеров при условии, что окисление не сопровождается частичной рацемизацией кислот.

При использовании рацемических литийалкилов получается полимер, состоящий из смеси двух энантиоморфных форм. Этот полимер не проявляет оптической активности.

Дальнейший шаг на этом пути — использование в качестве асимметризирующего агента не катализатора, а сокатализатора. Это было показано на примере полимеризации эфиров сорбиновой кислоты в присутствии неактивного катализатора и (—) ментилэтилового эфира в качестве оптически активной добавки⁶⁸. Был получен оптически активный поли-

мер с таким же значением удельного оптического вращения, что и при применении оптически активного алкиллития.

Оригинальные исследования в области стереоспецифической полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 с использованием оптически активной метки были выполнены Натта и Порри⁶⁹. Этот мономер образует два типа кристаллических полимеров с 1,4-расположением звеньев. При полимеризации диолефина в присутствии металлоорганического гомогенного катализатора образуется синдиотактический *цис*-1,4 полимер, не обладающий оптической активностью благодаря внутренней компенсации, в то время как на гетерогенном катализаторе (на основе треххлористого ванадия и оптически активного триизоамилалюминия) был получен оптически активный 1,4-*транс*-изотактический полимер.

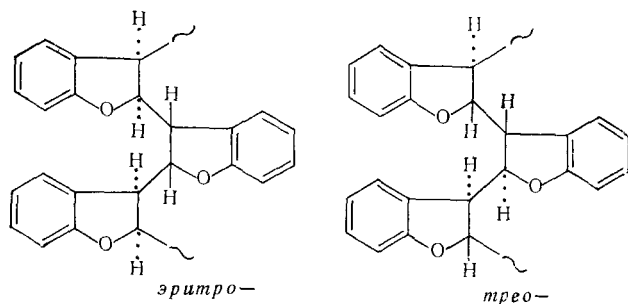
Систематическое изучение оптической активности полимеров, полученных в различных условиях, в присутствии различных катализаторов может дать полезные сведения о механизме реакции и, в частности, о строении стереоблок-сополимеров.

Другая работа тех же авторов и Валенти⁷⁰ была посвящена выяснению природы активных центров гетерогенных катализаторов циглеровского типа. Было проведено сравнение способности двух типов оптически активных катализаторов координационного типа индуцировать асимметрию в *цис*-1,4-изотактическом полипентадиене: 1) (+) три-(2-метилбутил)алюминий и тетрабутоксититана; 2) триэтилалюминий и (—) тетраметоксититана.

Оказалось, что полимеры, полученные на первой каталитической системе, оптически недействительны, тогда как в присутствии второго катализатора полимеры как низкого, так и высокого молекулярного веса обладали оптической активностью. Таким образом, асимметрическую индукцию можно объяснить тем, что мономер до вхождения в полимерную цепь координируется на титанорганическом компоненте, асимметрические группы которого влияют на конфигурацию асимметрического атома углерода входящего мономера.

Алиевым и Кренцелем⁷¹ была осуществлена асимметрическая полимеризация *транс*-1-фенилбутadiена-1,3 с помощью двух катализаторов — (*R*)(+)-2-метилбутиллития и комплекса *n*-бутиллития с (—)ментилэтиловым спиртом. В случае полимеризации с (*R*)(+)-2-метилбутиллитием осуществляется асимметрическое иницирование, тогда как в присутствии оптически активного сокатализатора полимеризация протекает по механизму асимметрического роста цепи. Степень асимметрической индукции характеризовалась вращательной константой *A*, причем было показано, что эта величина резко изменяется в зависимости от способа и условий полимеризации.

Значительным успехом в области асимметрического синтеза макромолекул являлось получение оптически активного полибензофурана^{72, 73}:



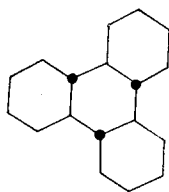
Диизотактический полибензофуран получен на катализаторе катнионного типа $[Al(C_2H_5)Cl_2]$ в присутствии оптически активных сокатализаторов: (—)- β -фенилаланина, (+)- β -фенилаланина, (—)-бруцина и др.

Полимеризация бензофурана за счет раскрытия двойной связи гетероциклического кольца приводит к образованию двух возможных диастереоизомерных звеньев: *трео*- и *эритро*-диизотактических. Поскольку полибензофуран не был получен в кристаллическом состоянии, определить тип и конформацию цепи было невозможно. Однако наблюдаемая оптическая активность полимеров указывает на присутствие цепей или участков цепей, имеющих *эритро*- или *трео*-диизотактическую структуру, так как только они среди простейших и наиболее вероятных структур обеспечивают существование энантиморфных цепей. В *эритро*- и *трео*-диизотактических структурах все атомы углерода в цепи асимметрические и внутренне не компенсированы.

Асимметрические атомы углерода полибензофурана обладают особым типом асимметрии и не могут быть отнесены к *R* или *S* типу по номенклатуре Кана, Ингольда и Прелога⁷⁴, устанавливающей конфигурацию асимметрического атома углерода, используя правило старшинства заместителей. Действительно, атом углерода цепи полибензофурана, находящийся в α -положении по отношению к кислороду, связан с водородом, кислородом и с двумя атомами углерода, идентичными, но принадлежащими различным кольцам. Аналогичная ситуация возникает и для β -углеродного атома.

Для определения старшинства кажущихся идентичными заместителей в полициклических соединениях Фарина и Брессан⁷⁵ ввели новое правило, которое можно сформулировать следующим образом: если в полициклическом соединении два заместителя, принадлежащие к разным циклам, идентичны, согласно предыдущим правилам, то заместитель, принадлежащий к тому же самому циклу, что и рассматриваемый асимметрический атом, является старшим по отношению к заместителю, связанному с внешним циклом (*эндо*-заместитель старше *экзо*-).

Отметим, что новое стереохимическое правило является общим для полициклических соединений (как низко-, так и высокомолекулярных), имеющих указанный тип асимметрии. Например, согласно этому правилу была установлена абсолютная конфигурация изомеров пергидрофенилена⁷⁶, имеющего шесть асимметрических атомов углерода с типом асимметрии, подобным наблюдаемому в полибензофуране:



(*R*)-транс-анти-транс-анти-транс-пергидрофенилен.

Лучшие результаты асимметрической полимеризации бензофурана были получены при использовании системы $AlCl_3$ -(—)- β -фенилаланина (соотношение компонентов 3 : 1)⁷⁵.

При полимеризации катализатор, сокатализатор и конец растущей цепи входят в состав каталитического комплекса, который осуществляет асимметрическую индукцию в каждом элементарном акте роста цепи.

По окончании реакции (в отличие от полисорбинатов) макромолекулы не содержат химически связанных компонентов катализатора.

Если ввести величину $[\alpha]n$, где n — степень полимеризации, $[\alpha]$ — удельное вращение одного мономерного звена, то произведение пропорционально числу мономерных единиц данного знака, находящегося в избытке. При рассмотрении зависимости $[\alpha]n$ от n в случае выполнения гипотезы асимметрического роста должна наблюдаться линейная зависимость, а в случае асимметрического инициирования зависимость должна выражаться кривой с пределом.

Если вместо величины $[\alpha]n$ взять $W[\alpha]$, где W — весовое количество полимера на 1 моль катализатора, то эта величина выражает общий вклад асимметрического синтеза в процессе полимеризации. Изучая зависимость $W[\alpha]$ от количества инициатора в случае полимеризации бензофурана в присутствии $AlCl_3$ и (+) и (—)- β -аланина было обнаружено, что $[\alpha]$ уменьшается, а $W[\alpha]$ стремится к пределу, что может служить подтверждением гипотезы асимметрического инициирования. С другой стороны, возможно, что в ходе реакции полимеризации происходит рацемизация противоиона. Механизм, основанный на этой гипотезе, может объяснить как асимметрический рост, так и исчезновение асимметрической индукции, связанной с изменением противоиона в ходе полимеризации.

Шмитт и Шурч⁷⁷ изучали катионную полимеризацию ряда ненасыщенных соединений: 4,5-дигидро-2-метилфурана, индена, лактама α -ангеликовой кислоты и цианциклопентена в присутствии BF_3 с добавками (—) α -метилбензилового спирта, тозил-*L*-валина и (+) камфары. Полученные полимеры, содержащие асимметрические атомы углерода в главной цепи, не обладали, однако, оптической активностью. Рассмотрение молекулярных моделей этих полимеров показывает, что во всех случаях образуются синдиотактические структуры, что и объясняет отсутствие оптической активности.

Итак, мы видим, что асимметрический синтез макромолекул удается осуществить, используя те же приемы стереорегулирования, что и при проведении обычной стереоспецифической полимеризации (гетерогенный катализ с анионным иницированием в случае полиуглеводородов, ионное иницирование в растворе при низкой температуре в случае эфиров сорбиновой кислоты, бензофурана и окиси пропилена).

IV. МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ НЕДЕЯТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

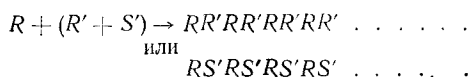
Одним из способов получения оптически активных полимеров, является модификация оптически недеятельных полимеров активными низкомолекулярными соединениями. Так, при действии оптически активных оснований и кислот на оптически недеятельные полиэлектролиты был получен ряд оптически активных полимерных солей^{4,78}. Если взять два образца полиакриловой кислоты, полученной полимеризацией мономера⁷⁹ и омылением ангидрида полиакриловой кислоты⁸⁰, то они, по данным ИК спектров и содержанию карбоксильных групп, совершенно идентичны. В то же время их соли с оптически активным алкалоидом хинином различаются по величине удельного вращения⁴. По-видимому, различие во вращении обусловлено разной микротактичностью исходных полиакриловых кислот.

Таким образом, оптическая активная метка оказалась наиболее чувствительным методом, позволяющим установить различие в микроструктуре полиэлектролита.

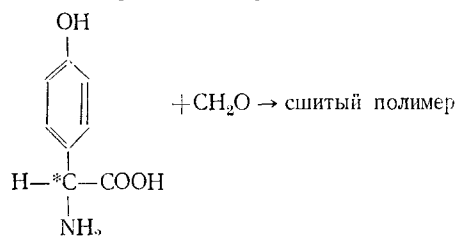
V. ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Метод поликонденсации в принципе не дает возможности индуцировать образование новых асимметрических центров в мономерях, а способен лишь изменять окружение у уже имеющихся асимметрических атомов.

Остаются две возможности — использование оптически активных мономеров (пар мономеров) или осуществление асимметрической стереоселективной поликонденсации, в ходе которой оптически активный компонент отбирает в полимерную цепь один из антиподов другого компонента, находящегося в виде рацемата:



Лоссе с сотрудниками⁸¹ получил оптически активный сшитый полимер поликонденсацией *L*-тирозина с формальдегидом:

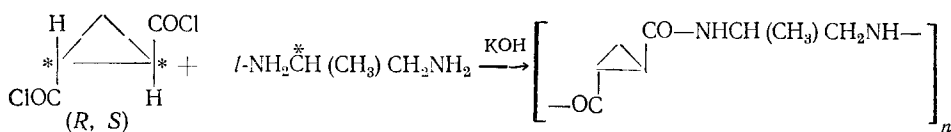


Этот продукт нерастворим в органических растворителях и определить его вращение невозможно. Полимер обладает ионнообменными свойствами и благодаря наличию асимметрического атома углерода может быть использован для расщепления рацематов. Применение синтетических оптически активных полимеров для расщепления рацематов было описано также другими авторами^{82–84}. Можно указать также и другие примеры синтеза оптически активных полимеров методом поликонденсации^{85–92}.

Наибольший интерес представляет синтез поликонденсационных полимеров путем кинетического расщепления.

В литературе имеется несколько примеров успешного расщепления низкомолекулярных рацемических соединений этим методом. Марквальд и Мес⁹³ описали расщепление рацемической миндальной кислоты при образовании амида с *l*-ментиламином; Марквальдом и Мак-Кензи⁹⁴ было осуществлено расщепление той же кислоты в реакции этерификации с *l*-ментолом и *l*-борнеолом.

Попытка осуществления реакции подобного типа в условиях поликонденсации была впервые предпринята Топчневой, Злобиным и другими⁹⁵. Была исследована система *l*-пропилендиамин — 1,2-хлорангидрид рацемической *транс*-циклопропандикарбоновой-1,2 кислоты, содержащей два асимметрических центра в молекуле. Синтез оптически активного полимера проводили методом поликонденсации на границе раздела фаз:



Для выяснения вопроса о том, происходит ли кинетический отбор одного из антиподов *транс*-циклопропандикарбоновой кислоты, была исследована оптическая активность кислоты, не вступившей в поликонденсацию, и кислоты, выделенной после гидролиза полимера. В обоих случаях оптическая активность оказалась равной нулю. Специальными опытами было показано, что отсутствие оптической активности в образцах кислоты не связано со вторичными процессами рацемизации. Таким образом, было установлено, что эффект отбора в данном случае не имеет места. Применение обычных приемов стереоспецифической полимеризации: проведение реакции при пониженных температурах, в присутствии комплексообразователей и на поверхности адсорбентов также не привели к ожидаемому результату⁹⁶.

По-видимому, дальнейшие шаги в области изучения данной системы (рацемический хлорангидрид — оптически активный диамин) связаны с исследованием микроструктуры полиамида, что, возможно, прольет свет на специфические особенности этой реакции.

VI. ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ

Одним из наиболее интересных аспектов применения оптически активных полимеров является использование их в качестве катализаторов. Замечательным примером высокоспецифических катализаторов химических реакций, протекающих в живых организмах в очень мягких условиях, являются ферменты, представляющие собой белки, т. е. оптически активные полимеры, образованные α -аминокислотами. Катализаторы, используемые в химии, эффективны лишь в более жестких условиях и малоспецифичны.

Химический состав белка не позволяет объяснить такое превосходство ферментов над синтетическими катализаторами. Известно, что группы, входящие в состав боковых цепей белков (сульфгидрильные, имидазольные, индольные и другие), могут в некоторых случаях выступать в качестве катализаторов, однако их каталитическая активность весьма заурядна. Каким же образом эти группы в составе гигантской молекулы белка приобретают столь исключительные свойства?

В поисках ответа на этот вопрос было найдено большое число модельных реакций, использующих в качестве аналогов ферментативных систем низкомолекулярные соединения. В основе объяснения механизмов этих реакций используются принятые в органической химии понятия об электронных плотностях и пространственных взаимоотношениях. По-видимому, для более углубленного изучения модельных реакций интересно использовать высокомолекулярные соединения с функциональными группами, являющиеся более близкими аналогами ферментов по сравнению с низкомолекулярными соединениями.

В свете вышесказанного становится понятной важность нового направления — использования оптически активных полимеров как катализаторов химических реакций.

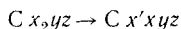
Можно наметить два пути использования оптически активных полимеров: 1) стереоспецифический катализ реакций низкомолекулярных соединений; 2) каталитический стереоспецифический синтез высокомолекулярных соединений.

Оба эти случая реализуются с помощью ферментов в живой природе, и могут быть также осуществлены *in vitro*. Известно, что при действии на субстраты, содержащие асимметрический атом углерода, ферменты обычно атакуют только один из двух оптических изомеров⁹⁷. Специфичность этого типа, как правило, бывает абсолютной, т. е. фермент совер-

шенно неспособен взаимодействовать с другим антиподом. Это замечательное свойство ферментов было использовано еще Пастером для расщепления рацематов.

С другой стороны, если субстрат представлен симметричной молекулой, а продукт реакции содержит асимметрический атом углерода, то под влиянием фермента асимметрический синтез приводит к образованию только одного оптического изомера. Так, при восстановлении пирувата в присутствии *L*-лактатдегидрогеназы образуется только *L*-лактат, но та же реакция, катализируемая другой дегидрогеназой, приводит к образованию *D*-лактата⁹⁷.

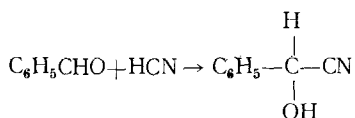
Помимо упомянутых выше типов стереоспецифичности, существует и еще один тип — способность различать химически идентичные группы в *мезо*-соединениях. Так в реакции



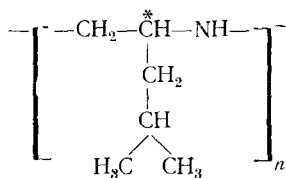
(где строчные буквы обозначают группы, присоединенные к углеродному атому) фермент может действовать только на одну из двух химически неразличимых *x*-групп. Доказательством служит образование только одного оптического изомера асимметрической молекулы $Cx'x y z$. Такая специфичность была обнаружена у ферментов трикарбонового цикла, участвующих в образовании и распаде лимонной кислоты⁹⁸.

Общепринятая трактовка специфичности ферментов основывается на классической модели «шаблона» или «ключа и замка», предложенной Фишером, Эрлихом и другими. В этой модели часть поверхности молекулы фермента рассматривают как трехмерный слепок некоторой части молекулы субстрата. Другими словами, поверхность молекулы субстрата изначально, еще до взаимодействия, комплементарна поверхности молекулы фермента. В последнее время требование пространственного соответствия, характерного для гипотезы «шаблона», дополняется условием «гибкого» фермента, т. е. индуцированного изменения белковой структуры фермента⁹⁹.

В настоящее время имеется лишь одна работа, в которой синтетический оптически активный полимер успешно используется в качестве катализатора реакции асимметрического синтеза низкомолекулярных соединений. Цубаяма¹⁰⁰ изучал реакцию циангидринного синтеза на основе бензальдегида:



в присутствии оптически активного полиизобутилэтиленимина (ПИБИ):



Циангидринный синтез представляет собой реакцию нуклеофильного присоединения CN^- -группы к углероду карбонильной группы и катализируется основаниями. Оптически активный полимер играет, с одной стороны, роль основания, способствующего диссоциации синильной кислоты,

с другой,— благодаря стерическому эффекту изобутильной группы полимера, находящейся по соседству с аминогруппой, происходит фиксация переходного состояния, вследствие чего атака CN^- -группой карбонильного кислорода может происходить лишь в определенном направлении по отношению к изобутильной группе.

По сравнению с другими оптически активными полиоснованиями ПИБИ обеспечивает наибольший оптический выход реакции ($\sim 20\%$). Автор приходит к выводу, что существенное влияние на асимметрический синтез оказывает спиральная структура полимера.

В связи с результатами, полученными Цубаями, интересно изучить взаимосвязь между каталитическим действием и конформацией полимера в растворе и его молекулярным весом. Эти данные приближали бы нас к пониманию природы «активного центра» данной каталитической системы.

Второе, более интересующее нас направление, включает асимметрический синтез полимеров в присутствии уже готовых оптически активных полимеров. Этот вопрос приобретает тем большее значение, что все природные биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты) синтезируются в живом организме с помощью соответствующих оптически активных матриц.

Попытки осуществления подобных реакций с синтетическими полимерами не увенчались успехом. Так, при синтезе полимера из рацемической окиси пропилена в присутствии оптически активной *L*-полиокиси пропилена¹⁰¹ образовывался продукт, оптическая активность которого была очень значительной даже при низких степенях конверсии и полностью обусловлена оптически активной затравкой.

Значительные успехи в этой области были достигнуты осуществлением ферментативных реакций синтеза нуклеиновых кислот в присутствии матриц *in vitro*. К их числу относится реакция Корнберга¹⁰², в ходе которой в присутствии универсального фермента (ДНК-полимеразы) из четырех мономерных нуклеозидов на матрице в виде готовой ДНК синтезируется ДНК, являющаяся химической копией затравки. Катализатором в этой реакции является комплекс фермента и матрицы, причем фермент обеспечивает образование фосфодиэфирных связей, а матрица обуславливает специфическую последовательность нуклеозидов в продукте реакции.

Наряду с синтезом ДНК из всех четырех мономерных звеньев фермент Корнберга при добавлении его к смеси трифосфатов аденозина и тимина производит сополимер поли-(A+T)¹⁰³. Без добавки затравки реакция идет вначале очень медленно с периодом индукции в несколько часов. Затем образовавшийся полимер сам служит матрицей, т. е. реакция идет автокаталитически. Высокомолекулярный продукт реакции представляет собой регулярно-чередующийся сополимер АТАТ...

Если ферментом Корнберга действовать на смесь мономеров, содержащую только гуанин и цитозин¹⁰³, то результат оказывается другим: получаются в равном количестве гомополимеры поли-Г и поли-Ц, образующие двойные спирали путем комплексообразования.

ДНК, помимо матричной функции (репликации), способна также выполнять роль затравки, заключающуюся в удлинении цепи. Нижним пределом длины молекулы затравки является молекула, состоящая из трех нуклеозидов. Для репликации минимальная длина молекулы матрицы составляет примерно 20 нуклеозидов. Матричная и затравочные функции могут накладываться друг на друга.

Вейсс¹⁰⁴ открыл новую ферментативную реакцию репликации РНК на ДНК, выступающей в роли матрицы. Найдены также ферментативные

системы, синтезирующие полимерную РНК из нуклеозидтрифосфатов на матрице из РНК (а не ДНК) ¹⁰⁵.

Большой интерес представляют неферментативные синтезы полисахаридов, полинуклеотидов и нуклеиновых кислот на матрицах ¹⁰⁶. Так, полимеризация уридилмонофосфата ускоряется более чем в 10 раз в присутствии полиадениловой кислоты. В то же время добавка готовой полиуридилловой кислоты не влияет на ход реакции. Введение полиаргинина также ускоряет синтез полиуридилловой кислоты. Из этой работы следует очень важный вывод о взаимоотношении матрицы, выступающей в роли катализатора, и мономера. По-видимому, необходимым условием того, чтобы введенный в реакцию полимер обладал матричным действием, является комплементарность мономерных единиц полимера и мономера-субстрата (уридил — аденин).

Теперь перейдем к вопросу асимметрического синтеза полимеров на матрицах. В этом случае комплементарность предполагает также и соответствие между абсолютными конфигурациями асимметрических атомов углерода матрицы и мономерных звеньев растущей цепи. Для проведения полимеризации полимер — матрица, помимо адсорбционной способности, должен обладать также и иницирующим действием или, если это условие не соблюдается, в реакционную смесь нужно вводить катализатор.

Для выбора полимерной матрицы важную роль может сыграть изучение адсорбции полимеров из растворов на твердых полимерах (или ассоциация разнородных полимеров). Возможно, адсорбируемость (или ассоциация) может оказаться мерой комплементарности.

Вопросы адсорбции полимеров на полимерах еще далеко не ясны. Имеются, однако, сведения о том, что большей адсорбируемостью обладают полимеры невысокого молекулярного веса. Кроме того, при хроматографическом разделении изотактического поли-(*R,S*)-4-метил-1-гексена ⁵⁵ было обнаружено, что адсорбционное взаимодействие осуществляется между полимерами с одинаковой абсолютной конфигурацией асимметрических атомов углерода, а не по принципу образования квазирацематов.

Заслуживают внимания результаты, полученные при полимеризации бензофурана ^{107, 108}, не имеющие, однако, непосредственного отношения к обсуждению вопроса о матричной роли полимеров. При полимеризации бензофурана в случае относительно низких концентраций мономера. Фарина и другие ¹⁰⁸ наблюдали, что образующийся полимер имеет вначале относительно низкую оптическую активность, которая быстро возрастала с увеличением степени полимеризации, достигала максимума и затем медленно снижалась.

Изучение оптической активности полимеров, полученных в присутствии заранее приготовленных оптически активных и неактивных полибензофуранов, позволило сделать предположение об автокаталитическом действии полибензофурана на асимметрический синтез. Интересно отметить, что автокаталитический эффект не зависит ни от знака, ни от величины оптической активности введенного полимера. Знак оптической активности образовавшегося полимера зависит только от знака использованного асимметрического инициатора (знак оптической активности полимера равен знаку фенилаланина), в то время, как удельная оптическая активность весьма высока даже для невысоких степеней конверсии и практически одна и та же во многих исследованных случаях.

На основании полученных результатов авторы утверждают, что явление автокатализа должно быть приписано не стерическому, а химическому эффекту, связанному с присутствием в растворе полимера. Авторы

считают, что благодаря наличию эфирных атомов кислорода полибензофуран может вести себя как основание Льюиса по отношению к $AlCl_3$ и, следовательно, модифицировать структуру противоиона.

* * *

Исследования в области оптически активных полимеров только начаты. Большое теоретическое значение вопросов асимметрического синтеза макромолекул, а также разнообразные возможности использования оптически активной метки для изучения полимеризационных процессов, несомненно, заслуживают внимания исследователей, работающих в области химии полимеров и требуют дальнейшего развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, *Pure and Appl. Chem.*, **4**, 383 (1962).
2. C. L. Arcus, *Stereochemistry of Synthetic Polymers*, в книге под ред. P. B. D. de la Mare, W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, vol. 3, Academic Press, N. Y., 1962, стр. 264.
3. Н. А. Платэ, *Химия и технол. полимеров*, **1963**, № 3, 1.
4. Шульц, Там же, **1965**, № 2, 54.
5. P. Walden, *Ztschr. Phys. Chem.*, **20**, 383 (1896).
6. C. L. Arkus, D. W. West, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2699.
7. G. Natta, P. Corradini, *J. Polymer. Sci.*, **39**, 29 (1959).
8. B. Hubbard, *Am. Mineralogist*, **30**, 645 (1945).
9. M. K. Takeda, K. Jimura, A. Yamada, J. Imamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **32**, 1150 (1959).
10. Т. М. Бирнштейн, О. Б. Птицын, *Конформация макромолекул*, «Наука», М., 1964, стр. 114, 117.
11. P. Urges, P. Doty, *Optical rotation and protein conformation*, в книге *Advances in Protein Chemistry*, vol. 16, Academic Press, N. Y.—L., 1961.
12. P. Pino, G. Lorenzi, L. Lardicci, *Chim. e Ind. (Milano)*, **42**, 712 (1960).
13. P. Pino, G. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4745 (1960).
14. П. Пино, Г. Лоренци, Л. Лардикки, Ф. Чиарделли, *Высокомолекуляр. соед.*, **3**, 1597 (1961).
15. P. Pino, F. Ciardelli, G. Lorenzi, G. Montagnoli, *Makromolek. Chem.*, **61**, 207 (1963).
16. W. Bailey, E. Jates, *J. Org. Chem.*, **25**, 1800 (1960).
17. S. Nakamura, S. Takeuchi, H. Juki, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **34**, 1673 (1961).
18. M. Goodman, A. Abe, *J. Polymer Sci.*, **59**, 37 (1962).
19. A. Abe, M. Goodman, Там же, **A1**, 2193 (1963).
20. M. Goodman, *Makromolek. Chem.*, **72**, 131 (1962).
21. F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, P. Pino, *Chim. e Ind. (Milano)*, **46**, 827 (1964).
22. J. H. Breuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5475 (1959).
23. Т. М. Бирнштейн, П. П. Луизи, *Высокомолекуляр. соед.*, **6**, 1238 (1964).
24. К. Джерасси, *Дисперсия оптического вращения*, М., ИЛ, 1962, стр. 325.
25. Н. Минору, К. Юдзи, *Химия и технол. полимеров*, **1963**, № 1, 62.
26. С. Л. Давыдов, Ю. А. Пуринсон, Б. Д. Лаврухин, Н. А. Платэ, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 387.
27. C. Price, M. Osgan, R. Hughes, C. Shambelan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
28. R. Kulkarni, H. Morawetz, *J. Polymer Sci.*, **54**, 491 (1961).
29. В. С. Лившиц, О. В. Крылов, Е. И. Клабуновский, *ДАН*, **161**, 633 (1965).
30. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Yokota, *Makromolek. Chem.*, **81**, 191 (1965).
31. J. Kleing, Там же, **30**, 23 (1959).
32. J. Minoura, M. Takebayashi, C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4689 (1959).
33. C. C. Price, M. S. Toy, Там же, **82**, 2613 (1960).
34. Т. Имото, Н. Сакураи, Т. Конно, *Химия и технол. полимеров*, **1962**, № 4, 94.
35. C. Overberger, H. Jabloner, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3431 (1963).
36. R. Schulz, H. Hilpert, *Makromolek. Chem.*, **55**, 132 (1955).

37. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, *Makromolek. Chem.*, **43**, 68 (1961).
38. Шмитт, Шурч, *Химия и технол. полимеров*, **1961**, № 8, 63.
39. Е. И. Клубуновский, Ю. И. Петров, М. И. Шварцман, *Высокомолекулярное соединение*, **9**, 1579 (1964).
40. H. Sobue, K. Malsuzaki, S. Nakano, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3339 (1964).
41. В. С. Лившиц, Кандид. диссертация, Ин-т хим. физ. АН СССР, М., 1965.
42. A. Abe, M. Goodman, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3491 (1964).
43. C. S. Marvel, J. Dee, H. G. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3499 (1940).
44. Е. И. Клубуновский, Ю. И. Петров, М. И. Шварцман, *Высокомолекулярное соединение*, **8**, 1487, 1964.
45. P. Pino, *Chem. Commun.*, **13**, 285 (1965).
46. T. Ulbricht, E. Vester, *Tetrahedron*, **18**, 629 (1962).
47. C. Marvel, G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2106 (1946).
48. G. Overberger, L. Palmer, Там же, **78**, 666 (1956).
49. W. Beredjick, C. Schuerch, Там же, **78**, 2646 (1956); **80**, 1933 (1958).
50. Шмитт, Шурч, *Химия и технол. полимеров*, **1961**, № 8, 63.
51. C. Marvel, K. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1647 (1943).
52. H. Frisch, C. Schuerch, M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **11**, 559 (1953).
53. Пино, Карделли, Лоренци, Материалы симпозиума по макромолекулярной химии, Париж, 1963 г.
54. P. Pino, F. Ciardelli, G. Lorenzi, *Makromolek. Chem.*, **70**, 182 (1964).
55. P. Pino, F. Ciardelli, G. Lorenzi, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1487 (1962).
56. T. Tsuruta, S. Inoue, I. Tsukuma, *Makromolek. Chem.*, **84**, 298 (1965).
57. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Там же, **53**, 215 (1962).
58. S. Inoue, T. Saegusa, J. Furukawa, Там же, **53**, 230 (1962).
59. S. Inoue, T. Tsuruta, N. Joshida, Там же, **79**, 37 (1964).
60. Цурута, Иноуэ, Ишимори, Йошида, *Химия и технол. полимеров*, **1964**, № 2, 66.
61. О. В. Крылов, В. С. Лившиц, *Tetrahedron Letters*, **15**, 900 (1965).
62. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, *Makromolek. Chem.*, **81**, 100 (1965).
63. M. E. Pruitt, J. M. Baggett, *Am. пат.* 2706181, 2706189 (1955); *C. A.*, **49**, 9325 (1955).
64. K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, *Makromolek. Chem.*, **80**, 149 (1964).
65. K. Matsuura, T. Tsuruta, J. Terada, S. Inoue, Там же, **81**, 258 (1965).
66. H. Mark, *SPE Journal*, **14**, № 011, 47 (1958).
67. G. Natta, M. Farina, M. Donati, *Makromolek. Chem.*, **43**, 251 (1961).
68. G. Natta, L. Porri, *Patent Appl.*, 8869/61 (Цит. по¹).
69. G. Natta, L. Porri, *Chim. e Ind. (Milano)*, **43**, 529 (1961).
70. G. Natta, L. Porri, S. Valenti, *Makromolek. Chem.*, **67**, 225 (1963).
71. А. Алнев, Кандид. диссертация, Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1965.
72. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, *Makromolek. Chem.*, **43**, 68 (1961).
73. G. Natta, M. Farina, *Tetrahedron Letters*, **11**, 703 (1963).
74. R. Cahn, C. Indold, V. Prelog, *Experientia (Basel)*, **12**, 81 (1956).
75. M. Farina, G. Bressan, *Makromolek. Chem.*, **61**, 78 (1963).
76. M. Farina, M. Peraldo, G. Natta, *Angew. Chem.*, **77**, 149 (1965).
77. G. J. Schmith, C. Schuerch, *J. Polymer. Sci.*, **49**, 287 (1961).
78. Odental, *Angew. Chem.*, **73**, 245 (1961).
79. T. Völker в книге Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4, Stuttgart, 1961, стр. 1018.
80. I. Jones, *J. Polymer Sci.*, **33**, 15 (1958).
81. G. Losse, B. Jeschkeit, G. Fickert, H. Rabe, *Naturforsch.*, **17b**, 419 (1962).
82. J. Bunnett, J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5893 (1952).
83. N. Grubhofer, L. Schleith, *Naturwiss.*, **40**, 508 (1953).
84. G. Manecke, G. Günzel, *Makromolek. Chem.*, **51**, 199 (1962).
85. E. Huseman, G. Müller, Там же, **49**, 238 (1961).
86. G. Schramm, H. Grötsch, W. Pollmann, *Angew. Chem.*, **74**, 53 (1962).
87. F. Michael, A. Böckmann, *Makromolek. Chem.*, **51**, 97 (1962).
88. K. Dook, H. Campbell, *J. Polymer. Sci.*, **18**, 215 (1955).
89. R. Schulz, *Makromolek. Chem.*, **65**, 106 (1963).
90. А. И. Лазарев, *ЖОХ*, **3**, 14 (1945).
91. В. С. Киселев, А. М. Лубман, *ЖПХ*, **22**, 104, 115 (1949).
92. Т. С. Согомонянц, М. В. Волькенштейн, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 623.
93. W. Markwald, R. Meth, *Ber.*, **38**, 801 (1905).
94. W. Markwald, A. McKenzie, *Ber.*, **32**, 2130 (1899).

95. И. Н. Топчиева, В. К. Злобин, В. М. Потапов, Р. Я. Левина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *Высокомолекулярные соединения*, **3**, 512 (1964).
96. И. Н. Топчиева, Кандид. диссертация, МГУ, Хим. фак., М., 1965.
97. М. Диксон, Э. Уэбб, *Ферменты*, М., ИЛ, 1961.
98. V. Lorber, M. Utter, H. Rudney, M. Cook, *J. Biol. Chem.*, **185**, 689 (1950).
99. Д. Кошланд, Катализ в живой природе и пробирке, в книге «Горизонты биохимии» под ред. Л. А. Тумермана, «Мир», М., 1964, стр. 208.
100. S. Tsuboyama, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1004 (1962).
101. N. S. Chu, C. Price, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1103 (1963).
102. Ф. Боллум, В книге *Нуклеиновые кислоты* под ред. А. Н. Белозерского, «Мир», М., 1965, стр. 9.
103. С. Е. Бреслер, *Введение в молекулярную биологию*, изд. АН СССР. М.—Л., 1963, стр. 242.
104. S. Weiss, T. Nakamoto, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **47**, 1400 (1961).
105. Дж. Хервиц, Дж. Огест, в книге *Нуклеиновые кислоты* под ред. А. Н. Белозерского, «Мир», М., 1965, стр. 74.
106. G. Schramm, *Angew. Chem.*, **74**, 53 (1962).
107. G. Natta, G. Dell'Asta, G. Mazzanti и другие, *Makromolek. Chem.*, **54**, 95 (1962).
108. Фарина, Натта, Брессан, *Химия и технол. полимеров*, **4**, 9 (1964).

Химический факультет
каф. высокомолекулярных соединений
МГУ им. М. В. Ломоносова
