

УДК 541.64 : 541.124.7

РЕАКЦИЯ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ

Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак и Б. А. Розенберг

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	714
2. Кинетические и термодинамические особенности реакции передачи цепи с разрывом (ПЦР)	716
3. ПЦР как обменная реакция	726
4. Методы идентификации реакции ПЦР	732

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы образования макромолекул могут быть разбиты на два класса: цепные, которые включают многообразные методы полимеризации, и нецепные, к которым можно отнести поликонденсационные и ступенчатые.

Еще в 1934 г. Семенов¹ определил реакцию полимеризации как неразветвленный цепной процесс и предсказал возможность протекания в полимеризационной системе реакций передачи цепи вообще и через полимер, в частности.

В последние годы, в связи с развитием химии гетероцепных полимеров, был открыт ряд явлений, весьма специфичных как в химическом, так и в кинетическом отношении.

В начале 40-х годов был отмечен факт деструктирующего влияния исходных веществ на образующийся при поликонденсации полимер². Позднее Коршаком с сотрудниками³⁻⁵ было показано, что в процессах образования полиэфиров и полиамидов методом поликонденсации имеет место интенсивный межцепной обмен, идущий по механизму перэтерификации и переамидирования. Это явление было использовано для синтеза смешанных полимеров типа полиэфиров, полиамидов и полиамидоэфиров.

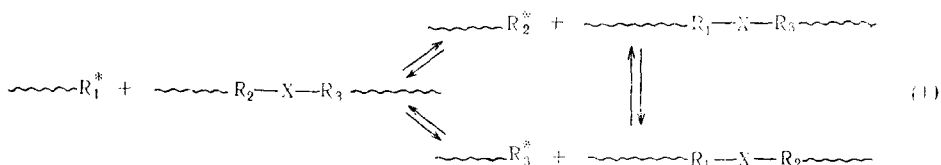
Способность к межцепному обмену была вначале приписана лишь поликонденсационным процессам³⁻⁵, причем этот факт расценивался даже как одно из фундаментальных отличий процессов поликонденсации и полимеризации.

Способность к межцепному обмену, на самом деле, определяется лишь строением макромолекулы и типом активного центра и характерна, по-видимому, для всех гетероцепных полимеров, независимо от метода их получения, поэтому подобный обмен может протекать как в процессе поликонденсации, так и полимеризации, а также со сформированными полимерными гетероцепными молекулами, независимо от способа их образования.

Изучение процессов полимеризации и сополимеризации триоксана привело⁶⁻¹² к выводу о наличии в системе межцепного обмена аналогичного типа, идущего по механизму переацеталирования.

В 1962 г. Ениколопян⁸ указал на возможность протекания межцепного обмена в процессах полимеризации по механизму, позднее получившему название передачи цепи через полимер с разрывом (ПЦР).

Химическая сущность реакции ПЦР заключается в обменном взаимодействии двух молекул, одна из которых представляет собой активный центр, а вторая — неактивную макромолекулу, протекающем по механизму гомолитического или гетеролитического замещения. В общем виде механизм реакции ПЦР можно записать так:



где X — гетероатом (O, S, N, P, Si, M — металл и т. д.), $\sim R_i^*$ — активная макромолекула (катион, анион или радикал).

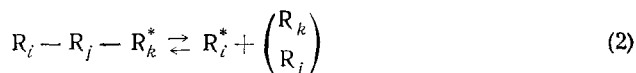
Предложенный механизм является достаточно универсальным, и можно полагать, что по указанному механизму протекает межцепной обмен, а так же так называемые «деструктивные» реакции полимерной цепи с исходными или близкими к ним по природе веществами, протекающими при поликонденсации. Действительно, как было показано Коршаком с сотрудниками^{3,4}, систематически исследовавшими эти реакции на большом числе примеров, межцепной обмен значительно ускоряется в присутствии катализаторов, представляющих собой вещества кислотного или основного характера. Концевые группы исходных веществ могут катализировать процесс, однако скорость межцепного обмена в этом случае ниже, чем со специально добавленными катализаторами. Реакция обмена очень сильно тормозится, если она протекает между макромолекулами с блокированными концевыми группами (например, с алкилированными концевыми группами).

Приведенные факты, несомненно, свидетельствуют о том, что указанные реакции протекают через некие ионные состояния, по всей вероятности, как реакция нуклеофильного замещения по схеме (1).

Как видно из схемы (1), реакция ПЦР должна при гомополимеризации приводить к перераспределению растущих макромолекул по размерам⁹, а при взаимодействии различных по химической природе полимерных цепей — к образованию блок-сополимеров¹⁰. Отметим, что рассматриваемая реакция является, по-видимому, одним из наиболее общих методов модификации основной и боковой цепей полимера. Она может быть использована для получения смешанных гетероцепных и карбо-гетероцепных макромолекул.

Если $\sim R_i^*$ — низкомолекулярное вещество, то в результате протекания реакции ПЦР должны образоваться полимеры с заданными концевыми группами. Это открывает широкие перспективы для синтеза полимеров и олигомеров с реакционноспособными концевыми группами. Важное практическое значение реакции ПЦР, когда $R_i \sim$ низкомолекулярное вещество, заключается также в открывающихся возможностях синтеза термостабильных полимеров, имеющих низкую предельную температуру полимеризации. Этот метод с успехом использован для решения проблемы получения термостабильного полиоксиметилена.

Интересная особенность реакции ПЦР заключается в том, что активный центр макромолекулы может атаковать свою же цепь



В этом случае может образоваться циклическая макромолекула¹². Можно полагать, что при этом должны образовываться также весьма своеобразные полимеры, имеющие структуру «кольцо в кольце» (поликатенаны). Если в реакции ПЦР будут участвовать два различных по составу полимера, то будут образовываться сополимеры без наличия химической связи.

Существенной особенностью полимерных систем, в которых имеет место реакции ПЦР, как это видно из схемы (1), является то обстоятельство, что каждая «мертвая» полимерная цепь может стать «живой». Кроме того, «мертвая» полимерная система может быть «оживлена» путем внесения в нее соответствующего возбудителя. Ни одна из известных в полимерной химии реакций, кроме ПЦР, не может вовлечь в процесс полимеризации «мертвые» цепи без их существенного изменения. Таким образом, понятие «живой» системы является более широким, чем это определено Шварцем¹³.

Детальный термодинамический, кинетический и химический анализы реакции ПЦР, проведенные в лаборатории кинетики полимеризационных процессов ИХФ АН СССР, показали ее большое своеобразие, позволяющее считать ее новым, пятым, элементарным актом процессов полимеризации.

В настоящей работе будет сделана попытка систематизации и обобщения данных по ПЦР, а также анализа возможностей использования этой реакции для модификации полимеров.

2. Кинетические и термодинамические особенности реакции ПЦР

Своеобразие полимерных систем по сравнению с низкомолекулярными химическими объектами с термодинамической точки зрения заключается в том, что они носят статистический характер, т. е. имеют определенное распределение по величинам макромолекул и их составу. Это, несомненно, должно накладывать отпечаток на характер процессов, протекающих в полимерных системах.

Действительно, независимо от природы самих полимерных молекул, от их состояния в системе, от их взаимодействия друг с другом и с окружающей средой, само распределение по размерам будет менять энтропию системы. Рассмотрим реакцию, ведущую к изменению распределения макромолекул по размерам. Положим при этом, что изменение осуществляется путем обмена эквивалентных связей; поскольку внутренняя энергия системы будет зависеть от суммарной энергии связей, которая, как мы условились, не изменилась, а также от взаимодействия макромолекул друг с другом и средой, но последнее зависит от общего числа сегментов, которое также не изменилось, то рассматриваемая реакция не меняет внутренней энергии системы.



Полная энтропия системы будет складываться из энтропии конфигурационной, из энтропии сегментов и энтропии взаимодействия макромолекул друг с другом и со средой; высказанные относительно энтальпии соображения справедливы и по отношению к энтропии, за исключением

конфигурационной энтропии, величина которой зависит от длины макромолекулы следующим образом:

$$S_{R_j} = R \ln (a^j), \quad (4)$$

где j — длина макромолекулы, a — число возможных расположений в пространстве сегмента, один конец которого закреплен.

Поскольку энтропия системы равна сумме энтропий компонентов, то видно, что конфигурационная энтропия при такой реакции также не меняется.

Из того факта, что полимерная система является системой статистической, следует, что необходимо учитывать распределительную энтропию системы. Строго говоря, любая физическая система является статистической в отношении распределения различных видов энергии. Однако перераспределение энергии происходит с такой быстротой, что, за исключением редких случаев, распределение энергий можно считать равновесным, Больцмановским. Иное дело в полимерных системах, где распределению подлежат звенья макромолекул. Очевидно, что такого перераспределения не может быть без наличия кинетически подходящего механизма. Если такой механизм возможен, то реакция приведет к установлению равновесного распределения, характер которого легко установить из предположения максимума энтропии. Именно энтропия является движущей силой обменных реакций такого типа.

Действительно, учет энтропии распределения дает для реакции:

$$\Delta S = R \left\{ \ln \frac{(i+j)!}{(i+k)!(j-k)!} - \ln \frac{(i+j)!}{i!j!} \right\} = R \ln \frac{j!i!}{(i+k)!(j-k)!} \quad (5)$$

Решение задачи о максимальной энтропии распределения¹⁴ при условиях

$$\sum_j R_j = N; \quad \sum_j jR_j = M$$

дает (аналогично распределению Больцмана):

$$R_j = \frac{N^2}{M} \left(1 - \frac{N}{M} \right)^{j-1} \approx \frac{N^2}{M} e^{-\frac{N(j-1)}{M}} \quad (6)$$

Вопрос о распределении макромолекул по составу более сложен, поскольку строение сополимера будет влиять как на внутреннюю энергию макромолекулы, так и на ее энтропию, так что возможен случай, когда даже при наличии механизма, ведущего к перераспределению, максимальная энтропия распределения не будет достигнута из-за повышения внутренней энергии или снижения энтропии самих макромолекул.

Действительно, перераспределение последовательностей $A \dots A$ и $B \dots B$ в одной цепи связано с разрывом связей $A-A$, $B-B$ и образованием двух связей $A-B$ или наоборот. При этом на каждый такой обмен выигрыш (или проигрыш) энергии будет определяться:

$$\Delta E = 2 \left(\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right), \quad (7)$$

т. е. на перераспределение будет оказывать влияние, кроме распределительной энтропии, изменение внутренней энергии. В крайнем случае.

когда

$$\epsilon_{AB} \ll \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \quad (8)$$

перераспределение, по-видимому, совсем не пойдёт, несмотря на явный проигрыш в распределительной энтропии.

Передача цепи с разрывом является кинетическим механизмом, позволяющим системе прийти к наиболее вероятному распределению, соответствующему максимальному значению энтропии. Возможны, по-видимому, и другие механизмы, однако такие реакции, встречающиеся в полимерной химии, связаны или с коренным изменением системы¹⁵⁻¹⁷, или действуют только на макрорадикалы или макроионы, т. е. на «живую» часть макромолекул, не затрагивая погибших (обратимая полимеризация)¹⁸.

На кинетическое своеобразие ПЦР впервые было указано в работе^{8,9}. Изучая межцепной обмен в системе, состоящей из R молекул со средней степенью полимеризации \bar{P} , причем все концы молекул активные, т. е. реакцию



Иванов, Шагинян и Ениколопан⁹ дали кинетическое уравнение для концентрации любого j -мера:

$$\begin{aligned} \frac{dR_j}{dt} = & -2kR_jR - 2kR_j \sum_1^N iR_i + 2k \sum_{i=j}^N \sum_{e=j}^N R_iR_e + \\ & + 2k \sum_1^j \sum_{i=i}^j R_iR_e + 4k \sum_{i=j}^N \sum_1^N R_iR_e \end{aligned} \quad (10)$$

При этом k не зависит от j, i, e .

В равновесном случае

$$\frac{dR_j}{dt} = 0 \quad (11)$$

Полученное уравнение даёт значение для R_j :

$$R_j = \frac{R}{\bar{P}} \cdot e^{-j/\bar{P}} \quad (12)$$

Это означает, что независимо от начального распределения, наличие ПЦР приводит к распределению Семенова — Флори^{1,21}, которое было дано для равновесной полимеризации и поликонденсации. При этом, как можно показать,

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_N} = 2.$$

Полученное распределение было экспериментально показано на примере катонного обмена между низкомолекулярными диметиловыми эфирами полиоксиметиленгликоля¹⁹, поскольку молекулярно-весовое распределение (МВР) трудно определить для высокополимерных образцов.

Диспропорционирование диметилового эфира диоксиметиленгликоля (степень полимеризации $P=2$) под действием серной кислоты (0,06%) при 120° приводит к появлению целого набора олигомеров, начиная с метилала, в количестве, не зависящем ни от концентрации катализа-

тора, ни от температуры. Независимость получающегося состава от условий проведения реакции свидетельствует о равновесном характере распределения.

Сопоставление полученного распределения с функцией (5) невозможно, поскольку последняя выведена для случая, когда $j \gg 1$; в случае же олигомеров пренебрегать длиной одного из двух мономерных звеньев по сравнению с длиной всей молекулы невозможно.

Для получения функции распределения в случае низкомолекулярных олигомеров был применен статистический метод, который привел к выражению (6), выведенному ранее (стр. 717) термодинамическим путем:

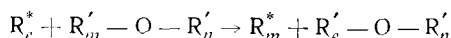
$$R_n = \left(\frac{1}{2}\right)^n = e^{-0,693n} \quad (13)$$

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты.

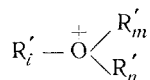
Таким образом, теоретически и экспериментально показано, что наличие ПЦР приводит к наиболее вероятному распределению по молекулярным весам.

Следует отметить, что приведенные результаты получены в предположении о независимости константы скорости ПЦР от степени полимеризации атакующей активной молекулы и атакуемой молекулы, т. е. не зависит от места атаки. Это допущение однозначно может быть доказано только на основании кинетических данных. С этой целью изучали кинетику установления равновесия²⁰ на примере реакции диспропорционирования диметилового эфира диоксиметиленгликоля с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора.

Расчет кинетики проводили по схеме, аналогичной схеме (3):



здесь R'_i представляет собой радикальный остаток, имеющий строение $\text{CH}_3 - (\text{OCH}_2)_i -$, а R'_i — карбониевый ион соответствующего строения или радикал, входящий в оксониевый ион:



Система кинетических уравнений, соответствующая приведенной схеме, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{d\tau} &= R \sum_{i=1}^n R_i^* - \sum_{e=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-e} R_i R_e^* - n R_n R^* \\ \frac{dR_n^*}{d\tau} &= \left(R - \sum_{i=1}^{n-1} R_i \right) R^* - n R R_n^* \\ d\tau &= 2kdt \end{aligned} \quad (14)$$

где R_i — концентрация молекул $\text{CH}_3 - (\text{OCH}_2)_i \text{OCH}_3$,
 R — общая концентрация всех молекул,

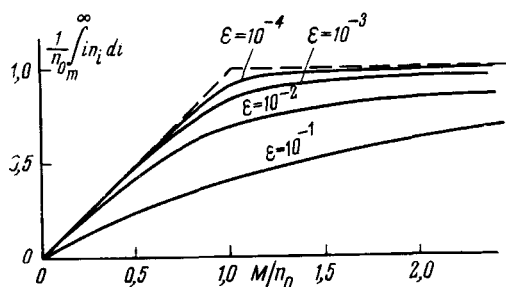


Рис. 1. Зависимость массы циклических макромолекул от концентрации полимера при различных значениях параметра ϵ^{12}

R_j^* — концентрация активных центров,
 n — среднее число групп $—(OCH_2)—$, приходящееся на одну молекулу,
 k — константа скорости взаимодействия активного центра с нейтральной молекулой
 (предполагается, что k не зависит от R_e^* , R_m' и R_n').

Систему можно решить последовательно. Для первых трех членов ($n = 1, 2, 3$) получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} R_1 &= R \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-R^* \tau} \right) \\ R_2 &= R \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} e^{-R^* \tau} + \frac{1}{4} e^{-2R^* \tau} \right) \\ R_3 &= R \left(\frac{1}{8} + \frac{1}{8} e^{-R^* \tau} - \frac{1}{8} e^{-2R^* \tau} - \frac{1}{8} e^{-3R^* \tau} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Для суммарной концентрации остальных молекул справедлива формула:

$$R_{ост} = R \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{8} e^{-R^* \tau} - \frac{1}{8} e^{-2R^* \tau} + \frac{1}{8} e^{-3R^* \tau} \right) \quad (16)$$

Полученные уравнения полностью описывают экспериментальные результаты, причем наилучшее совпадение получается при значении константы скорости $k = 2,1 \cdot 10^{-2}$ л/моль · сек. Совпадение расчета и эксперимента подтверждает исходные предположения авторов об эквивалентности всех ацетальных связей.

Одним из наиболее важных вопросов в кинетике полимеризации является вопрос о роли ПЦР на разных стадиях процесса. Ясно, что в отсутствие реакции роста цепи ПЦР будет приводить к распределению Семенова — Флори^{1, 21}, однако рост цепи будет возмущать это распределение таким образом, что при очень малых скоростях реакции ПЦР (в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи и при мгновенном иницировании) распределение по размерам будет описываться законом Пуассона¹⁸:

$$R_j = R \frac{\bar{P}^j}{j!} e^{-\bar{P}} \quad (17)$$

Оценим соотношение скоростей этих реакций.
 Скорость реакции роста:

$$\omega_p = k_p R M_0 (1 - \alpha) \quad (18)$$

где α — глубина превращения, R — концентрация активных центров, M_0 — начальная концентрация мономера.

Скорость реакции ПЦР:

$$\omega_{ПЦР} = k_{п} R M_0 \alpha \quad (19)$$

Близость МВР в системе к экспоненциальному будет определяться отношением скоростей:

$$\frac{\omega_{ПЦР}}{\omega_p} = \frac{k_{п}}{k_p} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (20)$$

Необходимо учесть, однако, что реакция роста цепи изменяет длину на одно звено, в то время как реакция ПЦР изменяет на величину порядка длины цепи, т. е. отношение скоростей следует умножить на среднюю степень полимеризации \bar{P} . Таким образом, фактор интенсивности передачи

$$\varphi = \varepsilon \bar{P} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Как видно, относительная интенсивность ПЦР резко возрастает к концу процесса полимеризации. Действительно, исследование полимеризации тетрагидрофурана показало, что роль ПЦР, проявляющая себя в повышении вязкости системы, особенно сказывается в самом конце полимеризации, когда реакция роста практически прекратилась²².

Берлин, Иванов, Ениколопан¹² теоретически рассмотрели возможность циклообразования при протекании реакции ПЦР по схеме (2). Авторы вывели уравнение для МВР в системе с учетом образования циклов. При этом:

$$h_i = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{1}{i^{3/2}} e^{-i/l} \quad (21)$$

$$N_i = \frac{N}{l} e^{-i/l}$$

где l — средняя степень полимеризации линейных молекул, h_i , N_i — концентрации циклических и линейных молекул с длиной соответственно, α, β — константы скоростей циклизации и межцепного обмена соответственно.

Анализ полученных уравнений приводит к ряду интересных следствий. На рис. 1 приведены зависимости массы циклических макромолекул для различных значений параметра

$$\varepsilon = \frac{mN}{h_0} \quad (22)$$

где $h_0 = \lim_{l \rightarrow \infty} \int_m^{\infty} e^{-i/l} \frac{dj}{j^{3/2}} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{2}{\sqrt{m}}$ — предельное количество мономера в циклах.

Из рис. 1 видно, что при $M_0 < h_0$ почти весь полимер является циклическим, а при $M_0 > h_0$ масса циклического полимера практически постоянна. Оценка дает для h_0 и ε значение порядка $4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и 10^{-3} соответственно. Таким образом, в некоторых случаях полимер может быть практически полностью переведен в циклическое состояние.

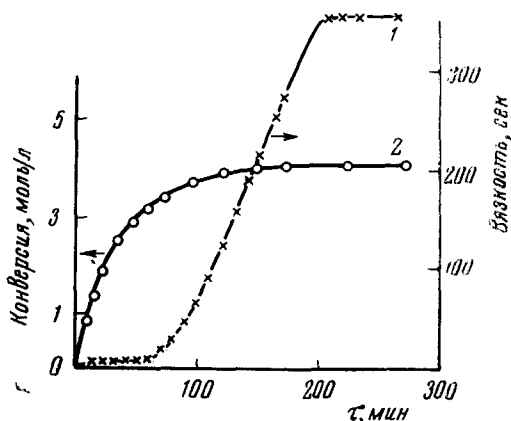
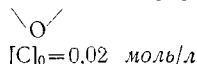


Рис. 2. Изменение вязкости (1) полимеризационной среды и глубины превращения (2) в зависимости от времени протекания процесса полимеризации тетрагидрофурана в растворе диэтилового эфира при 20° в присутствии каталитической системы $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 - CH_2 - CH - CH_2Cl$ ²² $[M]_0 = 7,0 \text{ моль/л}$;



Рассмотрение общего МВР дает для отношения \bar{P}_w/\bar{P}_N следующее:

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_N} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{h_0}{M_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\epsilon} \quad (23)$$

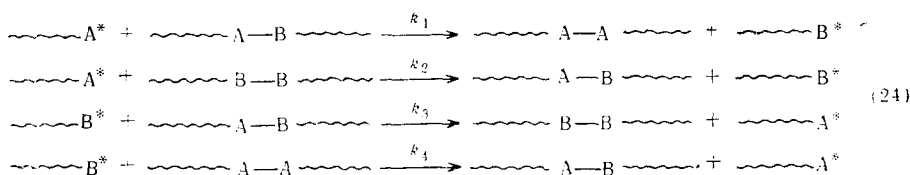
которое показывает, что реакция циклизации может явиться одной из возможных причин большой полидисперсности продуктов полимеризации.

Действительно, выполненные в последние годы экспериментальные работы по полимеризации гетероциклов²³⁻²⁷, а также более ранние по поликонденсации²⁸⁻³¹ показали, что в этих условиях возможно образование макроциклов.

Наличие в системе реакции ПЦР приводит к перераспределению макромолекул не только по длинам, но и по составу.

Рассмотрение влияния ПЦР на состав сополимеров проделали Плечова, Иванов и Ениколопян¹⁰.

Протекающие в случае сополимера бинарного состава реакции ПЦР можно представить в виде следующей схемы:



Как видно, состав сополимера претерпевает изменение: последовательности (блоки) из одинаковых звеньев могут расщепляться и, наоборот, отдельные блоки из одинаковых звеньев могут «сшиваться», образуя один блок. Таким образом, ПЦР приводит к перераспределению звеньев сополимера по блокам, меняя само число блоков в макромолекуле.

По аналогии со среднечисловой степенью полимеризации, можно ввести S_A и S_B , средние длины блоков $\sim A...A \sim$ и $\sim B...B \sim$. Если среднее число однотипных блоков в макромолекуле l , то, как нетрудно заметить,

$$S_A = \frac{m_A}{l}, \quad S_B = \frac{m_B}{l}$$

где m_A и m_B — количество звеньев А и В в молекуле соответственно.

Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение l и $[A^*]$, дает при равновесии уравнение:

$$l^2 - \kappa [m_A - l] [m_B - l] = 0 \quad (25)$$

где

$$\kappa = \frac{k_2 k_4}{4k_1 \cdot k_3}$$

Отметим, что при $\kappa=1$, выражение для l трансформируется:

$$l = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (26)$$

и

$$\bar{S}_A = 1 + \frac{m_A}{m_B}, \quad \bar{S}_B = 1 + \frac{m_B}{m_A} \quad (27)$$

Это означает, что звенья сомономера, присутствующего в небольшом, по сравнению со вторым компонентом, количестве, распределены по одному.

Уравнение (26) можно получить из чисто статистического подхода^{32, 33}.

Таким образом, протекающая в системе реакция ПЦР приводит к перераспределению звеньев в макромолекуле независимо от того, каким было распределение вначале.

При отсутствии реакции ПЦР средняя длина блоков целиком определяется константами сополимеризации по формулам

$$\bar{S}_A = r_1 \varepsilon + 1; \quad \bar{S}_B = \frac{\varepsilon}{r_2} + 1 \quad (27')$$

Несоответствие состава сополимера, определенного экспериментально и вычисленного по формулам (2), было отмечено в работах по сополимеризации диоксолана со стиролом³⁴ и 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклогбутана с β -пропиолактоном³⁵ и, по-видимому, может быть объяснено протеканием в системе реакции ПЦР.

Рассмотрение кинетики сополимеризации с учетом реакции ПЦР приводит к выражениям для скорости и состава сополимера, отличным от классических.

Для малых глубин превращения, когда можно пренебречь расходом мономера, и $k_2 = 0$, получаем:

$$\alpha + \frac{k_{12}\varepsilon}{k} \left(1 - \frac{k_{21}}{K_{11}}\right) \ln \left\{1 + \frac{k_1 \alpha}{k_{21} + k_{12}n} \frac{k_{21}}{k_{11}}\right\} = K_{11} C_0 t \quad (28)$$

где
$$\alpha = \frac{m_A}{A}; \quad n = \frac{B}{A}$$

В случае отсутствия ПЦР, изменение α со временем выразится прямой

$$\alpha = k_{11} C t_0 \cdot \frac{1 + k_{12}/k_{11} \cdot n}{1 + k_{12}/k_{21} \cdot n} \quad (29')$$

в то время, как в случае интенсивного протекания передачи через полимер

$$\alpha = k_{11} k C_0 t \quad (29'')$$

Физический смысл полученных соотношений ясен: ПЦР приводит к большему, по сравнению с обычной сополимеризацией, количеству активных центров типа A^* ; это увеличивает скорость накопления компонента А, если $k_{11} > k_{21}$

$$\left(\frac{1 + k_{12}/k_{11} \cdot n}{1 + k_{12}/k_{21} \cdot n} < 1 \right) \text{ и уменьшает, если } k_{11} < k_{21} \left(\frac{1 + k_{12}/k_{11} \cdot n}{1 + k_{12}/k_{21} \cdot n} > 1 \right)$$

Очевидно, что изменение скорости полимеризации каждого из компонентов при наличии в системе ПЦР по сравнению с классической схемой сополимеризации должно привести к изменению уравнения состава Майо — Льюиса^{36, 37}.

Действительно, как получено в³⁶, мгновенный состав сополимера при наличии реакции ПЦР описывается уравнением:

$$n = \frac{1}{2} \left[\frac{\varepsilon r_1 r_3 - r_2 r_4}{r_3} - \frac{\varepsilon + r_2}{r_3} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] + \sqrt{\left[\frac{\varepsilon r_1 r_3 - r_2 r_4}{r_3} - \frac{\varepsilon + r_2}{r_3} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right]^2 + 4 \left[\frac{r_4}{r_3} + \frac{r_1 \varepsilon}{r_3} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right]} \quad (30)$$

где r_1 и r_2 — константы сополимеризации,

$$r_3 = \frac{k_4}{k_{21}}; \quad r_4 = \frac{k_2}{k_{12}}; \quad n = \frac{m_A}{m_B}; \quad \varepsilon = \frac{A_0}{B_0}, \quad \alpha = \frac{m_B}{B_0}$$

При отсутствии ПЦР ($r_3 = r_4 = 0$) уравнение (18) совпадает с классическим уравнением мгновенного состава сополимера. В том случае, когда хотя бы один из параметров r_3 и r_4 отличен от нуля, состав, определяемый формулой (18), может значительно отклоняться от классического. Это отличие возрастает с увеличением α .

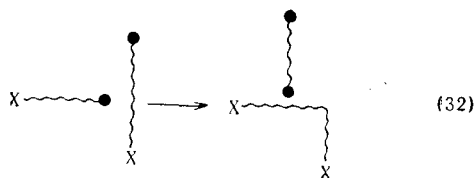
Замечательным следствием наличия в системе ПЦР является особый вид «живого» состояния системы.

Открытое и изученное Шварцем¹³ «живое» состояние полимеров связано с отсутствием в системе реакций гибели активных центров и отсутствием любых реакций ограничения цепи вообще, и поэтому возможно только в абсолютно чистых системах. Характерным для такого состояния является МВР типа Пуассона¹⁸, линейный рост степени полимеризации с глубиной превращения и строгое выполнение равенства

$$\bar{P}_N = \frac{\Delta M}{C} \quad (31)$$

где C — общее количество активных центров, ΔM — количество заполимеризованного вещества, \bar{P}_N — средняя степень полимеризации.

Как уже указывалось, протекание реакции ПЦР приводит к экспоненциальному распределению по молекулярным весам независимо от деталей механизма полимеризации. При этом оборванные макромолекулы принимают участие в ПЦР и не нарушают распределения, как это происходит в случае обычных «живых» полимеров. Те молекулы, с обоих концов которых находятся «погибшие» концевые группы, могут за счет ПЦР получить опять активные концы. При этом, как легко можно заметить, должны иметь место цепи, оба конца которых являются активными:



Поэтому в реакциях роста цепи будут принимать участие все молекулы: живые и мертвые, поскольку обмен концами между макромолекулами будет происходить постоянно. Таким образом, в некотором смысле все молекулы системы, независимо от характера их концевых групп, являются «живыми».

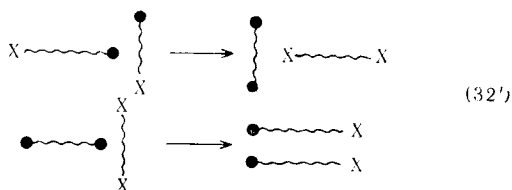
Исследования зависимости молекулярного веса от глубины превращения при полимеризации триоксана^{38, 39} показали, что вязкостный молекулярный вес линейно растет с глубиной превращения, что дало основание считать полиоксиметиленовые молекулы живыми³⁸. Однако по-

следующие эксперименты показали, что наклон прямой в координатах: \bar{M}_w — глубина превращения, зависит от температуры, причем это не связано с разной степенью иницирования³⁸. Это однозначно свидетельствует о наличии в системе реакций ограничения цепи, по-видимому, передачи на примесях с константой скорости передачи много большей, чем константа скорости роста. Сохранение линейной зависимости средне-вязкостного молекулярного веса от глубины превращения возможно только при наличии интенсивной ПЦР, позволяющей всем молекулам принимать участие в реакции роста цепи и сохраняющей пропорциональность между числовым и весовым молекулярными весами.

Таким образом, именно при полимеризации триоксана проявляет себя этот особый вид «живого» состояния молекул.

Интересно рассмотреть, каково распределение концевых групп по цепям.

Если макромолекулы могут иметь только два типа концевых групп: активные и неактивные, то в системе будут находиться три типа молекул: обе концевые группы активные, только одна активная, а вторая неактивная, обе группы неактивные. Переход молекул одного типа в другой будет протекать по схеме



Система уравнений, описывающая процесс, такова:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = \frac{dC}{dt} = -2 \frac{dB}{dt} &= \frac{1}{2} k_B \sum j B_j - 2k_A \sum j C_j \\ 2A + B &= a; \\ 2C + B &= b \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь символом A обозначены молекулы с обоими активными группами, B — с одной активной группой, C — с обоими неактивными группами; a — общая концентрация активных групп, b — неактивных.

Полагая, что в результате реакции ПЦР устанавливается равновесное МВР и распределение по концевым группам, причем равновесное МВР наблюдается не только в системе вообще, но и в каждой из групп молекул также, получим:

$$\frac{A}{A+B+C} = \frac{a^2}{(a+b)^2}; \quad \frac{B}{A+B+C} = \frac{2ab}{(a+b)^2}; \quad \frac{C}{A+B+C} = \frac{b^2}{(a+b)^2} \quad (34)$$

Отметим, что указанное распределение по концевым группам можно получить из чисто вероятностных соображений, считая, что вероятность нахождения какой-либо группы с одного конца цепи равна ее доле в общем количестве концов, а вероятность нахождения двух каких-либо групп с двух концов цепи равна произведению вероятностей для каждой из групп в отдельности. Доля макромолекул определенного типа определяется вероятностью их образования.

Кинетическое рассмотрение обмена между молекулами, имеющими более чем два типа концевых групп, достаточно сложно, но приводит к такому же результату.

Как видно из вышеизложенного, кинетический и вероятностный подход к рассмотрению распределения макромолекул по длинам, составам и концевым группам приводит к одним и тем же результатам, что является следствием энтропийного характера реакции ПЦР.

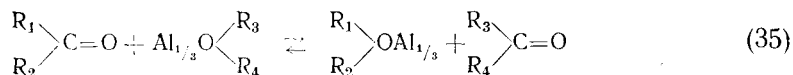
3. ПЦР как обменная реакция

Простое и удобное моделирование реакций ПЦР может быть осуществлено на низкомолекулярных соединениях, имитирующих те функциональные группы, которые могут подвергаться реакции ПЦР, будучи фрагментами основной или боковой цепи полимера. Такого типа модельные обменные реакции должны отвечать ряду требований, обусловленных химической спецификой протекания реакций ПЦР на высокомолекулярных соединениях.

Эти реакции должны быть обратимы. Это следует из того, что необходимым условием протекания реакции при полимеризации является требование, чтобы образующийся после акта передачи новый активный центр был в состоянии вести процесс полимеризации и ПЦР. В случае протекания реакции ПЦР для различных гомополимеров константы скорости M_1^* по отношению к M_1-M_1 и M_2-M_2 , равно как и M_2^* по отношению к M_1-M_1 и M_2-M_2 , будут различными, однако для осуществления реакции ПЦР необходимо, чтобы все эти реакции имели место, что также практически означает, что реакция должна быть обратимой.

Вторым важным требованием для модельных реакций обменного взаимодействия является выполнение принципа неуничтожимости функциональных групп. Это означает, что в процессе реакции исходные функциональные группы не должны претерпевать каких-либо химических превращений; происходит лишь обмен радикалов, связанных с функциональными группами.

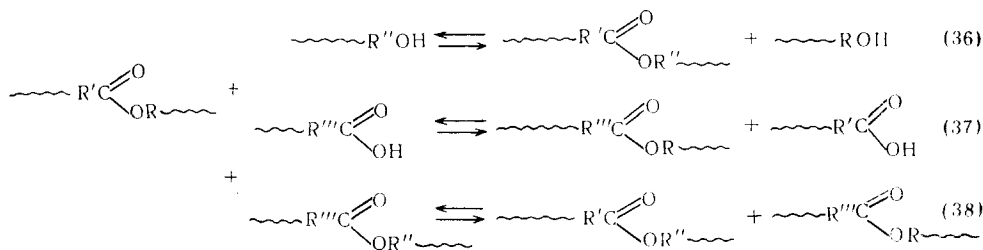
Учитывая последнее требование, из рассмотрения обменных реакций следует исключить те реакции, которые хотя формально и похожи на модельные обменные реакции, однако механизм их протекания совершенно иной и связан с изменением функциональных групп в ходе процесса. Так, например, такой реакцией, не отвечающей требованиям, перечисленным выше, однако формально весьма похожей на реакции, моделирующие ПЦР, является восстановление кетонов по Меервейну — Понндорфу — Верлею и окисление спиртов по Оппенауэру⁴⁰:



Другим примером подобного рода реакций может служить открытая советскими биохимиками Браунштейном и Крицман⁴¹ реакция переаминирования.

До настоящего времени практически отсутствуют работы по детальному исследованию механизма обменных реакций, однако некоторые закономерности, полученные при изучении процессов перэтерификации и, в частности, алкоголиза сложных эфиров карбоновых кислот⁴²⁻⁵⁸, позволяют утверждать, что они, как и следовало ожидать, имеют достаточно общий характер для процессов нуклеофильного замещения по карбоксильной группе^{59, 60}.

Рассмотрим некоторые модельные реакции обменного взаимодействия. Приведенные ниже примеры имеют лишь иллюстративный характер и никоим образом не являются исчерпывающей сводкой в этой области. Одной из наиболее изученных модельных реакций является реакция переэтерификации. Она может быть осуществлена в трех вариантах: 1) взаимодействие эфира со спиртом (алкоголиз), 2) взаимодействие эфира с кислотой (ацидолиз) и 3) взаимодействие двух эфиров (эфиролиз).



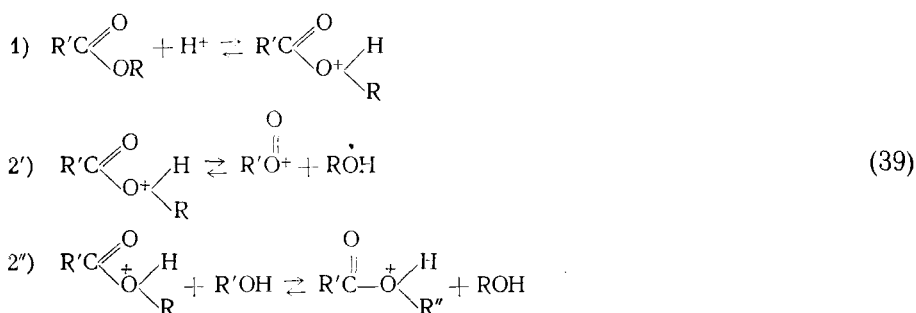
Реакции (36) и (37) имитируют взаимодействие полиэфирной макромолекулы с низкомолекулярной примесью (кислотой или спиртом), реакция (38) — межцепной обмен двух полиэфирных макромолекул.

Скорость реакций (36) и (37) значительно увеличивается в присутствии веществ кислого или основного характера^{44, 46, 61}, а реакция (38) в присутствии кислых катализаторов^{45, 61}. При исследовании реакции алкоголиза было найдено, что более тяжелый углеводородный радикал вытесняет более легкий⁴⁹, однако в некоторых случаях происходит с достаточно высоким выходом и вытеснение более тяжелого алкольного радикала более легким, как это было показано на примере алкоголиза борнилацетата этиловым и бутиловым спиртом⁴⁷. Значительное влияние на скорость обмена оказывает строение радикала R'. Так, обмен сильно замедляется, если в α- и β-положениях к карбоксильной группе находятся двойные связи, как это имеет место для эфиров кротоновой и коричной кислот⁴⁴. Наоборот, присутствие в α-положении к карбоксильной группе электроно-акцепторных групп увеличивает скорость обмена⁴⁴.

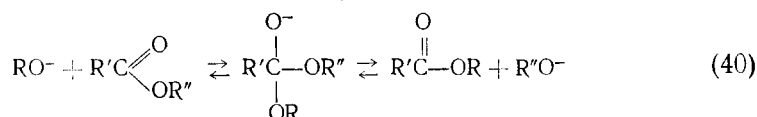
Как было показано в недавно опубликованной работе⁵⁶, количество и сложность строения заместителей в кислотной части малоновых эфиров практически не влияет на выход продуктов алкоголиза.

При алкоголизе ацетатов была определена относительная реакционная способность различных радикалов⁵⁰. Как и следовало ожидать, наиболее реакционноспособны первичные спирты, а затем уже вторичные.

Коршак и Виноградова⁶¹ исследовали кинетику реакции алкоголиза на примере обмена этилстеарата и цетилового спирта. Реакция протекает даже в отсутствие катализаторов, однако для этого требуются очень высокие температуры проведения процесса. Применение щелочных (цетилат натрия) и особенно кислых катализаторов (конц. серная кислота) позволяет значительно снизить температуру реакции при одновременном увеличении ее скорости по сравнению с некаталитической реакцией. Механизм некатализируемого или кислотнo катализируемого процесса алкоголиза, как и хорошо изученной реакции гидролиза сложных эфиров в аналогичных условиях⁶², по-видимому, заключается в быстром образовании ацилалкилоксониевого иона [схема (39)], который затем распадается с образованием ацил-катиона или реагирует со спиртом:



Механизм реакции щелочного алкоголиза заключается в первоначальной атаке алкоксильного аниона на углеродный атом карбоксильной группы, имеющий, вследствие электронно-акцепторного влияния карбонильной группы, некоторый положительный заряд. Образовавшийся промежуточный анион может распадаться двумя путями: либо на исходные продукты, либо с образованием продуктов обмена⁵⁹:

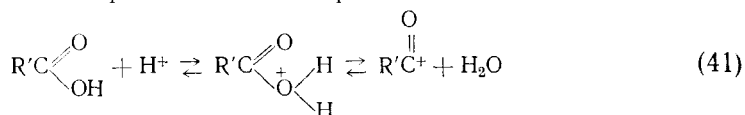


Своеобразные закономерности были обнаружены при исследовании реакции ацидолиза на примере взаимодействия этилстеарата с уксусной кислотой⁶³. Было показано, что в ходе реакции происходит изменение порядка реакции с первого на второй.

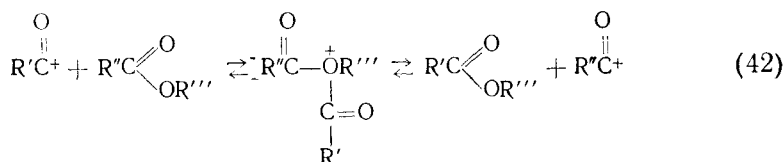
Реакция ацидолиза ускоряется протонными и апротонными кислотами⁶⁴. Она имеет важное синтетическое значение и широко используется для получения виниловых эфиров карбоновых кислот путем ацидолиза винилацетата⁶⁵.

Так же как и в предыдущих случаях, некатализируемый обмен двух эфиров протекает очень медленно и лишь при достаточно высоких температурах⁶⁶. Реакция значительно ускоряется в присутствии щелочных и в еще большей мере в присутствии кислых катализаторов⁶⁶⁻⁶⁸. Скорость реакции пропорциональна концентрации реагентов⁶⁶.

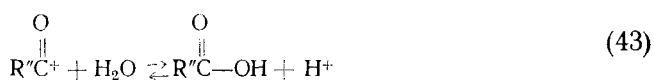
Механизм реакции кислотно-катализируемого ацидолиза, по-видимому, заключается в первоначальном образовании ациливого катиона



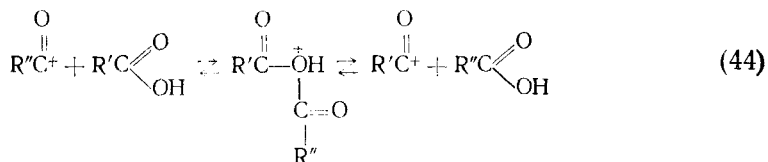
который далее может атаковать молекулу эфира, приводя к реакции обмена эфирной группы:



Регенерация $\text{R}'\text{C}^+$ может произойти или при взаимодействии $\text{R}''\text{C}^+$ с водой



и далее по реакции (41), или непосредственно при взаимодействии $\text{R}''\text{C}^+ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$ с кислотой



Кроме рассмотренных ранее работ советских химиков^{61, 63, 66}, следует отметить работы Флори^{2, 69}, который установил, что алкоголиз полидекамтиленгликольадипината под действием небольших количеств спирта или гликолей (декамтиленгликоля или лаурилового спирта) в присутствии кислого катализатора протекает как реакция первого порядка. Скорость реакции пропорциональна концентрации кислого катализатора. Энергия активации реакции алкоголиза составляет 11,5 ккал/моль. Было найдено также, что рассматриваемая обменная реакция протекает в 11 раз медленнее, чем полиэтерификация декамтиленгликоля и адипиновой кислоты.

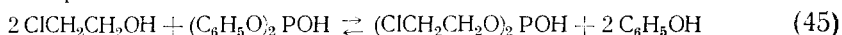
В ряде работ^{70–72} было найдено, что кинетика этих обменных реакций описывается вторым порядком, причем энергия активации некатализируемого обмена в 2—3 раза выше, чем для реакций, катализируемых кислотами или основаниями, и составляет 20—30 ккал/моль.

На основании кинетических данных, при исследовании реакции полиэтерификации на модельных соединениях Коршак и Виноградова^{73, 74} расположили их в следующий ряд в порядке возрастания относительной скорости процесса: эфиrolиз < алкоголиз < ацидолиз. Отметим, однако, что в процессе поликонденсации при синтезе полиэфиров роль реакций ацидолиза и алкоголиза с глубиной превращения будет уменьшаться вследствие расходования функциональных групп, тогда как роль реакции эфиrolиза будет возрастать вследствие накопления полимерных продуктов.

Реакции полиэтерификации легко протекают и с эфирами фосфорных, фосфористых или фосфоновых кислот^{75–80}.

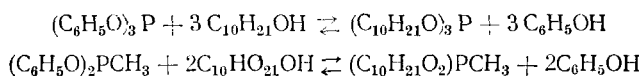
Получение диалкилфосфитов из дифенилфосфитов обменной реакцией последних с алифатическими спиртами было разработано Петровым с сотрудниками⁷⁵.

Реакция протекает по схеме:



Образование продукта реакции идет с довольно высоким выходом, достигая 93%.

Хорошие выходы продуктов обмена были получены и при полиэтерификации ароматических эфиров фосфорных и фосфоновых кислот с алифатическими спиртами⁷⁶. Реакция катализируется алкоголями щелочных металлов и протекает по уравнениям:



Нифантьев и Фурсенко⁷⁷ нашли, что реакцию полиэтерификации фосфитов и фосфонитов, имеющую большое синтетическое значение для

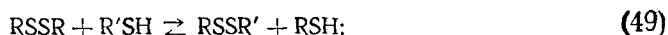
ных простых эфиров и ацеталей⁸⁷⁻⁹⁴. Эти реакции, протекающие по общей схеме



катализируются, как правило, кислыми веществами — протонными⁹⁴ и апротонными⁸⁹ кислотами, ионообменными смолами⁹¹ и т. п. соединениями^{89, 90}. Важное значение имеет эта реакция в синтезе природных веществ и, в частности, полисахаридов, где межцепной обмен протекает с расщеплением глюкозидной связи под действием специальных ферментов⁸⁶.

Активно протекают реакции обмена амидной группы с кислотами, амидами, сложными эфирами, аминами. Эти реакции, имеющие исключительно важное значение в биосинтезе, будут рассмотрены особо.

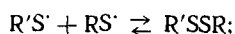
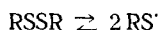
Очень реакционноспособной к различным реакциям обменного взаимодействия является дисульфидная и вообще полисульфидные группы⁹⁵. Наиболее характерными реакциями такого рода обменов являются тиол-дисульфидный и дисульфид-дисульфидный обмен. В общем виде их можно описать следующими реакциями:



Интересно отметить, что эти реакции протекают при инициировании их как анионными, так и катионными катализаторами. В отдельных случаях реакция обмена может протекать и по радикальному механизму. Так, например, в работе⁹⁶ наблюдали обмен додецилмеркаптана с пропилдисульфидом уже при нагревании без добавления каких-либо возбудителей.

Реакция тиол-дисульфидного обмена очень сильно ускоряется в присутствии щелочных катализаторов⁹⁷. Значительное влияние на скорость обмена оказывает полярность растворителя. Показано⁹⁸, что реакция обмена, протекающая с низкой скоростью в абсолютном метаноле, ускоряется в водном метаноле и идет очень быстро в присутствии щелочи. Скорость реакции тиол-дисульфидного обмена при 0—35° в метаноле пропорциональна концентрации дисульфида и меркаптид-иона, а энергия активации этой реакции составляет 15 ккал/моль⁹⁹. Взаимодействие реагентов с пространственно затрудненными группами, например, трет.-бутилмеркаптана с дитрет.-бутилдисульфидом, протекает очень медленно с энергией активации ~22 ккал/моль.

Совершенно иные закономерности наблюдаются при протекании тиол-дисульфидного обмена в неполярных средах. Реакция обменного взаимодействия алифатических тиолов и дисульфидов в среде ароматических углеводородов идет очень медленно даже при 200°. Энергия активации этой реакции составляет 28 ккал/моль. Обмен ароматических тиолов и дисульфидов в аналогичных условиях протекает тем не менее довольно легко даже при значительно более низких температурах с энергией активации ~10 ккал/моль. Скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации дисульфида и не зависит от концентрации тиола. Для объяснения этих фактов Гурьяновой с сотрудниками¹⁰⁰ был предложен радикальный механизм обмена в неполярных средах



Присутствие радикалов было доказано ускоряющим эффектом УФ облучения и реакцией с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразидом. Обмен ускоряется перекисями и азоизобутиронитрилом⁹⁵. Известно, что аналогичным образом происходит разложение перекисей ацилов³⁴. Радикальный механизм постулирован и для обмена дисульфидов¹⁰¹. Авторы показали, что асимметрические ароматические дисульфиды в диоксановом растворе при 170° УФ облучении перегруппировываются в симметричные.

Обмен дисульфидов очень легко протекает в полярных средах в присутствии гидросульфид- или меркаптид-анионов^{97, 102, 103}. Обмен дисульфидов может протекать и в присутствии протонных или апротонных кислот^{97, 104, 105}. Предполагается, что в качестве активной частицы выступает сульфониевый ион.

Объем настоящего обзора не позволяет рассмотреть все многочисленные реакции обменного взаимодействия, которые могут быть воспроизведены на полимерных молекулах и использованы с целью их модификации. Укажем лишь, что в последние годы использование метода ЯМР позволило установить наличие обменных реакций в самых различных системах^{106–109}.

4. Методы идентификации реакции ПЦР

Принципиально аналогичным образом протекают обменные реакции и на высокомолекулярных соединениях. Так же, как и в случае других химических превращений высокомолекулярных соединений¹¹⁰, большое значение имеет морфология полимера. Это, по-видимому, очень важный фактор для данного типа реакций, сильно влияющий на реакционную способность полимеров.

Протекание в системе реакции ПЦР можно идентифицировать несколькими способами. Чтобы реакция ПЦР проявила себя в процессе синтеза полимера путем поликонденсации или полимеризации, необходимо, чтобы константа скорости этого акта была соизмерима с константой скорости процесса образования полимера. Это положение становится не столь существенным, когда речь идет о протекании реакции ПЦР

ТАБЛИЦА 1

Получение сополимеров путем полимеризации мономера в присутствии других полимеров¹¹

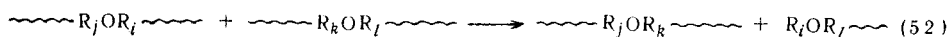
Мономер	Полимер	Метод полимеризации	Тип образующегося полимера	Метод идентификации
Триоксан	Полидиоксолан	Катионный	Блок-сополимер	Кинетический
Формальдегид	То же	То же	То же	То же
Триоксан	Полиэтиленоксид	»	«	Спектральный
То же	Полипропиленоксид	»	«	То же
»	Политетраметил- оксид	»	»	»
»	Полиэтиленгликоль- адипнат	»	»	»
Стирол	Полидиоксолан	»	»	Спектральный
	Диметилловые эфиры полиоксиметилен- гликоля	»		
Триоксан	»	»	Гомополимер	Кинетический
Формальдегид	»	»	То же	То же
Триоксан	Полиметил- метакрилат	»	Привитой со- полимер	Спектральный

между двумя сформированными гомополимерами, так как в этом случае процесс обмена можно значительно интенсифицировать путем повышения температуры реакции.

Строгим химическим доказательством наличия реакции ПЦР может служить сам факт образования блок- и привитых сополимеров при условиях, когда принципиально нет иного способа их образования, кроме как при помощи реакции ПЦР.

Разработано два способа синтеза блок-сополимеров при помощи реакции ПЦР. В первом способе блок-сополимер синтезируется путем полимеризации одного мономера в среде другого гомополимера^{111, 112}. В этом случае наряду с полимеризацией протекает и реакция ПЦР, в результате которой образуется блок-сополимер. В табл. 1 приведен список синтезированных таким способом блок-сополимеров и методы их идентификации.

Во втором способе синтез блок-сополимеров проводили путем инициирования реакции ПЦР между двумя гомополимерами. Очевидно, что в этом случае полимеризация как таковая отсутствует, протекают лишь процессы ПЦР по схеме:



В табл. 2 приведены результаты этих синтезов¹¹³.

Пары гомополимеров подбирали таким образом, чтобы один из полимеров был нерастворим в используемом растворителе, что дает возможность судить о протекании реакции ПЦР визуально по постепенному набуханию, а затем и растворению в реакционной среде нерастворимого полимера. Холостые опыты без катализатора (проверка возможности растворения нерастворимого гомополимера в растворе другого гомополимера) и без растворимого гомополимера (проверка возможности растворения деструктированного под действием катализатора полимера) не дали подобного эффекта. В обоих случаях практически с количественным выходом был регенерирован нерастворимый полимер.

Очевидно, что аналогичным способом можно синтезировать и привитые сополимеры, если функциональная группа, которой может быть передана цепь, находится в боковом ответвлении гомополимера. И в этом случае имеется два способа синтеза: 1) полимеризация одного мономера в среде другого гомополимера и 2) реакция между двумя гомополимерами. В табл. 3 приведены результаты синтеза привитых полимеров, выполненные по второму способу¹¹³.

Можно было думать, что образование блок- и привитых сополимеров происходит не за счет протекания реакции ПЦР, а в результате сополимеризации пар мономеров, образующихся при установлении равновесия с активной полимерной цепью, которая, в свою очередь, образуется при обработке полимеров катализатором. Принципиально подобного рода сополимеризация может иметь место. Однако результаты

ТАБЛИЦА 2

Получение блок-сополимеров при взаимодействии гомополимеров¹¹³

Растворимый полимер	Нерастворимый полимер
Полидиоксолан Политетраметиленоксид Полидиоксолан	Полиоксиметилен Полиоксиметилен Поли-[3,3-бис-(хлорметил)- оксациклобутан]

третьего опыта (табл. 2) и опытов, приведенных в табл. 3, однозначно свидетельствуют о том, что блок- и привитые сополимеры образовались вследствие реакции ПЦР, так как в этих случаях использовались такие исходные гомополимеры, которые при условиях опыта не могут быть донорами мономеров.

Таким образом, синтез блок- и привитых сополимеров вышеописанными способами является строгим химическим доказательством суще-

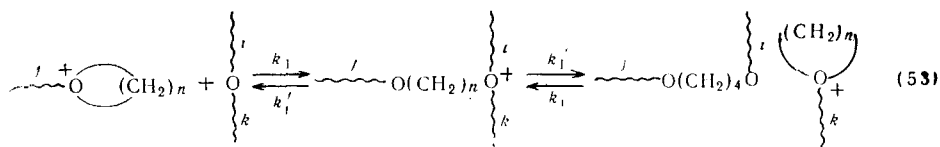
ствования элементарного акта — реакции ПЦР.

Достаточно четко можно провести идентификацию этого акта и в процессах гомополимеризации. Универсальным способом идентификации может служить изменение молекулярно-весового распределения полимера в ходе полимеризационного процесса. Некоторые трудности в идентификации

этого акта могут быть, если процесс полимеризации является обратимым, так как при этом в системе также будет устанавливаться наиболее вероятное МВР. Эти трудности легко могут быть устранены, если иметь в виду, что в случае обратимой полимеризации наиболее вероятное распределение устанавливается лишь для «живой» части полимера.

Интересная особенность наблюдается при катионной полимеризации кислородсодержащих циклических соединений. Так, например, при полимеризации тетрагидрофурана²² или триоксана¹¹⁴, а, по-видимому, и других аналогичных соединений наблюдается значительное увеличение вязкости реакционной среды к концу процесса полимеризации. На рис. 2 приведено изменение вязкости полимеризационной среды и глубины превращения в зависимости от времени протекания процесса полимеризации. Этот эффект можно легко понять, исходя из представления о реакции ПЦР.

Действительно, как было показано выше (стр. 21), роль реакции ПЦР в процессе полимеризации должна прогрессивно возрастать с глубиной процесса. Отметим, что ввиду значительно большей основности циклического эфира (ацетала) по сравнению с линейным полиэфиром, скорость реакции роста цепи, как правило, выше, чем скорость реакции ПЦР. Механизм реакции ПЦР в этом случае является сложным, состоящим из двух последовательных актов: атаки активного центра на полимерную макромолекулу с образованием оксониевого иона и последующего расщепления этого полимерного оксониевого иона:



Скорость процесса ПЦР зависит от соотношения констант этих элементарных реакций, причем очевидно, что все активные центры к концу процесса должны находиться в виде полимерных оксониевых ионов, т. е.

вся реакционная среда будет представлять собой некую агрегированную систему с лабильными связями между полимерными цепями. Естественно, что этот эффект должен вызвать значительное повышение вязкости реакционной среды. Как показано в работе²², вязкость полимеризационной системы снижается до нормального значения при обработке каким-либо нуклеофильным реагентом, т. е. при разрушении указанных выше лабильных связей.

Наличие указанного эффекта при гомополимеризации может само по себе быть свидетельством протекания реакции ПЦР в рассматриваемой системе.

Четкие доказательства протекания реакций межцепного обмена и родственных им реакций взаимодействия полимерной цепи с исходными веществами или близкими к ним по химической природе соединениями получены при исследовании реакций образования макромолекул методом поликонденсации. Как отмечалось ранее, эти реакции протекают, по-видимому, по механизму, аналогичному реакции ПЦР. Такие реакции в случае поликонденсации далее будем называть реакциями межцепного обмена.

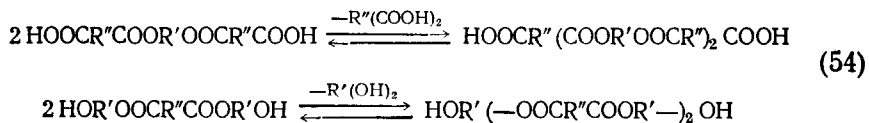
Поскольку синтез полимеров методом поликонденсации, как правило, проводят при достаточно высоких температурах, роль реакций межцепного обмена в формировании макромолекулы значительно возрастает.

Рассмотрим некоторые примеры, иллюстрирующие протекание процессов межцепного обмена в реакциях поликонденсации. Эти примеры относятся, в основном, к реакциям межцепного обмена сложноэфирной и амидной групп.

Из теории поликонденсационных процессов^{3, 4} известно, что большое значение для получения полимеров с высоким молекулярным весом имеет эквимолекулярность реагирующих веществ. Если иметь в виду, что однотипные функциональные группы не реагируют друг с другом, то можно ожидать, что, например, при двойном избытке одного из реагентов получение высокомолекулярного полимера будет невозможно; при этом должны образоваться лишь низкомолекулярные продукты их взаимодействия. В действительности же и в этом случае могут быть получены достаточно высокомолекулярные продукты реакции¹¹⁵⁻¹¹⁷.

Так, при получении полиэфира из дикарбоновой кислоты и диола при использовании двойного избытка одного из компонентов на ранних стадиях реакции образуются HOR'OOCR''COOR'OH или $\text{HOOCR''COOR'OOCR''COOH}$ соответственно.

Рост образовавшихся «заготовок» становится возможным в результате протекания между ними обменных реакций по механизму переэтерификации (ацидолиза или алкоголиза):

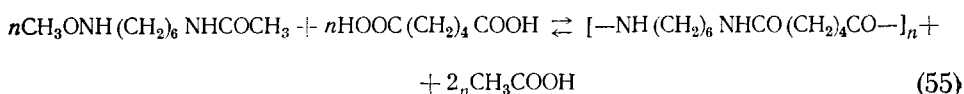


С целью смещения равновесия выделившиеся дикарбоновую кислоту или диол при высокой температуре удаляют в вакууме. На практике, как правило, используют некоторый избыток диола, так как он вследствие более высокой летучести легче удаляется из реакционной среды.

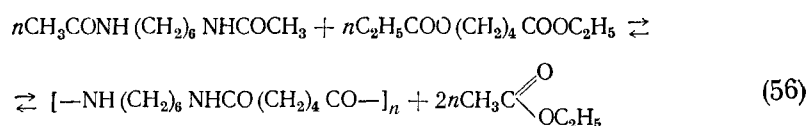
Реакция обменного взаимодействия амидов с кислотами или их эфирами может быть использована с синтетической целью для получения полиамидов.

Рафиков, Коршак и Челнокова¹¹⁸ наблюдали образование полиамида из N₁, N'-диацетилгексаметилендиамида и адипиновой кислоты.

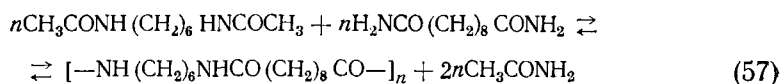
Реакция протекает по следующей схеме:



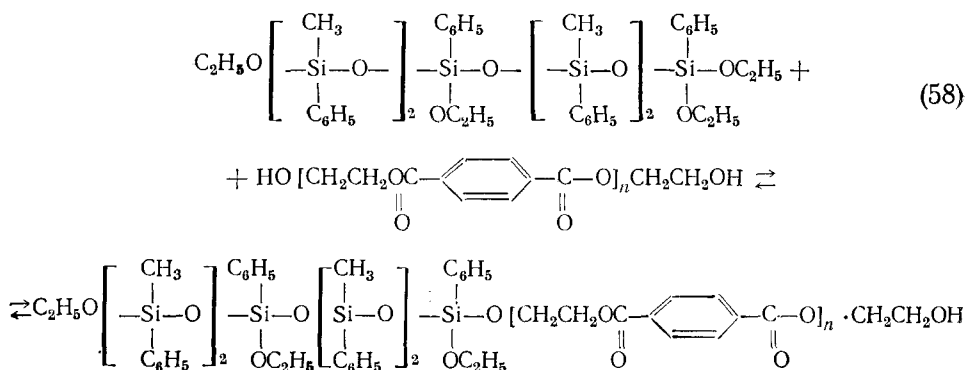
Эти же авторы¹⁸⁸ исследовали реакцию между NN'-диацетилгексаметилендиамидом и диэтиловым эфиром адипиновой кислоты. Как и в предыдущем случае, продуктом реакции является полигексаметиленадипинамид:



И, наконец, полиамиды могут быть получены при обменном взаимодействии двух диамидов; так, Бесте и Хоутц¹¹⁹ наблюдали образование полиамида из диацетилгексаметилендиамида и диамида себаценовой кислоты:



Реакцию алкоголиза сложных полиэфиров предложено использовать в практических целях для регенерации диметилтерефталата из полиэтилентерефталата при взаимодействии последнего с метанолом¹²⁰. Интересные синтетические возможности реакции алкоголиза были продемонстрированы Андриановым с сотрудниками¹²¹, который получил блок- и привитые сополимеры полиэтилентерефталата с полиорганосилоксанами. Реакция протекает по схеме



При использовании концевых и боковых этоксигрупп в молекуле полиорганосилоксана происходит образование смешанного блок-привитого сополимера. Образующийся сополимер обладает высокими механическими и диэлектрическими свойствами и достаточно высокой теплостойкостью.

Доказательство обменного взаимодействия двух полиэфиров было с использованием изотопного метода дано Курсановым, Коршаком и Виноградовой¹²², которые исследовали взаимодействие диэтилового эфира 2,3-дидейтероянтарной кислоты с полигексаметиленсебацаном. Присутствие в полиэфире дейтерия после взаимодействия его с дейтериро-

ванным эфиром янтарной кислоты доказывает наличие межцепного обмена полиэфирными молекулами.

Прямое доказательство эфирного обмена было получено Гудманом и Несбитом¹²³, которые исследовали взаимодействие полиэтилентерефталата с 1,4-дibenзоилоксибутаном и политетраметилентерефталата с 1,2-дibenзоилоксиэтаном. В результате протекания реакции межцепного обмена были получены соответственно 1,2-дibenзоилоксиэтан и 1,4-дibenзоилоксибутан.

Эти же авторы показали, что циклический тример этилентерефталата полимеризуется с образованием высокомолекулярного линейного полимера. Однако реакция не идет с тщательно высушенным продуктом. Это свидетельствует о том, что активным началом реакции является оксикислота — продукт гидролиза циклического тримера. Рост цепи протекает по механизму своеобразной реакции переэтерификации (ацидолиз или алкоголиз) между образовавшейся оксикислотой и циклическим тримером.

По аналогичному механизму (реакция переамидирования) протекает так называемая гидролитическая полимеризация лактамов⁴. Вообще с рассматриваемой в настоящем обзоре точки зрения, полимеризацию любых гетероциклов, независимо от типа активного центра, ведущего полимеризацию, можно рассматривать как реакцию обменного взаимодействия.

Еще один общий метод доказательства протекания реакций межцепного обмена при поликонденсации может быть основан на получении, например, полиэфира из веществ, не содержащих свободных ни карбоксильных, ни гидроксильных групп. Действительно, в патентных публикациях¹²⁴ описан метод получения полиэтилентерефталата из бис-(2-ацетоксиэтил)-терефталата или бис-(2-бензоилоксиэтил)-терефталата.

Ряд методов идентификации реакций межцепного обмена основан на исследовании молекулярного веса МВР или некоторых других физических свойств продуктов поликонденсации¹²⁵.

Так, при смешении и нагревании двух образцов полидекаметиленагликоля¹⁹ наблюдаемое падение вязкости обязано уменьшению средневесового молекулярного веса, хотя при этом среднечисловой молекулярный вес остается постоянным.

Практически аналогичные опыты были проделаны Рафиковым, Коршаком и Челноковой¹²⁶, которые выделили фракционированием узкую фракцию полиэтиленадипината из ранее нефракционированного образца. После нагревания этой узкой фракции в запаянной ампуле при 170° МВР образца стало, как в исходном нефракционированном образце.

Из приведенной выше схемы видно, что низкомолекулярные кислоты и спирты должны вызывать вследствие протекания реакции переэтерификации понижение молекулярного веса полиэфира. Действительно, в многочисленных работах Коршака с сотрудниками^{125–136} и других исследователей^{69, 137} эти явления были хорошо изучены.

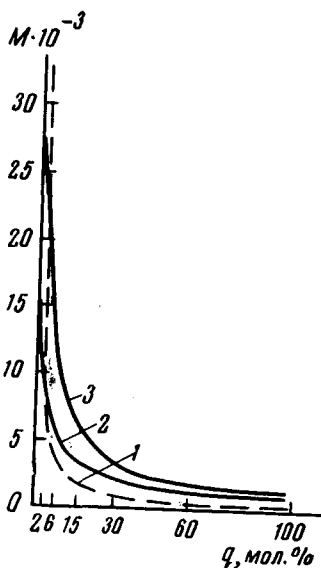


Рис. 3. Ацидолиз полигексаметиленадипинамида адипиновой кислотой.

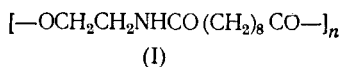
Молекулярный вес: 1 — вычисленный; 2 — определенный по вязкости; 3 — определенный по концевым группам; q — количество адипиновой кислоты

Как и в случае полиэфиров, обменные реакции, осуществляемые при взаимодействии полиамида с низкомолекулярными веществами, приводят к снижению молекулярного веса. На рис. 3 приведены результаты обменной реакции полигексаметиленадипинамида с адипиновой кислотой¹²⁸. Аналогичные результаты получены при взаимодействии этого же полимера со стеариновой кислотой¹²⁸ и поликапролактама с *p*-хлорбензойной кислотой¹³⁸.

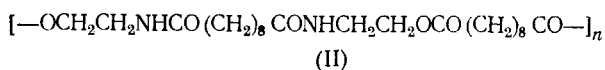
Аминолиз полиуретана при нагревании последнего с анилином наблюдали Коршак и Грибова¹³². Эти же авторы показали, что полиуретаны, так же как и полиамиды, кроме реакции аминолиза способны к обменным реакциям с карбоновыми кислотами, спиртами и изоцианатами¹³⁹.

Значительное понижение молекулярного веса и температуры размягчения полимера, содержащего полисульфидные связи, наблюдается при их обработке меркаптанами. Так, в работе¹⁴⁰ показано, что добавление 5 мол. % бутилмеркаптана к водной щелочной суспензии высокомолекулярного полисульфида приводит к образованию жидкого полимера с молекулярным весом ~5000. Аналогично ведут себя и другие вещества, способные быть донорами меркаптид-ионов, например, низкомолекулярные дисульфиды. Эффективными передатчиками являются также ароматические тиолы и, в частности, тиофенолы и меркаптобензотиазол⁹⁵. Менее эффективны алифатические тиолы. Очень низкой активностью вследствие стерических затруднений обладают тиолы с разветвленными радикалами¹⁴¹.

Интересный способ, основанный на изменении физических свойств образующегося полимера, был использован для доказательства наличия при поликонденсации реакции межцепного обмена Коршаком, Челноковой и Дистлером¹⁴². При поликонденсации моноэтаноламина с себаценовой кислотой был получен полиамидоэфир следующего состава:



Была проведена также поликонденсация *N,N'*-ди-(β-оксиэтил) себацинамида с себаценовой кислотой. Продукт, полученный в этом случае, должен был бы иметь следующее строение:



Исследование обоих полимеров электронографическим методом показало, что они имеют один и тот же период идентичности, равный 17 Å, который соответствует строению полиамидоэфира, выраженного формулой (I), т. е. в результате реакций межцепного обмена происходит превращение полимера (II) в полимер (I).

Крессе¹⁴³ для идентификации реакции межцепного обмена использовал метод, основанный на понижении температуры плавления смешанного полиэфира по сравнению с механической смесью соответствующих двух полиэфиров. Точно также смешанный полимер был получен из смеси трех полиамидов: полигексаметиленазелаинамида, полигексаметиленадипинамида и поликапролактама, доказательство образования которого было основано на постепенном понижении температуры плавления смеси полиамидов при нагревании¹⁴⁴. Это изменение температуры плавления наблюдается до тех пор, пока в системе установится равновесное распределение звеньев в смешанном полимере, что отчетливо

видно из рис. 4, на котором приведено изменение температуры течения указанной выше трехкомпонентной системы в зависимости от времени нагревания¹⁴⁴. Кроме того, эти же авторы¹⁴⁴ предложили характеризовать изменение строения полиамидных макромолекул в процессе нагревания гомополиамидов стабильностью растворов образующихся продуктов.

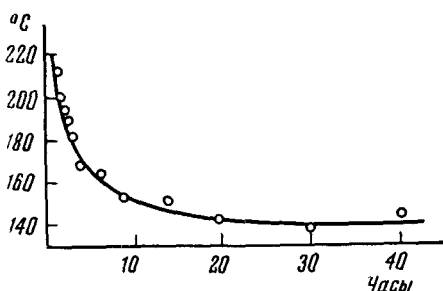


Рис. 4. Изменение температуры течения сополимеров системы полигексаметилен-азелаинамида — полигексаметилендапин-амида — поликапролактама в зависимости от времени нагревания однородных полимеров¹⁴⁴

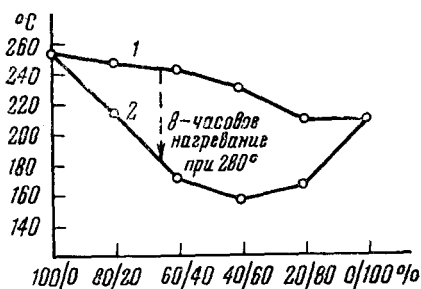


Рис. 5. Температуры плавления смесей полигексаметиленадипинамида и поликапролактама (1) и смешанных полиамидов (2) в зависимости от состава

С целью получения технически ценных продуктов проводили получение смешанного полиамида путем нагревания смеси двух гомополиамидов, состоящих из полигексаметиленадипинамида и поликапролактама^{145, 146}. Интересно сопоставить изменение температур плавления сополимеров одинакового состава, полученных из соответствующих мономеров и из гомополимеров^{146, 147}. Как видно из рис. 5, температуры плавления указанных сополимеров довольно сильно различаются, что указывает на различное распределение мономерных звеньев в обоих случаях.

В хорошем качественном соответствии с приведенным выше выводом находятся результаты, приведенные в работе¹⁴⁸. Авторы исследовали изменение разрывной прочности смесей гомополиамидов в зависимости от времени нагревания, т. е., по существу, в зависимости от глубины протекания реакции межцепного обмена. Как показано на рис. 6, по мере протекания реакции происходит постепенное уменьшение разрывной прочности сополиамида. Исходя из приведенного ранее механизма реакции передачи цепи через полимер с разрывом, можно полагать, что ответственными за высокую начальную прочность сополиамида являются образующиеся в начальной стадии реакции большие блоки в блок-сополимерах; по мере протекания реакции происходит дробление этих блоков, что, по-видимому, и обуславливает понижение разрывной прочности сополимера.

Действительно, как было показано Коршаком с сотрудниками¹⁴⁹, нагревание смесей гомополиамидов достаточно быстро приводит к образованию блок-сополимера, причем размеры блоков по мере протекания реакции межцепного обмена уменьшаются. Система, в конечном счете, приходит в равновесное состояние, характеризующее соответствующим распределением мономерных звеньев в сополимере. Изменение состава смеси полиамидов по данным работы¹⁴⁸ приведены на рис. 7.

За ходом протекания процесса межцепного обмена двух гомополиамидов можно следить, если подобрать такой растворитель, в котором не будет растворяться один из гомополиамидов. Таким образом, в рабо-

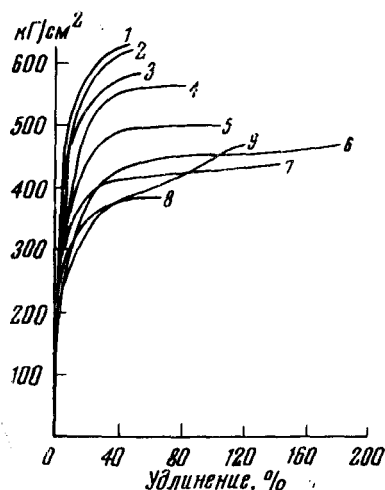


Рис. 6. Изменение разрывной прочности смеси полигексаметиленадипинамида и поликапролактама в зависимости от продолжительности нагревания: 1 — 0,5 часа; 2 — 1 час; 3 — 1,5 часа; 4 — 2 часа; 5 — 4 часа; 6 — 6 час.; 7 — 12 час.; 8 — 20 час.; 9 — 30 часов

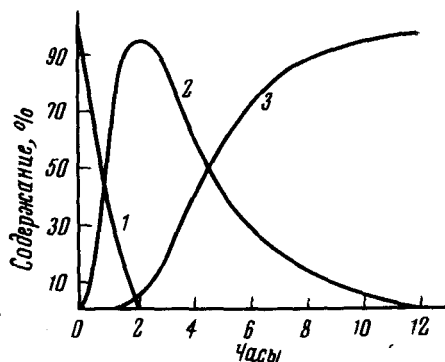


Рис. 7. Изменение состава смеси полиамидов по мере нагревания¹⁴⁸: 1 — содержание гомополимеров; 2 — содержание блок-сополимеров; 3 — содержание смешанного полиамида

те¹⁴⁹ исследовано взаимодействие полигексаметиленадипинамида с полигексаметиленизофталъамидом, причем было найдено, что последний полимер нерастворим в муравьиной кислоте. При нагревании этой смеси, как обычно, происходило понижение температуры плавления смеси, при этом содержание нерастворимого полигексаметиленизофталъамида падало с течением времени, как это показано на рис. 8. Как видно из приведенных результатов, контроль за ходом реакции межцепного обмена по изменению температуры плавления смеси полимеров является довольно грубым методом, особенно в начальной стадии реакции, когда происходит образова-

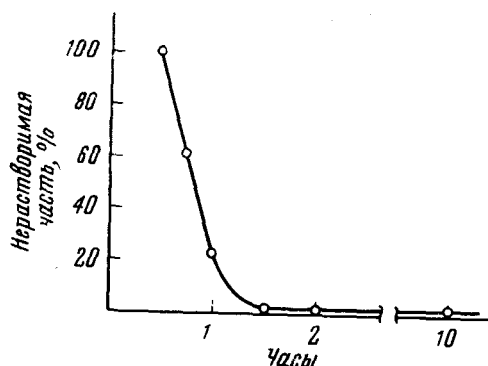


Рис. 8. Изменение содержания в сплаве системы полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленизофталъамида, нерастворимой в муравьиной кислоте части, в зависимости от времени нагревания¹⁴⁹

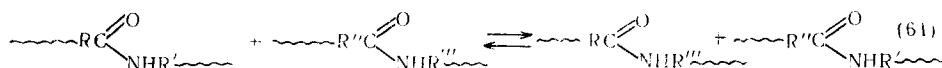
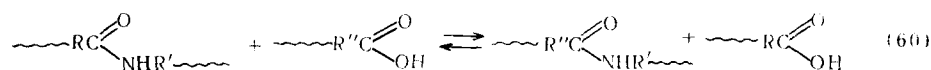
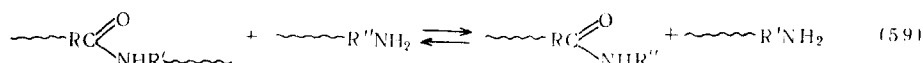
ние блок-сополимеров с большими размерами блоков, температура плавления которых, по-видимому, мало отличается от температуры плавления механической смеси гомополимеров.

Отчетливые доказательства протекания реакций межцепного обмена получены при исследовании природных молекул, содержащих пептидные связи. Особенностью этих реакций является то обстоятельство, что они

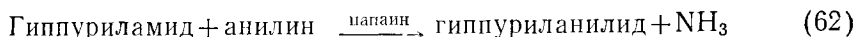
протекают в водных средах, где пептидные связи могут претерпевать реакции гидролиза. Эти реакции протекают под действием ферментов.

Было показано, что различные протеолитические ферменты, характеризующиеся отчетливой специфичностью действия, могут осуществлять не только реакции гидролиза, но и реакции транспептидации, проявляя свойственную им специфичность. Под реакциями транспептидации понимают реакции межцепного обмена с участием пептидных связей.

Открытие реакций транспептидации представляет большой интерес, поскольку эти реакции могут играть существенную роль в синтезе белка. В общем виде реакции транспептидации можно записать следующим образом:



Первые указания на возможность такого рода реакций были сделаны Бергманом¹⁵⁰, который обнаружил следующую реакцию:



Можно полагать, что образование гиппуриланилида было связано с первоначальным гидролизом гиппуриламида и последующим взаимодействием свободной гиппуровой кислоты с анилином. Специально поставленные опыты показали, что скорость реакции (62) была большей, чем при использовании в качестве субстрата гиппуровой кислоты¹⁵⁰. Следовательно, гиппуровая кислота в этом процессе не является промежуточным продуктом. Таким образом, был постулирован новый тип реакций, осуществляемых под действием протеолитических ферментов — реакций обменного взаимодействия.

Эти данные были впоследствии подтверждены рядом работ Фрутона с сотрудниками^{151–153}. Эти авторы показали, что папаин, активированный цистеином, катализирует замену амидного азота в N-бензоилглицинамиде или карбобензокс-L-метионинамиде на N¹⁵, введенный в реакцию в виде N¹⁵H₄⁺. Обмен амидной группы может осуществляться и при взаимодействии амида с гидроксиламином, приводящим к образованию соответствующих гидроксамовых кислот^{152, 153}. Возможность предшествующего гидролиза амида и последующей реакции между свободной гидроксильной группой и гидроксиламином исключена, так как экспериментально доказано, что свободные аминокислоты не образуют гидроксамовых кислот с гидроксиламином в сколько-нибудь заметной степени. Аналогичные результаты были получены и при использовании в качестве возбудителей обмена других ферментных систем: фицина и химотрипсина^{154, 155}, а также катепсина^{152, 155}.

В результате многочисленных исследований было показано, что способность к обмену является довольно универсальным свойством амидов различных аминокислот. Амидная группа обладает широкой способностью к обмену с рядом соединений, в частности с гидроксиламином и аммиаком, последний можно использовать в виде меченых по азоту ам-

монийных солей. Реакция обмена протекает в присутствии ферментов из растительных^{155, 156} и животных^{157, 158} тканей и бактерий^{159, 160}.

Реакция обмена амидной группы была использована в синтетических целях для построения полипептидных цепей. В работе¹⁶¹ указано, что при взаимодействии бензоилтирозиамида с глицинамидом в присутствии химотрипсина образуется бензоилтирозилглицинамид. Аналогичным образом карбобензоксиглицилтирозиламид может быть получен из карбобензоксиглицинамида и тирозинамида в присутствии папаина. В случае действия катепсина на глицилфенилаланинамид было показано образование целой гаммы полипептидов различного молекулярного веса. В присутствии этого же фермента образуются полипептиды из глицилтирозиамида, аланилфенилаланинамида и других амидов^{162, 163}. Опыты Ореховича и Кагановой¹⁶⁴ явились новым подтверждением участия амидов в биосинтезе пептидных связей. При взаимодействии эфира тирозина с глутамином или аспарагином в присутствии кристаллического химотрипсина образовывался пептид, содержащий остаток тирозина и глутаминовой или аспарагиновой кислоты. Если заменить амиды на аспарагиновую или глутаминовую кислоту, то реакция образования дипептида не идет. Описан ряд аналогичных реакций¹⁶⁵⁻¹⁷³, которые систематизированы в ряде обзоров и монографий^{53, 86, 174-180}. К ним относится, например, образование пластеинов¹⁶⁹⁻¹⁷³ — нерастворимых высокомолекулярных пептидов с молекулярным весом до 400 000.

Таким образом, из приведенных примеров очевидно, что реакции транспептидации, несомненно, играют роль в процессе биосинтеза пептидных связей, однако в настоящее время еще нельзя определить то место, которое занимают эти реакции в общем процессе биосинтеза белка. Постановка систематических количественных исследований, возможно, даст ответ на этот вопрос. Эти исследования, по-видимому, дадут возможность приблизиться к решению еще двух важных аспектов общей проблемы биосинтеза белка: влияния реакций транспептидации на последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка, а также значения этих реакций обменного взаимодействия на динамическое состояние белков, пептидов и аминокислот в живом организме.

* * *

Из рассмотренного выше материала видно, что реакции передачи цепи с разрывом широко представлены в процессах образования гетероцепных полимеров. Они оказывают исключительно сильное влияние на процесс формирования макромолекул и в значительной мере определяют свойства образующегося полимера. Это обстоятельство открывает широкие перспективы для направленной модификации гетероцепных полимеров.

Включение реакции передачи цепи с разрывом в систему элементарных актов процесса полимеризации существенно углубляет наши представления о термодинамических и кинетических особенностях этого процесса. Более того, интерпретация ряда экспериментальных фактов не возможна без учета реакции ПЦР.

Открытие реакций транспептидации дает основание думать, что реакции межцепного обмена играют исключительно важную роль в биосинтезе белков.

Авторы обзора считали бы свою работу достигшей цели, если бы удалось привлечь внимание исследователей на важность реакции передачи цепи с разрывом в процессах образования гетероцепных полимеров и ее синтетические возможности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
2. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2261 (1940).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, АН СССР, М., 1958.
4. В. В. Коршак, Г. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, АН СССР, М., 1962.
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 3.
6. V. Jaacks, W. Kern, Makromol. chem., **83**, 71 (1965).
7. K. Weißermel, E. Fischer, K. Gutweißer, H. D. Hermann, Kunstst., **54**, 410 (1964).
8. Н. С. Ениколопан, J. Polymer Sci., **58**, 1301 (1962).
9. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопан, ДАН, **161**, 154 (1965).
10. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопан, Высокомол. соед. (в печати).
11. V. Jaacks, H. Waader, W. Kern, Makromol. chem., **83**, 56 (1965).
12. Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопан, ДАН (в печати).
13. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
14. В. Г. Левин, Введение в статистическую физику, ГИИТИ, М., 1954.
15. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопосок, В. А. Кроль, С. Я. Френкель, ЖОХ, **26**, 220 (1956).
16. Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Г. И. Куреньгина, Е. И. Тилякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 311.
17. Л. М. Пыров, С. Я. Френкель, Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960, секция II, стр. 72.
18. W. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **54**, 416 (1958).
19. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, В. П. Волков, Н. С. Ениколопан, Высокомол. соед., **7**, 1833 (1965).
20. В. В. Иванов, В. П. Волков, В. Н. Иванов, Н. С. Ениколопан, Кинетика и катализ (в печати).
21. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, N. Y., 1953.
22. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людви́г, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **7**, 188 (1965).
23. Р. О. Колкло, К. Вилкинсон, Химия и технол. полимеров, **1964**, № 1, 45.
24. A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., **79**, 897, 900 (1957).
25. P. H. Plesch, P. H. Westermann, Междунар. симп. по макромолек. химии, Прага, 1965, Тезисы, А 574.
26. К. С. Казанский, Кандид. диссертация, М., ИХФ АН СССР, 1965.
27. M. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **18**, 1600 (1950).
28. С. Е. Берн, J. Polymer. Sci., **15**, 591 (1955).
29. S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Weach, W. B. Robinson, Там же, **13**, 406 (1954).
30. M. Rothe, Там же, **30**, 227 (1958).
31. I. Rothe, Angew. Chem., **71**, 700 (1959).
32. A. Wald, J. Wolfowitz, Am. Math. Soc., **11**, 147 (1940).
33. W. L. Stevens, Ann. of Eugenics, **9**, 10 (1939).
34. M. Okada, J. Yamashita, J. Ishii, Makromol. chem., **80**, 196 (1964).
35. К. Тада и другие, Там же, **71**, 71 (1964).
36. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944).
37. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
38. Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопан, ДАН, **156**, 1167 (1964).
39. Н. С. Ениколопан, В. И. Иржак, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Л. М. Романов, О. А. Плечова, Г. П. Савушкина, см. ²⁵, Тезисы А 297.
40. А. Серрей, Справочник по органическим реакциям, М., Госхимиздат, 1962, стр. 197.
41. А. Е. Браунштейн, М. Г. Крицман, Биохимия, **8**, 1 (1937).
42. O. Piele, G. Behen, Ber., **56**, 562 (1925).
43. A. Grün, Ber., **54**, 294 (1921).
44. P. Marschal, J. Chem. Soc., **53**, 391 (1888).
45. A. Haller, C. r., **143**, 657 (1901).
46. R. Henigues, Angew. chem., **1**, 339 (1937).
47. С. Лельчук, А. Попова, ЖОХ, **3**, 148 (1937).
48. К. Н. Книзерская, ЖПХ, **10**, 1889 (1937).
49. E. Berner, A. Hjulstad, Ber., **71**, 2052 (1938).

50. P. R. Fehlandt, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **57**, 193 (1935).
51. M. Harfenist, R. Baltzly, Там же, **69**, 362 (1947).
52. W. Farkas, O. Schächter, В. Н. Вготеп, Там же, **71**, 1991 (1949).
53. Э. Косовер, Молекулярная биохимия, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 119.
54. W. E. Doering, H. H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4733 (1953).
55. Л. С. Бондарь, Р. А. Окулев, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1965**, 1996.
56. Л. С. Бондарь, П. Т. Родионов, Н. В. Пылина, Там же, **1965**, 1893.
57. A. Verley, Bull. Soc. Chim. France, **41**, 778 (1927).
58. A. R. Bader, H. A. Vogel, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3992 (1952).
59. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, МГУ, М., 1964.
60. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962.
61. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 63.
62. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
63. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 179.
64. F. Sowa, J. Am. Chem. Soc., **60**, 654 (1938).
65. Г. Н. Фрейдлин, А. А. Адамов, А. А. Першенкова, Сб. Проблемы органического синтеза, 1965, стр. 37.
66. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 334.
67. G. Graves, Ам. пат. 1860092; С. А., **2**, 2370 (1932).
68. R. Oda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **36**, 33 (1933).
69. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2255 (1940).
70. В. В. Коршак, Н. Н. Бекасова, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 486.
71. T. Skwarski, Zeszyty Nauk. Polytech. Wodz. Chem., **12**, 41 (1956); С. А., **51**, 1704 (1957).
72. G. Challa, Makromol. chem., **38**, 138 (1960).
73. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, **23**, 314 (1954).
74. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 753.
75. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, А. А. Щеголев, Б. В. Бушмин, ЖОХ, **32**, 3723 (1962).
76. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, А. А. Щеголев, М. М. Бутилов, И. Ф. Ребус, ЖОХ, **33**, 899 (1963).
77. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, ЖОХ, **35**, 1882 (1965).
78. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомол. соед., **5**, 886 (1963).
79. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Там же, **6**, 2139 (1964).
80. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, ДАН, **164**, 133 (1965).
81. R. Schiff, I. W. Scheeren, van A. W. Stevens, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas., **84**, 594 (1965).
82. T. G. Bonner, E. G. Gabb, P. Mc. Namara, B. Smethurst, Tetrahedron, **21**, 463 (1965).
83. Д. П. Миронов, В. В. Жарков, ЖОрХ, **1**, 1731 (1965).
84. L. Brown, J. Trotter, J. Am. Chem. Soc., **73**, 87 (1951).
85. H. Gault, E. Elik, С. г., **238**, 2428 (1954).
86. Д. Л. Фердман, Биохимия, Изд. Высшая школа, М., 1959, стр. 418.
87. Ed. W. Theilheimer, Synthetic Methods of Organic chemistry, Basel — N. Y., т. 6, 272.
88. S. E. Forman, C. A. Erickson, H. Adelman, J. Org. Chem., **28**, 2653 (1963).
89. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, В. М. Медведева, Л. Н. Смирнова, ЖОХ, **32**, 2527 (1962).
90. E. H. Pryde, D. J. Moore, H. M. Teeter, I. C. Cowan, J. Org. Chem., **29**, 2083 (1964).
91. С. Е. Нам, J. Org. Eng. Date, **8**, 250 (1963).
92. F. Matsuda, M. Sugishita, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1446 (1962).
93. См.⁸⁷, т. 17, 231.
94. R. Grewe, A. Struve, Chem. Ber., **96**, 2819 (1963).
95. M. B. Berenbaum, Chemical Reactions of Polymers, Ed. by E. M. Fettes, N. Y., 1964, p. 528.
96. G. G. Gorin, G. Dougherty, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3551 (1949).
97. D. T. McAllan, T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler, Там же, **73**, 3627 (1951).
98. A. Fava, A. Illiceto, Ric. Sci., **23**, 839 (1953); С. А., **47**, 9814 (1953).
99. A. Fava, A. Illiceto, E. Camera, J. Am. Chem. Soc., **79**, 833 (1957).
100. Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Л. С. Кузина, Rub. Chem. Technol., **29**, 534 (1956).
101. G. Leandri, A. Tundo, Ricerca Sci., **23**, 1646 (1953); С. А., **48**, 12699 (1954).
102. Ам. пат. 2521870 (1950); С. А., **45**, 8027 (1951).

103. Ам. пат. 2557312 (1951); *C. A.*, **46**, 1579 (1952).
104. A. V. Tobolsky, F. Leonard, G. R. Roeser, *J. Polymer Sci.*, **3**, 604 (1948).
105. R. E. Benesch, R. Benesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1666 (1958).
106. H. H. Freedman, A. E. Young, V. R. Sandel, Там же, **86**, 4722 (1964).
107. M. Cocivera, E. Grunwald, Там же, **87**, 2070 (1965).
108. H. Weingarten, I. R. Wazer, Там же, **87**, 724 (1965).
109. J. R. Kennedy, F. P. Baldwin, *Polymer*, **6**, 237 (1965).
110. L. Segal, *Chemical Reactions of Polymers*, Ed. by E. M. Fettes, N. Y., 1964, p. 528.
111. О. А. Плечова, Г. Савушкина, И. Ф. Саная, Н. Ф. Прошлякова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, *Высокомолекулярные соединения*, (в печати).
112. V. Jaack, Докт. диссертация, Майнц, 1957.
113. Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, *Высокомолекулярные соединения*, **7**, 2172 (1965).
114. Н. С. Ениколопян, в сб. *Химическая кинетика и цепные реакции*, Изд. АН СССР, 1966.
115. F. Davies, *Chemical Reactions of Polymers*, Ed. by E. M. Fettes, 1964, p. 501.
116. M. Levine, S. C. Temine, *J. Polymer Sci.*, **28**, 174 (1958).
117. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 951.
118. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Там же, **1953**, 743.
119. Z. F. Beste, R. C. Houtz, *J. Polymer Sci.*, **8**, 395 (1952).
120. Англ. пат. 755071 (1956); *C. A.*, **51**, 70574 (1957).
121. К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. Г. Прелкова, Н. Н. Соколов, *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 321 (1960).
122. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 140.
123. I. Goodman, B. F. Nesbitt, *Polymer*, **1**, 384 (1960).
124. Англ. пат. 760125 (1956); *C. A.*, **51**, 7733 (1957).
125. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 1109.
126. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Там же, **1953**, 743.
127. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, Там же, **1958**, 614.
128. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Там же, **1945**, 609.
129. В. В. Коршак, В. В. Голубева, Там же, **1949**, 379.
130. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Там же, **1948**, 412.
131. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, *ДАН*, **48**, 36 (1945).
132. В. В. Коршак, И. А. Грибова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 550.
133. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, *ЖОХ*, **14**, 1003 (1944).
134. В. В. Коршак, В. А. Замятина, *ДАН*, **59**, 909 (1948).
135. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, *ДАН*, **57**, 357 (1947).
136. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 756.
137. F. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2205 (1942).
138. H. Staudinger, H. Schnell, *Makromol. Chem.*, **1**, 44 (1947).
139. В. В. Коршак, И. А. Грибова, *ДАН*, **82**, 397 (1952).
140. E. Bertozzi, F. O. Davies, E. M. Fettes, *J. Polymer Sci.*, **19**, 17 (1956).
141. E. M. Fettes, H. Mark, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2239 (1963).
142. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. Н. Дистлер, *ДАН*, **82**, 103 (1952).
143. P. Kresse, *Faserforsch. Textiltech.*, **11**, 853 (1960); *C. A.*, **54**, 23340 (1960).
144. В. В. Коршак, Г. М. Фрунзе, *ДАН*, **97**, 675 (1954).
145. Я. Э. Бернадская, Г. И. Кудрявцев, *Искусственное волокно*, Сб. 3. Гизлегпром, М., 1952, стр. 88.
146. C. J. Allen, *J. Text. Inst.*, **44**, 286 (1953).
147. H. Kiare, *Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden*, Ver. Technik, Berlin, 1954, стр. 21.
148. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-пань, *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 984 (1960).
149. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Там же, **1**, 500 (1959).
150. M. Bergmann, H. Fraenkel-Conrat, *J. Biol. Chem.*, **119**, 707 (1937).
151. J. S. Fruton, *J. Biol. a. Med.*, **22**, 263 (1950).
152. R. B. Johnston, M. J. Mycek, J. S. Fruton, *J. Biol. Chem.*, **185**, 629 (1950).
153. J. Durell, J. S. Fruton, Там же, **207**, 487 (1954).
154. R. B. Johnston, M. J. Mycek, J. S. Fruton, Там же, **187**, 205 (1950).
155. P. K. Stumpt, W. P. Loomis, C. Michelson, *Arch. Biochem.*, **30**, 126 (1951).
156. C. C. Delwiche, W. D. Loomis, P. K. Stumpt, *Arch. Biochem. a. Biophys.*, **33**, 333 (1951).
157. M. Schou, N. Grossowicz, A. Lajtha, H. Waelsch, *Nature*, **167**, 818 (1951).
158. H. Walsch, *Adv. Ensimol.*, **13**, 237 (1952).
159. H. Waelsch, P. Owades, E. Borek, H. Grossowicz, M. Schou, *Arch. Biochem.*, **27**, 237 (1950).

160. N. Grossowicz, E. Wainfan, E. Borek, H. Waelsch, J. Biol. Chem., **181**, 111 (1950).
161. J. S. Fruton, R. B. Jonston, M. Fried, Там же, **190**, 39 (1951).
162. J. S. Fruton, W. R. Hearn, V. M. Ingram, D. S. Wiggans, M. Winick, Там же, **204**, 891 (1953).
163. M. E. Jones, W. R. Hearn, M. Fried, J. S. Fruton, Там же, **195**, 645 (1952).
164. В. Н. Орехович, И. Л. Каганова, ДАН, **95**, 1259 (1954).
165. M. Bergman, H. Fraenkel-Conrat, Там же, **124**, 1 (1938).
166. M. Bergmann, J. S. Fruton, Там же, **124**, 321 (1938).
167. M. Bergmann, O. K. Behrens, Там же, **124**, 7 (1938).
168. E. Waldschmidt-Leitz, K. Kuhn, Ztschr. physiol. chem., **285**, 22 (1950).
169. А. Я. Данилевский, Органопластические силы организма, Харьков, 1886.
170. J. Wasteneys, H. Borsook, Physiol. Revs., **10**, 110 (1930).
171. H. T. Tauber, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1288, 4965 (1951).
172. W. T. Salter, C. M. Pearson, J. Biol. Chem., **112**, 579 (1936).
173. H. Borsook, Physiol. Revs., **30**, 206 (1950).
174. Н. Н. Лестровая, Сб. Успехи биологической химии, Изд. АН СССР, М., 1958, III, стр. 97.
175. А. Майстер, Биохимия аминокислот, ИЛ, М., 1961.
176. Белки, под ред. Г. Нейрат и К. Бейли, Биохимия белковых веществ, ИЛ, М., 1958, т. III, ч. I.
177. Белки, под ред. Г. Нейрат и К. Бейли, Биохимия белковых веществ, ИЛ, М., 1959, т. III, ч. II.
178. Ф. Гауровиц, Химия и функции белков, Изд. «Мир», М., 1965.
179. М. Диксон, Э. Уэбб, Ферменты, ИЛ, М., 1961.
180. Б. Н. Збарский, И. И. Иванов, С. Р. Мардашев, Биологическая химия, Медгиз, М., 1960.

Ин-т химической физики
АН СССР