

УДК 547.914.1

**СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВ****М. Г. Чаусер, В. Д. Ермакова и М. И. Черкашин**

Рассмотрение известных данных по полимеризации диацетиленовых соединений с сопряженными и несопряженными тройными связями показывает, что на основе этого класса мономеров могут быть получены полимеры самой разнообразной структуры: линейной (с полиеновыми и кумуленовыми фрагментами), циклолинейной (в том числе и лестничной) и трехмерной. Структурная направленность процесса полимеризации определяется природой мономера, катализатора и условиями проведения процесса. Линейные элементоорганические полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся двойных связей и атомов элементов IV группы периодической системы, могут быть получены по реакции полиприсоединения гидридов указанных элементов к α , ω -диинам.

Библиография — 58 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1494
II. Синтез полимеров на основе диацетиленов с сопряженными тройными связями	1494
III. Полимеризация диацетиленов с несопряженными тройными связями	1497
IV. Синтез элементоорганических полимеров по реакции полиприсоединения	1501

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация соединений ацетиленового ряда и, особенно диinov, изучена гораздо меньше, чем полимеризация олефинов и диолефинов. Однако в последние годы полимеры на основе ацетиленовых мономеров привлекают все большее внимание исследователей в связи с интенсивными поисками новых материалов, обладающих высокой термической и термоокислительной устойчивостью, специфическими магнитными, каталитическими, электрофизическими и другими свойствами.

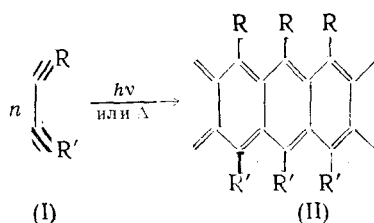
Если полимеризация моно- и дизамещенных производных ацетилена приводит обычно к образованию замещенных полиенов (см.^{1,2}, стр. 378) и (или) замещенных цикломеров (см.², стр. 327,^{3,4}), то на основе диinov с сопряженными и несопряженными ацетиленовыми связями могут быть получены полимеры с полиеновой, кумуленовой или циклической ароматической (в том числе лестничной) структурой основной цепи макромолекулы.

**II. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ
С СОПРЯЖЕННЫМИ ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ**

Сравнительно недавно было обнаружено⁵⁻¹¹, что некоторые кристаллические мономеры типа $R(C\equiv C)_2R'$ (диацетиленовые дикарбоновые кислоты, дикарбинолы, диуретаны, анациклин), стабильные в растворе или расплаве, при освещении или быстром нагревании до температуры ниже их температуры плавления окрашиваются в зависимости от природы заместителей R и R' в красно-фиолетовый, темно-синий или черный цвет, образуя растворимые в той или иной мере полимеры со степенью полимеризации 3—20.

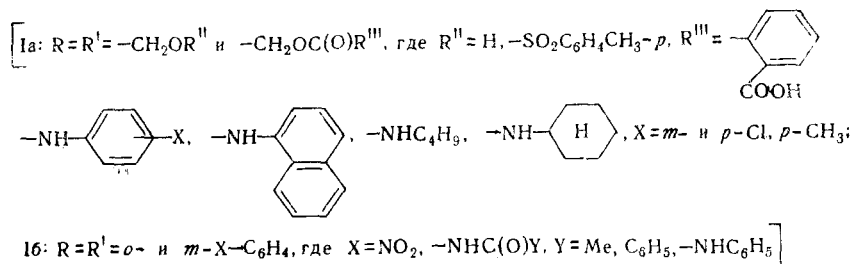
Предположено (на основании изучения УФ-спектров полученных полимеров и в результате обнаружения фталевой кислоты в продуктах

окислительного разложения полимеров)⁵⁻⁸, что энергия, сообщенная мономеру в кристаллическом состоянии, т. е. при параллельном расположении диновых цепей, расходуется на разрыв только одной пары π -электронов в каждой тройной связи. Благодаря этому нарушается жесткость молекулы диина и образуются полимеры со структурой замещенного ацена:



Эта трактовка, без учета специфической природы заместителей R и R', нашла свое место и в последующих обзорах^{12, 13}.

Более детальное исследование реакций этого типа показало¹⁴⁻¹⁷, что подобным образом, как правило, ведут себя только такие диацетилены, которые вследствие природы своих заместителей:



способны к образованию водородных связей или проявлению диполь-дипольных взаимодействий.

Для протекания твердофазной полимеризации необходимо такое расположение тройных связей в молекулах мономера, при котором процесс может протекать без значительного изменения кристаллической решетки мономера. По этой причине орто-замещенные соединения типа Ib иногда менее реакционноспособны, чем соответствующие мета-производные, а пара-изомеры Ib вообще не вступают в полимеризацию¹⁷. Не полимеризуется и свободная от диоксана модификация $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$, где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_5$, так как диоксан ответствен за необходимую упаковку мономерных молекул, в которой фенилуретановые группы связаны водородными связями с соседними молекулами диина и диоксана¹⁸.

По видимому, отдельные молекулы регулярно расположены в кристаллической решетке мономеров в виде «лестницы» (рис. 1, а), в которой «перекладины» образованы диновым фрагментом, а «стойки» — водородными связями или группами с сильным диполь-дипольным взаимодействием (фиксация такого типа изображена на рис. 1 пунктиром). Реакция протекает в результате поворота вокруг центра каждой отдельной «перекладины» (рис. 1, б) или сдвига всей «лестницы» с одновременным связыванием отдельных «поперечин» по реакции 1,4-присоединения и с образованием трех кумулированных двойных связей в звене¹⁴⁻¹⁷ (рис. 1, в) или, возможно, ениновой структуры¹⁸ (рис. 1, г):

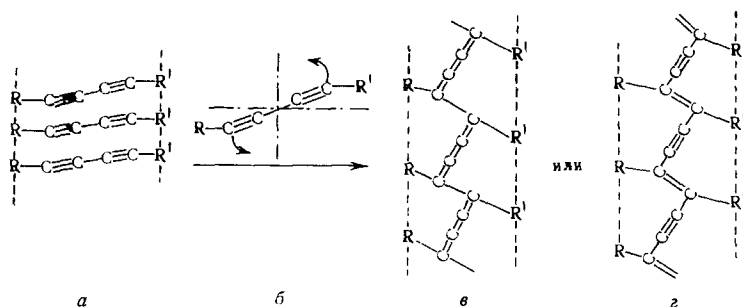
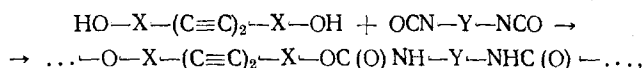
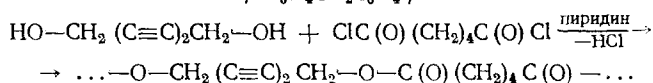


Рис. 1

Структурные изменения, наблюдаемые при полимеризации мономерных диацетиленовых производных в твердом состоянии, аналогичны и для полимерных систем, полученных поликонденсацией диацетилендиолов с диизоцианатами или дихлорангидридами дикарбоновых кислот ¹⁹:

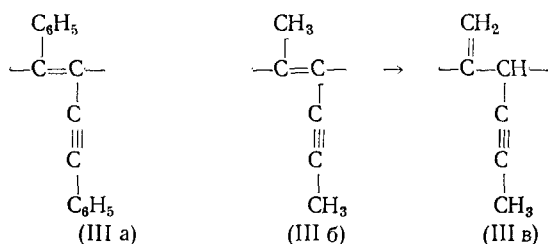


где $\text{X}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$; $\text{Y}=(\text{CH}_2)_6$,



В случае полимеров реакция замены дииновой группировки на кумуленовую или ениновую приводит к межмолекулярной сшивке. Поскольку реакция катализируется радикальными инициаторами (перекисью бензонла и динитрилом азоизомасляной кислоты) и тормозится радикальными ингибиторами (гидрохиноном), а ионные системы не оказывают влияния на процесс, весьма вероятен радикальный механизм полимеризации.

Иначе протекает термическая и каталитическая полимеризация сопряженных диенов в растворе или расплаве. В случае дифенилбутадиена (I, $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) при полимеризации в растворе на каталитической системе $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ образуется линейный полимер со структурой замещенного полнено (IIIa), а при термической полимеризации в расплаве, т. е. при температуре выше температуры плавления мономера — блок-сополимер, состоящий из замещенных полиеновых (IIIa) и аценовых (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) фрагментов (по данным УФ-, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, люминесцентного, термохимического и рентгеноструктурного анализа, а также в результате изучения химических превращений синтезированных продуктов) ^{1, 20-29}:



Термическая обработка и бромирование, вызывающие внутримолекулярную циклизацию полидифенилбутадиinov, увеличивают количество аценовых сегментов в макромолекуле³⁰, однако ни в одном случае не получен полимер полностью аценовой (лестничной) структуры.

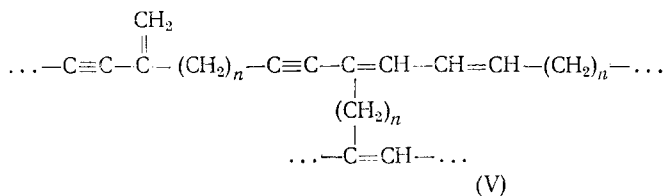
Преобладающим направлением процесса термической полимеризации диметилбутадиина (I, $R=R'=\text{CH}_3$), как и в случае дифенилбутадиина, является образование блок-сополимера, состоящего из звеньев (II, $R=R'=\text{CH}_3$) и (IIIб). Однако наряду с этим в результате внутримолекулярной изомеризации образуется не более 3% боковых метиленовых групп (IIIв)³¹, с чем связана легкая окисляемость и последующая сшивка.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВ С НЕСОПРЯЖЕННЫМИ ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

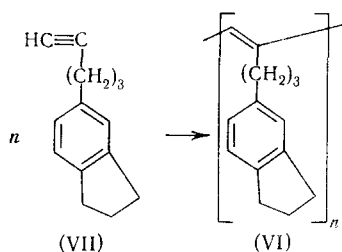
Направление процесса полимеризации диацетиленов типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (IV) определяется природой разделяющей тройные связи группировки X и условиями проведения процесса.

Полимеризация диацетиленов (IV) [$\text{X}=(\text{CH}_2)_n$, $n=2-5$] на комплексной каталитической системе $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ приводит к образованию высокомолекулярных соединений³².

В случае гексадиина-1,5 [IV, $\text{X}=(\text{CH}_2)_2$] высокоплавкий нерастворимый полимер имеет структуру (V), являющуюся результатом совместного протекания процессов линейной полимеризации и дегидрополиконденсации:



Гептадиин-1,6 [IV, $\text{X}=(\text{CH}_2)_3$], наряду с ароматическим тримером — 1,3-бис(5-инданил)пропаном, дает с выходом 75—80% растворимый смолообразный продукт со степенью полимеризации меньше 20, который по данным ИК-спектроскопии имеет структуру замещенного полиена (VI). Такая структура образуется в результате полимеризации по тройной связи первоначально полученного в ходе реакции димера гептадиина-1,6 (VII)³²:



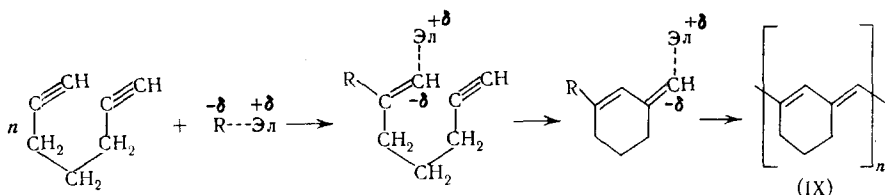
Количество 1,2,4-тризамещенных ароматических групп в поли-(октадиине-1,7) меньше, чем в поли-(гептадиине-1,6); нонадиин-1,8 в этих условиях дает только нерастворимый полимер, не содержащий ароматических групп. Сополимеры диinov с эквимолекулярным количеством

гептина-1 имеют в своем составе как ароматические группы, так и сопряженные двойные связи.

Таким образом, количество ароматических группировок в продуктах полимеризации несопряженных диinov типа (IV) на каталитической системе $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ уменьшается в ряду гептадин-1,6 > октадин-1,7 > гексадин-1,5, нонадин-1,8, что определяется, возможно, конформацией промежуточно образующегося комплекса диinov с катализатором.

Полимеризация диацетиленов [IV, $\text{X} = (\text{CH}_2)_n$, $n = 4, 5$] на катализаторе $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ приводит к образованию небольшого количества димеров (VIIIa, $\text{R} = \text{H}$, $n = 4, 5$) и растворимых полимеров, в то время как $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ в тех же условиях дает только нерастворимые продукты³³. Аналогичный димер из ундекадина-2,9 (VIIIб, $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 5$) получен с выходом 44% в условиях высокого разбавления³³. По-видимому, первоначально образующийся димер (VIII) в процессе полимеризации по тройной связи превращается в полимер, структура которого аналогична предложенной в работе³².

По данным американских исследователей³⁴, гептадин-1,6 [IV, $\text{X} = (\text{CH}_2)_3$] на катализаторах Циглера — Натта по механизму внутри- и межмолекулярной полимеризации образует полимер, которому на основании изучения его спектров поглощения и химических превращений (дегидрогенизации, галоидирования и озонолиза) приписана циклическая полиеновая структура (IX):



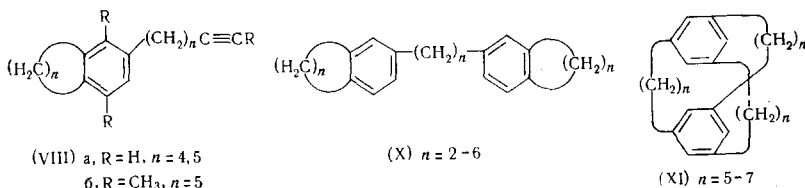
В тех же условиях октадин-1,7 [IV, $\text{X} = (\text{CH}_2)_4$] и нонадин-1,8 [IV, $\text{X} = (\text{CH}_2)_5$] дают, главным образом, сшитые полимеры. Растворимые продукты полимеризации октадина-1,7 содержат в основной цепи семичленные циклы, образующиеся аналогично циклам (IX), и, возможно, длинные боковые цепи как результат независимой линейной полимеризации по тройным связям. В растворимой части поли-(нонадина-1,8) 25—30% мономерных единиц содержат одну непрореагировавшую ацетиленовую группу³⁴.

Эти данные противоречат результатам других исследователей^{33, 35, 36}. При полимеризации на каталитической системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ гептадина-1,6, как и в случае превращения на катализаторе $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, получен полимер структуры (VI)³⁵, а октадин-1,7³³ и нонадин-1,8^{33, 36} образуют небольшие количества циклических тримеров (X и XI) наряду с растворимыми и нерастворимыми полимерами. На основании идентичности ИК- и ЯМР-спектров тримеров (X) и (XI) со спектрами полимеров авторы^{33, 36} считают, что при полимеризации несопряженных алкадинов на катализаторах Циглера — Натта продукты реакции образуются в результате протекания процесса полициклотримеризации.

При сополимеризации гептадина-1,6 с фенилацетиленом вероятной является структура с чередованием звеньев (VI) и $-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CH}-$ ³⁵.

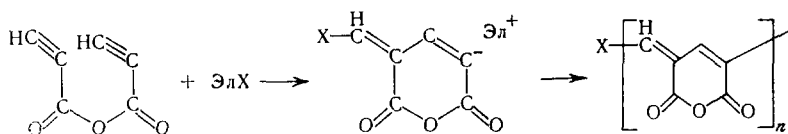
Как и в случае рассмотренного выше полидиметилбутадиина, для структуры (VI) должна быть характерна миграция атома водорода из

боковой метиленовой группы в основную цепь, следствием которой является легкая окисляемость образующейся структуры типа (IIIв). Действительно, если свежевыделенный поли-(гептадин-1,6) содержит ~2% кислорода, то последующая обработка и хранение приводит к возрастанию количества кислорода в образце до 10% и потере полимером растворимости³⁵:



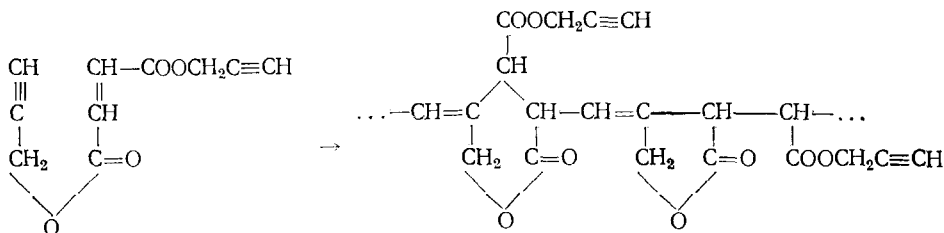
Найдено³⁷, что ангидриды α -ацетиленкарбоновых кислот общей формулы $RC\equiv C-C(O)-O-C(O)C\equiv CR$ (R = H, алкил, арил) в среде инертного органического растворителя при 50–100° в присутствии анионных катализаторов дают черные порошкообразные полимеры, нерастворимые в воде и большинстве органических растворителей, но растворимые в диметилформамиде (ДМФ). Выход полимера (3–92%) увеличивается с повышением температуры и продолжительности процесса. В среде ДМФ активными катализаторами являются галоген-анионы, даже столь слабый нуклеофил, как хлор-анион³⁸.

Полимеризация пропиолового ангидрида [IV, X = $-C(O)-O-C(O)-$] включает стадию внутримолекулярной циклизации по механизму, аналогичному рассмотренному выше для гептадина-1,6:



где Эл = Na, K; X = CNS, CN, Hal. Примесь пропиоловой кислоты ингибирует полимеризацию и снижает молекулярный вес полученных полимеров^{37–39}. При катионном $[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]$, радикальном (перекись бензоила) и термическом (100° в растворе толуола) иницировании полимеризация ангидридов α -ацетиленкарбоновых кислот не протекает³⁹.

Дипропаргилмаленат [IV, X = $-CH_2OC(O)CH=CHC(O)OCH_2-$] в присутствии радикальных инициаторов при 70–130° в блоке и растворе путем меж- и внутримолекулярного взаимодействия двойной и тройной связи переходит в полимер, содержащий лактонные звенья в основной цепи⁴⁰:



Диэтиларилены можно рассматривать как мономеры, занимающие по своей структуре и свойствам промежуточное положение между диацетиленами с сопряженными и несопряженными тройными связями.

Изучение кристаллооптическими и спектральными методами инициированной УФ-светом и γ -излучением ^{60}Co твердофазной полимеризации монокристаллов *p*-диэтинилбензола (IV, $X = \text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$) при ~ 20 и

77°K показало^{41–43}, что рост полимерных цепей происходит вдоль определенной (N_p) оси эллипсоида показателей преломления кристалла мономера, образующей угол около 53° с плоскостью бензольных колец.

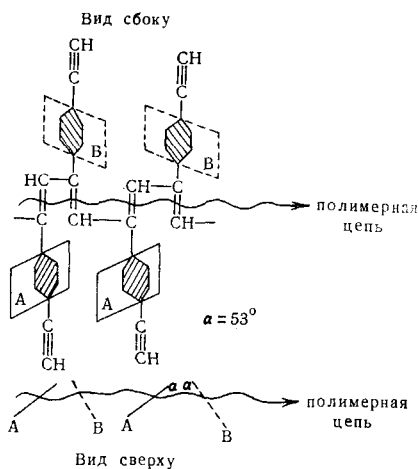


Рис. 2

В полимеризацию вовлекается преимущественно одна ацетиленовая группа в каждой молекуле *p*-диэтинилбензола (рис. 2).

Цепь растет, по-видимому, по типу «голова к хвосту», так как при построении по типу «голова к голове» требуется большее сближение внутренних атомов углерода тройных связей, что вряд ли возможно в кристалле. Отсутствие нарушений кристаллической решетки мономера связывается с близким расположением друг к другу ацетиленовых групп разных молекул, а необходимая при полимеризации перегруппировка атомов осуществляется как за счет образования из тройной связи более длинной двойной, так и, возможно, за счет некоторого смещения

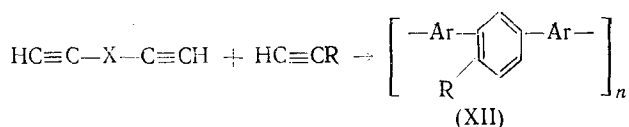
молекул или поворотов ацетиленовых групп. Эти смещения, сопровождающие полимеризацию, приводят к накоплению механических напряжений в кристалле вблизи конца полимерной цепи, что вызывает ее обрыв. Возникающие механические напряжения могут быть также ответственны за отсутствие разветвлений в растущей цепи и участие в полимеризации лишь одной ацетиленовой связи каждой молекулы.

Как и в случае полимеризации сопряженных диенов, проведение процесса в растворе или расплаве приводит к изменению структуры образующихся полимеров.


При термической ($100\text{—}300^\circ$) или каталитической полимеризации *p*-диэтинилбензола или его сополимеризации с фенилацетиленом, толаном и рядом других производных ацетилена образуются нерастворимые и неплавкие полимеры, вероятно, плоскостной или трехмерной структуры^{44–47}.

В присутствии комплексов кобальта и других переходных металлов диэтинильные соединения (IV) $[X = (\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—})_n, \text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—Эл—}\langle\bigcirc\rangle\text{—},$

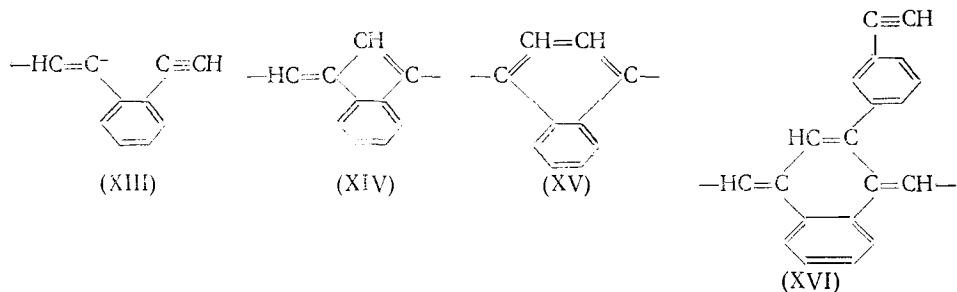
$n=1\text{—}3$, Эл=O, Se и др.] в блоке или растворе образуются в процессе полициклотримеризации полимеры с ароматическими группировками в основной цепи^{48–50}. Сополимеризация моно- и диэтинильных производных позволяет регулировать разветвленность образующихся продуктов. В общем случае процесс совместной полициклотримеризации можно представить схемой:



В действительности реализуется, по-видимому, более сложная, чем XII, структура. Так, при изучении процесса сополимеризации *p*-диэтилнитробензола с фенилацетиленом на каталитической системе (изо- C_4H_9)₃Al—TiCl₄ методами ИК-спектроскопии и озонолиза установлено⁵¹, что растворимые продукты сополимеризации, вне зависимости от исходного молярного соотношения мономеров и компонентов каталитической системы, наряду с фениленовыми фрагментами содержат полиеновые участки.

Координационной (на системах R₂AlCl—TiCl₄, R₃Al—TiAcAc, R₂AlCl—TiAcAc, RAlCl₂—TiAcAc, где R = C₂H₅, AcAc — ацетилацетонат), радикальной (динитрил азоизомасляной кислоты) и катионной (TiCl₄) полимеризацией *o*-диэтилнитробензола [IV, X = ,] получен полимер,

состоящий из фрагментов (XIII—XVI)⁵²:

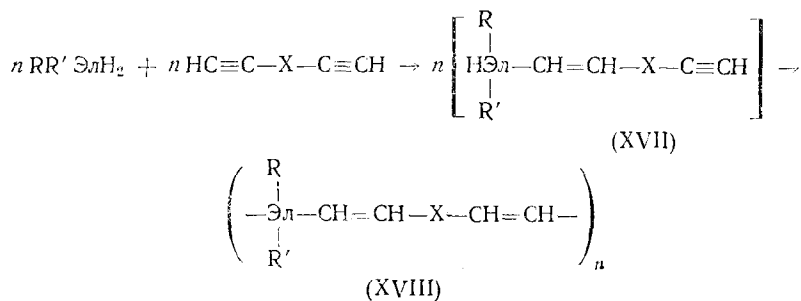


Полученный в присутствии TiCl₄ полимер не содержал циклических группировок; при радикальной и координационной полимеризации степень циклизации полимера составляла соответственно 30 и 50—70%. Полимер, по-видимому, состоит в основном из звеньев XIII и XIV, причем рост цепи происходит в результате присоединения по типу «голова к голове» (например, XV, XVI).

IV. СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

Используя достаточно легкое присоединение дигидридов элементоорганических соединений IV группы периодической системы к тройной углерод-углеродной связи, был разработан метод получения линейных элементоорганических полимеров^{53–55}.

Реакция полиприсоединения дигидридов RR'ЭлН₂ к α, ω-диинам может быть представлена схемой:



(где R, R' = алкил, арил, Эл = Si, Ge, Sn, X = (CH₂)_n, p-C₆H₄, ЭлRR').

По-видимому, промежуточно образующееся соединение (XVII) в результате значительно большей реакционной способности в условиях синтеза тройной связи по сравнению с двойной переходит в полимер (XVIII)⁵⁵. Свойства полученных полимеров (высокие значения температур разложения, ИК-спектры, значения электропроводности и энергии активации проводимости) свидетельствуют об участии *d*-орбиталей элементов в образовании химической связи⁵⁴.

* * *

Как видно из рассмотренного материала, при полимеризации диацетиленов, в зависимости от природы мономера, катализатора и условий проведения процесса, могут быть получены полимеры самой разнообразной структуры: линейной (с полиеновыми и кумуленовыми фрагментами), циклолинейной, лестничной и трехмерной.

Поскольку диацетиленовые производные могут давать полимерные продукты не только в результате аддитивной полимеризации по тройным углерод-углеродным связям, но также и другими путями, важнейшими из которых являются реакции присоединения непредельных соединений (реакции 1,3-^{56, 57} и 1,4-циклоприсоединения⁵⁷) и окислительной дегидрополиконденсации⁵⁸, дальнейшее изучение реакций диinov, приводящих к образованию полимеров разнообразной структуры, представляется целесообразным и многообещающим.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, И. П. Чернышева, М. Г. Чаусер, Б. Г. Задонцев, Сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 337.
2. T. F. Rutledge, Acetylenes and Allenes, Reinhold Book Corporation, New York — Amsterdam — London, 1969.
3. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Усп. химии, **35**, 1204 (1966).
4. W. Reppe, N. V. Kuterow, A. Magin, Angew. Chem., **81**, 717 (1969).
5. F. Bohlmann, Vortrag über Polyine, Chemiker 4—Tagung, Köln, 1951.
6. A. Seher, Fette Seifen, **54**, 544 (1952).
7. A. Seher, Там же, **55**, 95 (1953).
8. A. Seher, Ann., **589**, 222 (1954).
9. F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., **89**, 1276 (1956).
10. F. Bohlmann, Angew. Chem., **69**, 82 (1957).
11. F. Bohlmann, H. Dexheimer, O. Fuchs, H. Krämer, Ам. пат. 3083125 (1960); РЖХим., **1965**, 8С, 161П.
12. H. Morawetz, Physics and Chemistry of the organic Solid State, Intersci. Publ., N. Y., 1965, Vol. II, стр. 864.
13. Y. Tabata, Advances in Macromolecular Chemistry, Academic Press, London — New York, 1968, Vol. I, стр. 297.
14. G. Wegner, Naturforsch., **24b**, 824 (1969).
15. G. Wegner, A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **74**, 909 (1970).
16. G. Wegner, Makrom. Chem., **145**, 85 (1971).
17. G. Wegner, J. Polymer Sci., **B9**, 133 (1971).
18. E. Hädicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner, Angew. Chem., **83**, 253 (1971).
19. G. Wegner, Makrom. Chem., **134**, 219 (1970).
20. A. Korn-Girard, Ph. Teyssie, Франц. пат. 1402817 (1963); РЖХим., **20С**, 213 (1966).
21. Ph. Teyssie, A. C. Korn-Girard, J. Polymer Sci., **A2**, 2849 (1964).
22. Б. Э. Давыдов, Г. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, **1**, 876 (1965).
23. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Р. Р. Шифрина, Высокомолекуляр. соед., **A9**, 2219 (1967).
24. М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнерев, Т. И. Процук, А. А. Берлин, Там же, **A10**, 916 (1968).

25. И. А. Дабкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Там же, **A10**, 1727 (1968).
26. А. А. Берлин, Т. И. Вакульская, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, В. М. Чибрикин, А. Н. Чигирь, ДАН, **182**, 581 (1968).
27. А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1501.
28. М. Г. Чаусер, Кандид. диссерт., Ин-т химической физики АН СССР, М., 1969.
29. В. И. Шепелев, А. И. Маклаков, Сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка» Киев, 1968, стр. 72.
30. М. Г. Чаусер, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **A12**, 1022 (1970).
31. М. Г. Чаусер, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2421.
32. E. C. Colthup, L. S. Meriwether, J. Org. Chem., **26**, 5169 (1961).
33. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., **1965**, 3160.
34. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1697 (1961).
35. А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Высокомол. соед., **B14**, 305 (1972).
36. А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1185.
37. Г. Ф. Дворко, Р. И. Яхимович, Е. А. Шилов, Авт. свид. СССР, 173411 (1963); РЖХим, **1967**, ЗС, 220П.
38. Р. И. Яхимович, Е. А. Шилов, Г. Ф. Дворко, ДАН, **166**, 388 (1966).
39. Р. И. Яхимович, Г. Ф. Дворко, ЖОрХ, **5**, 1177 (1969).
40. Л. И. Медведева, Е. Ф. Федорова, И. А. Арбузова, Высокомол. соед., **A9**, 2042 (1967).
41. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Там же, **B9**, 864 (1967).
42. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, **2**, 165, (1968).
43. В. Л. Броуде, С. П. Крылова, Высокомол. соед., **B13**, 372 (1971).
44. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Авт. свид. СССР, 129330 (1959); РЖХим., **1961**, 23В, 168.
45. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Авт. свид. СССР, 191800 (1965); Бюлл. изобр., **1967**, № 4.
46. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, **1960**, № 7—8, 139.
47. М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2450.
48. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Авт. свид. СССР, 309606 (1968); Бюлл. изобр., 1971, № 22.
49. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. В. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН, **201**, 112 (1971).
50. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Высокомол. соед., **B13**, 873 (1971).
51. В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1187.
52. Асо Тюдзи, Кунитакэ Тоео, Сайки Кэндзабуро, Сб. 19-й ежегодный симпозиум Японского полимерного об-ва, Токио, 1970, вып. 1 (Дай дзюкюкай ко-бунси чаккай нэндзи дайкай). Токио, 1970. 29.
53. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лулева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2251.
54. Л. К. Лулева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **7**, 427 (1965).
55. J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, Rec. trav. chim., **81**, 41 (1962).
56. Е. С. Кронгауз, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 74.
57. J. K. Stille, J. Macromolec. sci., **A3**, 1043 (1969).
58. Ю. П. Кудрявцев, См.⁵⁶, стр. 87.

Институт химической физики АН СССР,
Москва