

УДК 547.314.2 : 542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ. СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛЕНОВ

М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин

Рассмотрены литературные данные по радикальной и ионной линейной полимеризации, главным образом моно- и дизамещенных ацетиленов с одной тройной углерод-углеродной связью. Обсуждены известные механизмы процессов полимеризации ацетиленов. Большое внимание уделено сополимеризации ацетиленов с мономерами различной природы. Сопоставлены результаты исследований молекулярной, надмолекулярной и электронной структур поливиниленов с их электрофизическими свойствами.

Библиография — 475 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	695
II. Радикальная полимеризация	696
III. Ионная полимеризация	701
IV. Полимеризация ацетиленов под действием соединений переходных металлов	705
V. Сополимеризация ацетиленов	718
VI. Структура и электрофизические свойства полимеров ацетиленового ряда	727

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к изучению процессов полимеризации ацетиленовых соединений, позволяющих синтезировать линейные и циклические соединения разнообразной структуры. Различные аспекты рассматриваемого вопроса изложены в ряде обзоров и монографий¹⁻²⁵.

Целью настоящей статьи является обсуждение последних достижений в области синтеза линейных полимеров на основе моно- и дизамещенных ацетиленовых мономеров с одной $C\equiv C$ -связью. Обзор работ по полимеризации диацетиленов опубликован ранее²⁶. Для удобства рассмотрения и в связи с тем, что механизм полимеризации во многих случаях не установлен, материал систематизирован в соответствии с использованными для получения полимеров инициаторами или катализаторами.

Своеобразие реакционной способности алкинов определяется прежде всего высокой электронной плотностью тройной связи, цилиндрической симметрией для распределения электронов относительно оси молекулы и слабой поляризуемостью π -электронов, что затрудняет электрофильную и облегчает нуклеофильную атаку тройной связи²⁷. Благодаря указанным особенностям алкины легко образуют π -комплексы¹⁵ и ацетилениды металлов^{15, 27}. Таким образом, следует ожидать наибольшей легкости полимеризации алкинов под действием анионных и комплексных (на основе соединений переходных металлов) катализаторов. С другой стороны, необходимо иметь в виду, что легкость отщепления ацетиленового протона способствует обрыву и передачи цепи, а сильные основания вызывают ацетилен-алленовую перегруппировку^{27, 28}.

Движущей силой полимеризации непредельных соединений является относительная слабость кратных связей углерод — углерод по сравнению с ординарной связью. Полимеризация приводит обычно к уменьшению энтропии, а иногда и энтальпии системы²⁹. При полимеризации ацетиленов изменение энтальпии системы является следствием замены тройных связей более стабильными двойными и стабилизации образовавшейся полисопряженной системы³⁰. Энергия сопряжения на звено в цепи поливинилена (полиацетилена) является функцией числа звеньев и непрерывно растет до предельного значения $0,55\beta$, где β — резонансный интеграл, или 10 ккал. Суммарное изменение энтальпии при полимеризации ацетилена в стабилизированный сопряжением полимер должно составлять 46 ккал/моль³¹. Уменьшение энтропии при полимеризации ацетилена, по оценке³⁰, составляет $-34,5$ э. е./моль.

II. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Термическое инициирование

Наиболее детально изучены превращения фенилацетилен (ФА). Начиная примерно со 120° из ФА образуется аморфный, растворимый, окрашенный линейный полиен (наряду с 1—25% трифенилбензолов)³²⁻⁴¹. Молекулярный вес полимера \bar{M}_n мало зависит от условий полимеризации^{33, 42}. Примерно двукратное увеличение среднечисловой степени полимеризации (до $\bar{P}_n=26$) наблюдали при полимеризации ФА в присутствии предварительно полученного полифенилвинилена (полифенилацетилен)^{43, 44}. Полимеризация ФА под давлением ($80-200^\circ$, 1000—6000 атм) протекает со значительно большей скоростью, чем при нормальном давлении, но степень полимеризации практически не изменяется^{45, 46}.

Термическую полимеризацию ФА удовлетворительно объясняет бимолекулярный механизм инициирования^{36, 37}. Считают, что при этом возможно образование двух наиболее устойчивых бирадикалов: триплетного (*транс*-1,4) и синглетного (*цис*-1,3). На первом происходит главным образом рост цепи линейного полимера, на втором — трифенилбензолов. Скорость полимеризации по мономеру имеет второй или более высокий порядок (2 в нонане и циклогексане^{37, 47}; 2,20 в ксилоле³⁶; 2,32 в бензоле⁴⁸). Отклонение в сторону тримолекулярного порядка связано, вероятно, с образованием значительных количеств циклических тримеров при бимолекулярном инициировании и обрыве первого порядка. Скорость полимеризации в массе пропорциональна концентрации ФА, возможно, вследствие гель-эффекта. Энергия активации процесса полимеризации E_a в массе³⁶ и в растворе^{37, 47} равна соответственно 26,8 и 33,67 ккал/моль. Обрыв растущего макрорадикала протекает, по-видимому, путем деградиационной передачи цепи на мономер. Предполагают и обрыв цепи в процессе внутримолекулярной циклизации⁴⁷.

Аналогично ФА полимеризуются пиридилацетилены⁴⁹ и 2-метил-5-этипиридин³⁶. Скорость полимеризации последнего ($125-175^\circ$, раствор в *n*-ксилоле) имеет второй порядок по мономеру, $E_a=20,4$ ккал/моль.

Из *n*-диметиламинофенилацетилен (150° , 24 час) с выходом 66,5% получен растворимый полимер с $\bar{M}_n=950$; *n*-нитрофенилацетилен (200° , 4 час) дает частично растворимый полимер с выходом 97%, а *o*-нитрофенилацетилен полимеризуется при 150° со взрывом⁵⁰. *o*- и *n*-Нитрофенилацетилены полимеризуются под действием холодной плазмы⁵¹.

Ацетиленовые производные конденсированных ароматических углеводов (этинилнафталин⁵², 9-этинилантрацен⁵³, 9-этинилфенантрен⁵⁴, 5-этинилаценафтен⁵⁵, продукт дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенаценафтилена⁵⁶, N-этинилкарбазол⁵⁷) сравнительно легко полимеризуются при 100—220° (9-этинилантрацен — уже при комнатной температуре).

При нормальном давлении пропаргиловый спирт не полимеризуется до 200°, но при повышенном давлении (6000 атм) с выходом 11% превращается в полиен уже при 120°⁵⁸. С повышением температуры растет выход нерастворимого продукта, образующегося в результате сшивки путем межмолекулярного отщепления воды. Процессы внутри- и межмолекулярной сшивки наблюдали и при полимеризации пропиоловой кислоты под давлением^{59—61}. Полимеризация эфиров пропаргилового спирта с фенолом и его *м*-метил- и *п*-трет-бутилпроизводными протекает с индукционным периодом, уменьшающимся с повышением температуры реакции (45 час при 160°, 1 час при 250°), и приводит к продуктам низкого молекулярного веса⁶². С индукционным периодом полимеризуются и N-пропаргилморфолин⁶³. С увеличением длины алкильного радикала выход поли(N-алкил-N-пропаргиламинов) (полимеризация в массе, 200—250°, $\bar{P}_n=5-9$) уменьшается, по-видимому, из-за стерического эффекта и изменения поляризуемости тройной связи⁶⁴.

Из трифенилэтинилгермана при 180° образуется замещенный полиен с $\bar{M}_n=2700$ ⁶⁵.

Феноксиацетилен самопроизвольно полимеризуется уже при комнатной температуре. Образующиеся полиеновые цепи сшиваются по реакции Дильса — Альдера до гидроароматических производных, которые ароматизируются путем отщепления фенола⁶⁶. Для феноксиацетилена $E_a=23,1$ ккал/моль, причем свободнорадикальные инициаторы не оказывают влияния на его спонтанную полимеризацию^{67, 68}. Фенилтиоацетилен менее, а *п*-нитрофеноксиацетилен значительно более активен в полимеризации, чем феноксиацетилен^{67, 68}. Строение продуктов полимеризации 1-фенил-2-метоксиацетилена⁶⁶ и этоксиацетилена^{66, 69} не определялось.

Алкилацетилены, в отличие от арилацетиленов, полимеризуются в более жестких условиях^{46, 70, 71}. Олигомеры циклогексилацетилена с $\bar{M}_n=400-500$ ($E_a=32,7$ ккал/моль) получены при температуре выше 230°⁷⁰. Высказано предположение⁷², что термическая полимеризация алкилацетиленов протекает лишь при наличии примеси алленов, являющихся инициаторами процесса. Бутин-2 образует (250°, 23,5 кбар) нерастворимую смолу, содержащую, по данным ИК-спектроскопии, несопряженные двойные связи, что, возможно, указывает на образование лестничной структуры⁷³.

Дизамещенные ацетилены полимеризуются при более высоких температурах, чем монозамещенные. Полимеризация толана, например, протекает при 300—400°^{74, 75}, причем \bar{M}_n полимеров с повышением температуры от 300 до 400° возрастает с 850 до 1200. Высказано предположение о бимолекулярном механизме иницирования.

Диметиловый и диэтиловый эфиры ацетилендикарбоновой кислоты полимеризуются соответственно при температурах выше 200° и 300°⁷⁶.

Полимеризация β-иодфенилацетилена весьма сложна и сопровождается выделением иода^{77, 78}.

При дегалогенировании диод- и дихлормалеинового ангидрида или N-фенилдиодмалеинимида получены полимеры, являющиеся продуктами раскрытия тройной связи в гипотетическом ангидриде ацетилендикарбоновой кислоты или его аналоге⁷⁹.

2. Полимеризация в присутствии инициаторов

Иницированная радикальная полимеризация ацетиленов не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с чисто термическим процессом. Об этом свидетельствует: весьма ограниченный выбор инициаторов; существенный вклад в ряде случаев термических процессов, затрудняющих изучение кинетики реакции; невысокая конверсия мономера; низкий молекулярный вес образующегося полимера; загрязнение полимера продуктами разложения инициатора.

В качестве инициаторов использовались перекись бензоила (ПБ)^{45, 80–111}, перекись лаурила^{88, 112}, перекись *трет*-бутила^{45, 58, 107–110}, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)^{45, 89–94, 96–98, 100–102, 104–106, 111–113}, триизобутилбор⁴⁵, триизопропилбор^{43, 44, 112, 119–122} и триэтилбор¹²³. В случае ПБ происходит не просто термическая диссоциация инициатора (60–80°), а его цепная реакция с молекулами мономера. На примере ФА^{84, 124} показано, что при этом образуются два радикала, из которых один ведет полимеризацию, а другой отрывает от мономера водород с образованием бензойной кислоты и неактивного радикала; это подтверждается кинетическими закономерностями распада ПБ в ФА, дейтеро- и метилфенилацетилене. ДАК не претерпевает цепного распада в присутствии ФА¹¹¹. Образование гидроперекиси изопропила при полимеризации ФА на триизопропилборе в присутствии кислорода указывает, по-видимому, на радикальный механизм процесса.¹¹⁹ В отсутствие кислорода ФА не полимеризуется под действием триэтилбора.

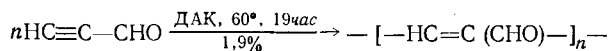
Скорость полимеризации ФА пропорциональна концентрации мономера и инициатора (ПБ), причем при распаде одной молекулы перекиси образуется одна молекула полимера^{84, 85}. С повышением температуры (60–130°) скорость полимеризации значительно возрастает, а \bar{M}_n колеблется в пределах 600–1500⁸⁵. Предполагается¹²⁵, что E_a радикальной иницированной полимеризации ацетиленов должна быть равна энергии распада инициатора (~21 ккал/моль при полимеризации ФА).

Бензохинон ингибирует полимеризацию ФА под действием ПБ, что вероятно, связано с подавлением бензохиноном указанной реакции иницирования⁸⁴. В то же время бензохинон, по-видимому, не ингибирует растущий радикал, так как радиационная и иницированная ДАК полимеризация ФА протекает и в присутствии бензохинона¹¹¹. Скорость полимеризации ФА на триизопропилборе имеет первый порядок по мономеру. Концентрация инициатора практически не влияет, а температура реакции сильно влияет на выход полимера. Излом кривой $\lg k - 1/T$, где k — эффективная константа скорости полимеризации, отвечает энергия активации 78 и 29 ккал/моль, что не нашло объяснения^{43, 119, 120, 122}.

Скорость полимеризации этинилферроцена на ПБ, перекиси лаурила и триизопропилборе в массе при 140–200° пропорциональна концентрации мономера, $E_a \approx 10$ ккал/моль. До температуры 190° концентрация ПБ (0,2–1,6%) не оказывает влияния на выход полимера. Конверсия проходит через максимум при 190°, для растворимых фракций $\bar{P}_n = 4–7$ ^{86, 87, 112}. В отличие от ПБ¹²⁶, перекись *трет*-бутила не окисляла этинилферроцен и не вызывала деструкцию полимера в использованных условиях (160–180°; молярное отношение инициатор:мономер = 0,25 : 1)^{107–110}. Предполагается, что образующийся при распаде инициатора радикал отрывает от мономера подвижный ацетиленовый водород. Мономерный радикал стабилизируется в виде димера (диферроценилбутадина), который полимеризуется и метилируется за счет разложения части бутоксильных радикалов.

На примере 1-хлор-1'-этинилферроцена показано⁸⁸, что расположенный гетероаннулярно по отношению к этинильной группе атом хлора значительно уменьшает способность мономера к полимеризации. Для полимера предложена линейная полиеновая структура, которая может сшиваться через хлорциклопентадиенильные кольца.

Пропиоловый альдегид полимеризуется по схеме¹¹⁴:



Полимеризацию пропаргилакрилата⁸⁹⁻⁹³, -метакрилата⁹⁰⁻⁹², -кротоната⁹², -итаконата⁹¹, -ацетата⁹⁴ проводили в массе и растворах под действием ДАК и ПБ при 60—80°. Для первых трех мономеров скорость реакции пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,7 для ПБ и 0,8 для ДАК и концентрации мономера в степени 1,6 в обоих случаях; $E_a=16-21$ ккал/моль. При конверсиях до 20—30% полимеризация протекает за счет раскрытия двойных связей, затем реагируют и тройные связи, в результате чего образуются трехмерные системы.

Винилацетилен полимеризуется в газообразном состоянии при 250—400° в присутствии небольших количеств кислорода^{127, 128}. Скорость реакции пропорциональна концентрации мономера в степени 1,94; $E_a=25,3$ ккал/моль. Полимеризация винилацетилена на ПБ протекает сложнее^{80, 81}.

Получены олигомеры (ДАК; $\bar{P}_n=4-15$) дивинилацетилена; кислород ускоряет процесс и окисляет полимер^{116, 117}.

Большое число работ посвящено полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола и его эфиров. Для образующихся полимеров предложена полициклобутеновая^{1, 5, 129} или полициклопентеновая структура^{11, 94-104, 118} как результат циклополимеризации с участием двойных и тройных связей. Другие исследователи считают, что полимеризация протекает только с участием двойных связей^{105, 106} или с участием двойных связей в изопропенилацетиленовом ряду и с образованием циклопентеновых колец в винилацетиленовом ряду¹³⁰.

Растворимый политолан с небольшим выходом получен под действием ударной волны. Предполагается, что при этом имеет место особый случай полимеризации — «полимеризация в ударной волне»¹³¹.

3. Радиационное и фотоиницирование

Наиболее детально изучена радиационная полимеризация ФА. Она проводилась в широком интервале температур (—196 — +100°), в массе и в растворе, под действием иницирующих облучений различной мощности (36—10⁶ р/мин) и в широкой области доз (10⁶ — 10⁸ р). Радиационный полифенилацетилен — желто-оранжевый аморфный продукт, растворимый в ряде органических растворителей, с температурой размягчения около 200° и $\bar{M}_n=1200$ — получали с выходом 10—12%. Радиационно-химический выход полимера G (число полимеризующихся молекул мономера на 100 эв) при облучении ускоренными электронами (1,6 Мэв) равен 8—9^{124, 125, 132-134}, γ -лучами Со⁶⁰ — 8—13^{135, 136}, 13—30¹³⁷, 30—40¹³⁸.

Механизм радиационной полимеризации ФА определяется в основном температурой процесса. Гольданский с сотр. предположили^{124, 125, 132-134}, что как в жидкой, так и в твердой фазе ФА полимеризуется по радикальному механизму. Японские исследователи считают¹¹⁸, что при низких температурах имеет место ионная полимеризация; не исключается возможность и «электронного» механизма¹³⁹.

Скорость полимеризации ФА пропорциональна скорости инициирования, т. е. мощности дозы. Такую же зависимость наблюдали при полимеризации пропиоловой кислоты и ее солей^{60, 140–143}, пропаргильного спирта^{138, 144–146} и пропаргилбромиды^{138, 148, 149}. Это указывает на отсутствие бимолекулярного обрыва макрорадикалов в предположении радикального механизма процесса, что объясняется потерей растущим радикалом активности из-за увеличения степени делокализации неспаренного электрона. Вместо разграничения реакций роста и обрыва цепи было предложено рассматривать единый процесс «затухания» полимерной цепи¹²⁵. Впоследствии это положение было уточнено; отмечено важное значение подвижного ацетиленового водорода, обрывающего как материальную, так и кинетическую цепь вследствие образования неактивного радикала¹³⁴. Другой важной закономерностью радиационной полимеризации ФА является низкое значение E_a (~ 700 кал/моль) и, следовательно, практическая независимость скорости процесса от температуры, что характерно для ионной полимеризации олефинов.

В присутствии кислорода выход полифенилацетилена возрастает в 1,2–2 раза^{120, 132, 133}. Полимеризация не ингибируется ингибиторами радикальных процессов (бензохинон), возможно, из-за наиболее вероятного взаимодействия ингибитора с радикалами с высокой стационарной концентрацией, т. е. с утратившими активность делокализованными макрорадикалами. При проведении полимеризации ФА в растворе нонана или этилацетата наблюдали значительное отклонение от правила аддитивности, что указывает на эффективный перенос энергии облучения, поглощенной растворителем, к мономеру^{124, 132}. Специфической особенностью полимеризации ФА в жидкой фазе является независимость выхода полимера от мощности дозы (при данной дозе)¹²⁵, что характерно для радиационной твердофазной полимеризации виниловых мономеров. Для полифенилацетиленов \bar{M}_n практически не зависит от температуры полимеризации, скорости инициирования, вида иницирующего облучения, концентрации мономера и фазового состояния. Применение радиационного инициирования позволило провести прививку ФА к стекловолокну¹⁴⁹.

Радиационная полимеризация алкилацетиленов (пропин, гексин-1, октин-1, циклогексилацетилен) протекает аналогично^{124, 132–135}. Скорость реакции пропорциональна мощности дозы, $E_a \approx 1$ ккал/моль, $\bar{P}_n = 10–13$. При полимеризации перфторбутина-2 под действием γ -излучения¹⁵⁰ Co^{60} или электронов с энергией 0,5–4 Мэв¹⁵¹ получен белый нерастворимый термостойкий полимер, устойчивый к действию концентрированных кислот и щелочей.

В случае пропиоловой кислоты и ее солей радиационное иницирование имеет ряд преимуществ по сравнению с термическим и фотоиницированием (меньше побочных процессов, радиолит мономера не превышает 1–1,5%)^{60, 140–143}. При дозе 124 Mr образуется около 30% аморфной поликислоты с $\bar{M}_n = 3000$, $G = 35–40$. По данным ИК-спектроскопии, при твердофазной полимеризации реализуется *транс*-транс-оидная, а при жидкофазной — *транс*-цис-оидная конфигурация полиеновой цепи. При -196° полимеризация не протекает, при повышении температуры до $-120 \div -100^\circ$ наблюдается постполимеризация. Реакционная способность солей пропиоловой кислоты определяется прочностью кристаллической решетки (радиусом и валентностью катиона).

При изучении радиационной полимеризации 59 различных ацетиленовых мономеров полимерные продукты удалось получить только из ацетилендикарбоновой кислоты и неопентилендипропиолата¹³.

Полимер этинилферроцена с $\bar{M}_n = 1000–3000$ получен с выходом около 4% (γ -облучение, 270 Mrad)¹⁵².

Фотополимеризация ФА¹⁵³, метил-4,4-диметил-2-пентиноата¹⁵⁴, толана¹⁵⁵ и пропаргилбромиды¹⁴⁸ изучена крайне недостаточно.

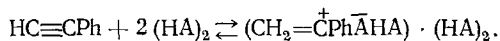
III. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Катионная полимеризация

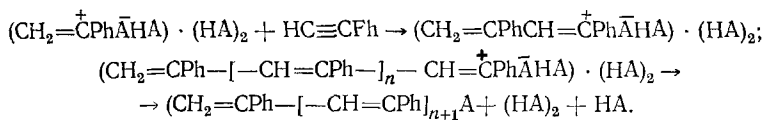
В 1959 г. было сообщено о безуспешной попытке полимеризации вирилацетилена и 3-этилвинилацетилена на BF_3 и AlCl_3 ¹⁵⁶. Однако позднее были запатентованы как вирилацетилены $\text{RC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2^*$, где $\text{R}=\text{H}$, Et , $\text{Me}_2(\text{OMe})\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{O}(\text{Me})-$ [BF_3 ^{157, 158}, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ¹⁵⁹⁻¹⁶¹, CCl_3COOH ^{158, 161}, CF_3COOH ¹⁵⁸, H_2SO_4 ¹⁵⁹ и SnCl_4 ^{159, 160}], так и другие ацетиленовые мономеры: пентин-1 [SnCl_4 ¹⁶²], ФА [BF_3 ¹⁶³, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ^{39, 164}, CF_3COOH ^{39, 164}, CCl_3COOH ^{155, 166}, SnCl_4 ¹⁶²], AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, EtCl_2 , Et_2Cl , Et_3 ¹⁶⁷], 9-этинилантрацен [TiCl_4 ⁵³], *n*-метоксифенилацетилен [$\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ и CF_3COOH ^{38, 164}], $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{R}$, где $\text{R}=\text{H}$, Me [TiCl_4 , SnCl_4 , H_2SO_4 , HBF_4 , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HBr}$ и CF_3COOH ¹⁶⁸] и $\text{ROC}\equiv\text{CH}$, где $\text{R}=\text{Me}$, *изо*-Bu [катализаторы Фриделя — Крафтса¹⁶⁹].

В случае ацетилена с сильным электроноакцепторным заместителем ($\text{NC}-\text{C}\equiv\text{CH}$) при использовании в качестве катализатора TiCl_4 , $\text{Co}(\text{Acac})_3$, (Acac — ацетилацетон) и AlEt_3 только в присутствии последнего образуется полимер, выход которого значительно ниже, чем при циглеровской полимеризации¹⁶⁹. ФА с SnCl_4 образует устойчивый комплекс; полимеризация протекает при добавлении соляной кислоты, служащей сокатализатором¹⁶².

Основным продуктом превращения ФА под действием CCl_3COOH (бензол, 30—55°) является 1-фенилвинилтрихлорацетат, образующийся в результате присоединения CCl_3COOH к $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи мономера. Обнаружены также ацетофенон и около 3% низкомолекулярного линейного полимера с системой сопряжения. Авторы¹⁶⁵ предполагают, что катализатор принимает участие в реакции в димерной форме $(\text{HA})_2$ и образует с мономером промежуточный продукт типа сольватированной пары (A^- — анион):



Эта ионная пара является источником образования низкомолекулярных продуктов и инициатором полимеризации ФА:



Реакция ФА с CCl_3COOH в растворе нитроэтана является реакцией первого порядка по концентрации мономера и третьего порядка по концентрации катализатора, причем наряду с ацетофеноном (~85% продукта реакции) образуется ~15% линейного полимера с $\bar{P}_n=5-10$ ¹⁶⁶. По-видимому, время жизни участвующих в превращении ионных веществ в среде бензола значительно меньше, чем в среде нитроэтана.

Аналогичный линейный полимер получен и при полимеризации ФА на $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ или CF_3COOH в хлористом метиле^{39, 164}. При этом $E_a=9,7$ ккал/моль при 0 и 25° и не зависит от молярного соотношения

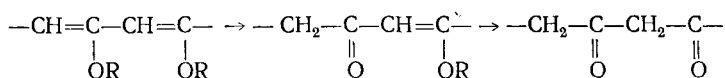
* Катализаторы указаны в квадратных скобках.

катализатора и мономера. При реакции обрыва в результате взаимодействия полимерного катиона с противоионом CF_3COO^- или по другой реакции передачи протона полимер образует протонный комплекс с избытком кислоты состава 1 : 1. Образование комплекса, наряду с зависимостью констант скоростей элементарных актов (за исключением инициирования) от длины полимерной цепи³⁹, является основным отличием полимеризации ФА от полимеризации винильных мономеров.

При полимеризации ФА под действием BF_3 при комнатной или пониженной температуре в среде *n*-гексана, хлористого метилена или 2-бромпропана, наряду с растворимой фракцией с $\bar{M}_n \approx 3000$, получена также частично растворимая в органических растворителях фракция. Обеим фракциям по данным ИК-спектроскопии приписана линейная структура¹⁶³. Линейный полимер с $\bar{M}_n = 1000-2000$ получен и при полимеризации ФА на $\text{AlHal}_n\text{R}_{3-n}$ в растворе или суспензии в тулоле при 30° ¹⁶⁷ или в растворе *n*-гексана на TiCl_4 ¹⁷⁰. Активность $\text{AlCl}_n\text{R}_{3-n}$ падает вплоть до нуля вследствие уменьшения его электрофильности при $n \rightarrow 0$. Выход полимера, составлявший при полимеризации в CH_2Cl_2 на AlBr_3 , TiCl_4 и BF_3 соответственно 18, 39 и 55%, снижался при проведении реакции под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SnCl_4 и VCl_3 , а также в среде гексана.

n-Метоксифенилацетилен в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ образует полимеры, дающие с кислотой протонные комплексы. При использовании CF_3COOH получены лишь низкомолекулярные продукты^{38, 164}. При полимеризации 9-этинилантрацена конверсия мономера и \bar{M}_n продуктов возрастают с повышением температуры синтеза (опыты проводились при $\sim 20^\circ$ и при -70°)⁵³. В ходе полимеризации происходит изомеризация активного центра, которая приводит к появлению в цепи полимера (кроме основных 1,2-структур) алленовых 1,6-звеньев и структур, образующихся по реакции Дильса — Альдера между растущим концом макромолекулы и исходным мономером.

Алкоксиацетилены в среде эфира, гексана или CH_2Cl_2 при -78° дают линейные олигомеры с $\bar{M}_n = 500-600$, которые при последующей обработке соляной кислотой переходят в поликетоны¹⁶⁹:



Полимеризация винилацетилена и его производных¹⁵⁷⁻¹⁶¹ осуществляется за счет одновременного раскрытия двойных и тройных связей с образованием лестничных полимеров, в то время как в радикальном процессе реагируют только двойные связи.

Обычно наблюдаемое при катионной полимеризации ацетиленов снижение скорости реакции во времени не связано с побочными превращениями мономера и определяется дезактивацией катализатора в процессе образования комплекса катализатора с полимером¹⁷¹. Вследствие этого полимеризацию проводят в присутствии больших количеств катализатора или при повышенных температурах, способствующих диссоциации комплекса.

2. Анионная полимеризация

Как отмечалось выше, склонность алкинов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами должна определять их более высокую реакционную способность в процессе анионной полимеризации по сравнению с радикальной и катионной.

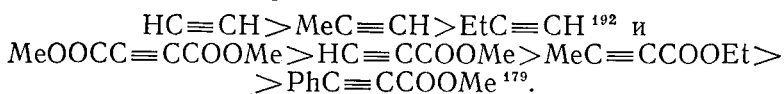
Подтверждением этому служит анионная полимеризация в мягких условиях толана¹⁷², который термическим путем образует полимер толь-

ко при высоких температурах^{74, 75}. Активированные электрофильные ацетилены (гексафторбутин-2^{173–177}; метиловые эфиры пропиоловой^{178, 179}, ацетилендикарбоновой, фенилпропиоловой кислот и этилтетролат¹⁷⁹; уксуснопропиоловый ангидрид, полимеризующийся также на щелочи^{179, 180}; цианацетилен^{181–184}; дицианацетилен¹⁸⁵; пропиоловый альдегид¹⁸⁶; пропиол-, тетрол- и N-метилпропиоламиды¹⁸⁷) полимеризуются даже под действием таких слабых нуклеофилов, как соли цианистой, роданистой и галогенводородных кислот.

С увеличением электрофильности заместителей у тройной связи (фенилпропиолонитрил¹⁸⁸, цианацетилен^{181–184, 189}, дицианацетилен^{185, 190}) реакционная способность мономеров возрастает: фенилпропиолонитрил не изменяется в присутствии *трет*-аминов, в то время как дицианацетилен легко полимеризуется на них уже при -73° .

Предложен способ полимеризации диалкиламидов α -ацетиленкарбоновых кислот общей формулы $RC\equiv CH(O)NR_2'$ (лучше пропиоловой или тетроловой) в апротонных растворителях (диметилформамид (ДМФА), или диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфортриамид (ГМФТ)) в присутствии 5–10 мол. % $PhSNa$, *трет*-BuOK и *трет*-аминов с образованием полимеров с $M_n=2000–3000$ ¹⁹¹. Введение электронодонорных заместителей в молекулу пропиоламида уменьшает реакционную способность мономера; продуктами реакции являются лишь смолообразные вещества¹⁸⁷.

Отмечено уменьшение реакционной способности алкинов в рядах:



Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты полимеризуется даже в присутствии такого слабого нуклеофила, как Cl^- , однако метиловый эфир фенилпропиоловой кислоты образует полимер с выходом около 1% только в присутствии $PhSNa$.

Наряду с образованием линейного полиена отмечено и протекание процессов циклотримеризации^{178, 188, 193–195}. Циклический тример образуется при полимеризации пропиолонитрила на $BuLi$, но не обнаружен при использовании натрияфталина¹⁸⁸. При соотношении $ФА:n-BuLi > 20$ в среде ГМФТ вместо линейного полифенилацетилена получен трифенилбензол¹⁹⁵.

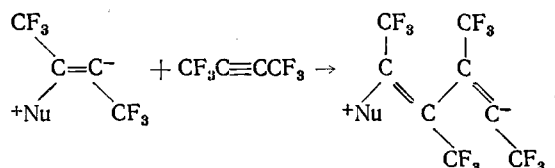
Для полипропиоламида предложена как полиеновая структура $-[CH=CH(CONH_2)]_n-$ (полимеризация в массе на Et_3N ¹⁸⁹), так и гетероцепная структура $-[CH=CHCONH-]_n-$ (полимеризация в растворе ДМФА, безводный $NaCN$ ¹⁸⁷). Структура полимеров, отвечающая только раскрытию тройных связей мономера и аналогичная первой из вышеуказанных, образуется при полимеризации диалкиламидов тетроловой и пропиоловой кислот¹⁹⁶. В этом случае образование гетероцепного полимера невозможно из-за отсутствия подвижного атома водорода в амидной группе. Пропиоловый альдегид может превращаться (-40° , $NaCN$, ДМФА¹⁸⁶ или 0° , RuH , ТГФ¹¹⁴) как в сополимер $-[HC=CH(CO)]_x-[OCH(C\equiv CH)]_y-$, так и (-78° , RuH или $NaCN$, ТГФ¹⁸⁶) в гомополимер $-[OCH(C\equiv CH)]_{x+y}-$.

Рассмотрим более подробно некоторые общие закономерности и особенности элементарных стадий процесса анионной полимеризации ацетиленов.

Инициирование. С использованием для инициирования переноса электрона с металлоароматического комплекса на мономер заполимеризованы толан¹⁷², тетролонитрил^{197, 198}, фенилпропиолонитрил¹⁸⁸, диметил-

аминопропиналь и 4-диметиламинобутин-3-он-2¹⁶⁸, бензойно-¹⁸⁰ и уксуснопропиоловый ангидриды^{179, 180} и дицианацетилен^{185, 190}. Иницирование путем переноса электрона происходит мгновенно и сопровождается образованием окрашенных продуктов.

Полимеризация на фосфинах^{185, 188, 199}, аминах^{184, 185, 189, 199–203} и аммиаке¹⁸⁹ предполагает цвиттер-ионный механизм иницирования, предложенный, например, для полимеризации пропиолонитрила в присутствии Et_3N ¹⁸⁴. Образование биполярного иона постулируется и при превращении гексафторбутина-2 на Ph_3P , Et_2PH и Me_3N ¹⁹⁹:



Nu — нуклеофил.

Пропаргилгалогениды в присутствии ароматических аминов (пиридин, акридин, 3-аминопиридин и др.) вначале образуют четвертичные соли, которые затем полимеризуются на избытке амина²⁰⁴. Полимеризация пропаргилгалогенидов протекала и в присутствии триалкиларсинов, триалкил- или триарилфосфинов²⁰⁴.

Большую группу веществ составляют полярные инициаторы, вызывающие раскрытие тройной связи мономера с образованием карбанионов. Относящиеся к этому классу металлоорганические соединения иницируют полимеризацию дизамещенных¹⁸⁸ и цианзамещенных ацетиленов^{185, 188, 190, 197, 198}. Аналогичным образом иницируют полимеризацию дизамещенных^{174–176, 179, 187, 189} и монозамещенных ацетиленов^{178, 180–184, 186, 187, 196} такие слабые нуклеофилы, как соли и алкоколяты щелочных металлов. Полимеризация в присутствии солей щелочных металлов может протекать одновременно через анион-радикалы и карбоний-ионы^{179, 205}.

Особый тип реакции иницирования наблюдается при полимеризации монозамещенных ацетиленов под действием сильных нуклеофильных агентов: 2-метил-5-этинилпиридина на суспензии натрия¹⁸³; смешанных ангидридов α -ацетиленкарбоновой и карбоновой кислот¹⁸⁰; ФА^{194, 206, 207} и цианацетилена^{183, 184, 208} на $n\text{-BuLi}$, а также метил-, этил- и фенилацетилена¹⁹² и n -нитрофенилацетилена^{50, 209} на литиевой и натриевой солях ДМСО. В этом случае кислый ацетиленовый атом водорода замещается на металл, а рост цепи осуществляется внедрением мономера по связи углерод — металл. В пользу такого механизма свидетельствует полимеризация ацетиленов на ацетиленидах щелочных металлов^{183, 192}.

Если в неполярных (бензол, толуол) и слабо сольватирующих полярных растворителях ФА не полимеризуется на $n\text{-BuLi}$, а дает фенилацетиленид лития, то в ГМФТ $n\text{-BuLi}$ присоединяется к ФА с образованием, по-видимому, бутилстириллития, который и является инициатором полимеризации¹⁹⁵.

Для полимеризации на дисперсии натрия ферроценилацетилена, который не удалось заполмеризовать в присутствии $n\text{-BuLi}$, натриевой соли ДМСО и натрийнафталина, предложена первоначальная димеризация мономера с образованием диферроценилбутадиина и последующим переходом в лестничный полимер^{107–110}.

Рост цепи. Для ацетиленов, как и в случае анионной полимеризации винильных мономеров, существуют, вероятно, различные типы активных центров роста цепи с различной реакционной способностью. Исследование полимеризации ацетиленов в ДМСО показало¹⁹², что рост цепи про-

исходит на активных центрах, представляющих собой сольватированный комплекс карбаниона с мономером. Прибавление в систему сильно диссоциирующей соли (NaNO_3 , NaI) затрудняло или прекращало полимеризацию. Большой избыток соли подавлял и первоначальную координацию ацетиленида и мономера. Полученные данные позволили сделать вывод, что рост цепи в сильно сольватирующей среде с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 23$) осуществляется преимущественно свободными анионами.

Особого внимания заслуживает отсутствие экспериментальных данных о синтезе стереорегулярных полиенов, даже при иницировании полимеризации бутиллитием в углеводородной среде. В продуктах полимеризации фенилпропионитрила на бутиллитии и натрийнафталине в ТГФ были обнаружены индивидуальные олигомерные стереоизомеры¹⁸⁸, что говорит о нестереоспецифичности реакции.

Обрыв цепи. Обрыв цепи может вызываться различными причинами. Масс-спектрометрическое изучение полигексафторбутина-2²¹⁰, полученного в присутствии CsF , показало, что иницирование осуществляется ионом F^- , а перенос протона с растворителя на карбанион обрывает цепь. Другой тип обрыва цепи обнаружен при полимеризации $\text{DC}\equiv\text{C}-\text{CN}$ ^{184, 183}. По данным ИК- и ЯМР-спектров низкомолекулярной фракции, активный центр гибнет в результате переноса дейтерия с мономера на карбанион.

Отсутствие факторов, приводящих к обрыву цепи, предполагает образование «живущих» полимеров. Действительно, полиацетилен, полученный на натриевой соли ДМСО, в течение длительного времени сохраняет способность давать блоксополимеры с акрилонитрилом, метилметакрилатом и стиролом¹⁹². При этом ряд активности винильных мономеров соответствует таковому для их анионной гомополимеризации.

Некоторые экспериментальные факты позволяют говорить об уменьшении реакционной способности «живущего» полимера с ростом длины полимерной цепи и об увеличении длины полиеновой цепи, находящейся в равновесии с мономером, при понижении температуры реакционной смеси. Следовательно, даже в процессе «живой» полимеризации может иметь место прекращение роста цепи из-за достижения термодинамического равновесия системы*. В этом случае изменение скорости полимеризации в ходе реакции объясняется только увеличением резонансной стабилизации аниона в процессе роста сопряженной цепи²³. Проведенные расчеты^{202, 212–214} подтверждают эти выводы.

С другой стороны, наблюдавшееся самоторможение при полимеризации ФА на BuLi в ГМФТ связывают не с кинетическим обрывом или дезактивацией растущего центра, а с образованием комплекса с переносом заряда между полимером — донором и мономером — акцептором¹⁹⁵.

IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Циклическая и линейная олигомеризация и полимеризация ацетиленов часто сопутствуют друг другу, поэтому выбор условий реакции важен для проведения целенаправленного синтеза. В настоящем разделе рассмотрены главным образом работы, целью которых являлся синтез высокомолекулярных (олигомерных) линейных полиеновых систем.

* Равновесный характер полимеризации ацетилена наблюдали и при проведении реакции на комплексном катализаторе, когда степень полимеризации возрастала с увеличением давления в системе²¹¹.

1. Катализ солями переходных металлов и их комплексами

Длительное время изучаются различные реакции ацетиленов на солях Cu(I) , сопровождающиеся образованием нерастворимых в органических растворителях аналогов купрена^{2, 6, 215}. В случае превращения ФА на CuO при $250\text{--}350^\circ$ в растворимый полиен с $\bar{M}_n=7000$ предполагается²¹⁶, что полимеризация протекает через стадию образования линейного сопряженного полиена, который в результате межмолекулярной реакции Дильса — Альдера переходит в трехмерный продукт.

Недавно установлено²¹⁷, что аминные комплексы солей одно- и двухвалентной меди (CuCl , $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$) полимеризуют бутиндиол-1,4 и его диацетат. Линейная полимеризация сопровождается межмолекулярным отщеплением воды или уксусного ангидрида. Сложно протекающий процесс спонтанной полимеризации феноксиацетилена ускоряется, по-видимому, в присутствии CdI_2 ⁶⁶.

На солях родия $[\text{RhCl}_2]$ ²¹⁸, RhCl_3 ^{219, 220}, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{221, 222}, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ²¹⁹ заполимеризован ФА, а на комплексе $\text{RhCl} \cdot (\text{PPh}_3)_3$ — ФА^{223, 224}, гексафторбутин-2²²⁵ и α -этинилнафталин²²⁶. Скорость реакции имеет первый порядок по мономеру и катализатору^{219, 221}, достигая максимального значения в среде с диэлектрической постоянной $\epsilon=10$ ²¹⁹. Энергия активации реакций роста остается постоянной (~ 15 ккал/моль) в средах с $\epsilon < 10$ и увеличивается до 20,8 ккал/моль при увеличении ϵ с 10 до 25,1. Изменение ϵ достигалось проведением полимеризации в различных растворителях (бензол и его смеси с этанолом, ДМФА и ДМСО). Следовательно, координация между молекулами катализатора и растворителя определяет протекание процесса полимеризации. С увеличением концентрации спирта возрастает лишь число активных центров, что приводит к увеличению скорости реакции без изменения энергии активации. ДМФА и ДМСО, использованные для получения сред с высокими значениями ϵ , образуют с катализатором стабильные комплексы, вследствие чего возрастает энергия активации и уменьшается скорость процесса.

ФА и метилацетилен полимеризуются на PdCl_2 ²²⁷ или его комплексах с бензонитрилом^{227, 228} и ДМСО²²⁸; поли-(α -этинилнафталин) получен на комплексе $(\text{PdCl}_2 \cdot \text{PPh}_3)_2$ ²²⁶. В растворах солей родия и палладия возможны как каталитические, так и некаталитические превращения ацетиленов. Линейную олигомеризацию винил- и фенилацетилена с образованием σ -металлоорганических полиенов наблюдали Темкин и Флид с сотр.²²⁰. В водных растворах образуются $\text{Cl}_m\text{M} - [\text{C}(\text{R})=\text{CR}' -]_{n-1} - \text{CH}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{R}'$, в неводных — $\text{ClPd} - [\text{C}(\text{R})=\text{CR}' -]_{n-1} - \text{C}(\text{R}) = \text{C}(\text{R}')\text{Cl}$ с $n=18\text{--}20$.

На $[\text{Mo}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2]_2$, полученном растворением MoCl_5 в абсолютном метаноле, синтезирован при 20° с выходом 67% полифенилацетилен с $\bar{M}_n=3400$ ²²⁹.

Комплексы цианидов никеля с гетероциклическими ароматическими аминами²³⁰ или комплексы типа $\text{NiX}_2 \cdot (\text{PR}_3)_2$, где $\text{X}=\text{SCN}$, Cl , Br или I , R — алкил, циклоалкил, арил или аралкил, использованы для синтеза линейных полимеров на основе различных моно- и дизамещенных ацетиленов^{112, 226, 231–234}. Отмечается рост каталитической активности комплексов в ряду $\text{NiCl}_2 < \text{NiBr}_2 < \text{NiI}_2$, причем ФА образует в основном линейный полимер, а пропиол — примерно равные количества линейных полимеров и ароматических тримеров²³¹. Полимеризация дибутилового эфира этинилборной кислоты на $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ сопровождается деструктивно-гидролитическими процессами, приводящими к трехмерному полимеру с вероятной структурой $[-\text{C}=\text{C}-\text{B}(\text{OH})\text{OBu}]_n$ ²³⁵.

На комплексе $(PPh_3)_2 \cdot Ni(C_5H_7O_2)_2$, в противоположность рассмотренным выше $NiX_2 \cdot (PPh_3)_2$, этинилферроцен полимеризуется с трудом, причем структура полимера отличается от полиэтинилферроценов, полученных на трифенилфосфиновых комплексах или с радикальными инициаторами¹¹².

Менее активны в полимеризации ацетиленов комплексы платины $(Ph_3P)_2 \cdot Pt(R)Cl$ ($R=Cl, H$), на которых получены полимеры ФА^{234, 236}, 2-метилбутин-3-ола-2^{237, 238} и α -этинилнафталина²²⁶.

2. Карбонилы металлов VI—VIII групп

Ряд карбонилсв никеля^{25, 239–243}, хрома, молибдена, вольфрама^{242, 244} или их комплексы, например $Mo(CO)_6$, $Mo(CO)_5 \cdot PPh_3$, $Mo(CO)_3 \cdot 3RuH$, $Ni(CO)_2 \cdot (PPh_3)_2$ и др., использованы для полимеризации различных ацетиленовых мономеров. Наиболее детально изучена полимеризация 35 различных моно- и дизамещенных ацетиленов на комплексе $Ni(CO)_2 \cdot (PPh_3)_2$ ^{239, 240, 245}. Преимущественное образование производных бензола или линейных олигомеров типа $RC \equiv C - [-C(R) = CH -]_n - CH = CHR$ и $RC \equiv C - [-C(R) = CH -]_n - C(R) = CH_2$, где $n=0-10$, определялось главным образом природой заместителя при тройной связи²³⁹. Если монозамещенные ацетилены с низшими алкильными, арильными, винильными, $HOCH_2-$, $EtOOC-$, $RCO-$ и $RO-$ заместителями подвергались лишь циклотримеризации, то в случае высших алкилзамещенных ацетиленов были получены преимущественно линейные олигомеры. Из циклогексил-ацетилена образовывался лишь линейный димер, а ряд монозамещенных (трет-бутилацетилен, пропаргилхлорид, пропаргилацетат, цианацетилен, 5-хлорпентин-1, пропиоловая кислота и ее амид) и дизамещенных ацетиленов (за исключением бутин-2-диола-1,4 и бутин-2-ола-1) не вступали в реакцию. С уменьшением реакционной способности монозамещенных ацетиленов (простые и сложные эфиры, кетоны, винилацетилен > арил-ацетилены > спирты > высшие алкины > низшие алкины, ацетилен >> кислоты) возрастал выход линейных продуктов полимеризации.

При полимеризации ФА и гептина-1 не найдено связи между скоростью реакции и выходом полимеров, с одной стороны, и полярностью и другими свойствами использованных в реакции растворителей — с другой²⁴⁰. Вода, диоксан, ТГФ, уксусная кислота и метилэтилкетон непригодны в качестве растворителей из-за их способности образовывать сильные координационные связи или необратимо разлагать катализатор. Реакция очень чувствительна к температуре и перемешиванию.

Активность катализатора и направление реакции зависят и от характера связанных с никелем лигандов. Замена в $Ni(CO)_2 \cdot (PR_3)_2$ радикала $R=OPh$ на $R=C_2H_4CN$ благоприятствует линейной полимеризации, $Ni(CO)_4$ вообще неактивен в полимеризации монозамещенных ацетиленов^{240, 246}. Однако мономеры (пропаргилаты пропиоловой и ундецин-10-овой кислот), способные давать с $Ni(CO)_4$ активированные циклические промежуточные продукты, полимеризуются на нем²⁴⁶.

При полимеризации ФА на арентрикарбонилах металлов $AgM(CO)_3$, где Ag =толуол, мезитилен, $M=Cr, Mo, W$, наиболее быстро реакция протекает на молибденовых катализаторах в нагретых ароматических растворителях или в массе при комнатной температуре^{242, 243}, приводя с количественным выходом к линейному полифенилацетилену с молекулярным весом 12 000 (по данным гель-хроматографии).

3. Органические соединения металлов V—VIII групп

Гексафторбутин-2 под действием трифенилхрома образует только линейные полимеры²⁴¹. Напротив, при использовании «бимезитилкобальта»²⁴⁷ и «бифенилкобальта»²⁴⁸, являющихся промежуточными продуктами взаимодействия бромистого кобальта с мезитил- и фенилмагний-бромидом, бутин-2 и гексин-3 дают смесь линейных полимеров и циклотримеров. Выход полимера и циклотримера прямо пропорционален начальной концентрации мономера, однако отношение полимер : циклотример при низкой температуре меняется от 1:17 до 5:1 при переходе от бутина-2 к гексину-3²⁴⁷. Это связано, по-видимому, с увеличением стерических препятствий при циклотримеризации гексина-3. Выход поли(гексина-3) растет с увеличением концентрации мономера и падает с ростом температуры, причем полимеризация при любых условиях протекает по каталитическому механизму²⁴⁸.

Вероятно, аналогичные активные промежуточные соединения образуются и при обработке реактивов Иочица $RC \equiv CMgX$ хлоридами кобальта и никеля²⁴⁹.

Ацетилены полимеризуются на дициклопентадиенилванадии²⁵⁰ и комплексах гетероциклических ароматических аминов с дициклопентадиенилникелем²³⁰. Из пропина, пентина-1 и гексина-1 образуются в основном триалкилбензолы, ФА дает линейный полимер, а дизамещенные ацетилены (гептин-3, бутин-2-диол-1,4, толан) в этих условиях не изменяются²⁵⁰. В присутствии *бис*-(акрилонитрил)- и *бис*-(акролеин)никеля ФА, пропаргиловый спирт, фенилпропиоловый альдегид и эфиры пропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот энергично образуют полимерные продукты²⁵¹.

Установлено^{234, 236–238}, что *бис*-трифенилфосфиновые комплексы σ -металлоорганических производных никеля и платины $(PPh_3)_2Ni(C \equiv CPh)_2$,

$(PPh_3)_2Pt \begin{matrix} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CPh} \end{matrix}$ и *цис*- и *транс*- $(PPh_3)_2Pt(C \equiv CPh)_2$ являются катали-

заторами полимеризации в массе и в растворе монозамещенных ацетиленов (ФА и 2-метил-бутин-3-ола-2). Менее активные комплексы платины, реакция на которых протекает при достаточно высокой температуре (110–193°) и вследствие этого осложняется термической полимеризацией мономера, позволяют получать почти исключительно линейные полимеры. Недавно винил-, изопропенил-, фенил-, дивинил- и винилизопропенилацетилены запolyмеризованы на *бис*-ареновых комплексах $M(AlCl_4) \cdot 2C_6H_6$ ($M = Co, Ni^{252, 253}$) — так называемых «безалкильных металлоорганических катализаторах»²⁵⁴.

Большой интерес представляет полимеризация ацетиленов под действием каталитических систем на основе π -аллильных комплексов переходных металлов. Впервые, по-видимому, такие комплексы для полимеризации монозамещенных ацетиленов предложены японскими исследователями²⁵⁵.

На π -аллилметаллгалогенидах $[\pi\text{-(аллил)MX}]_n$, где аллил = C_3H_5 (аллил), C_4H_7 (кротил), C_5H_9 (пентенил); $M = Ni, Pd$; $X = Cl, Br, I$; $n = 1, 2$, происходит циклотримеризация алкилацетиленов (гексин-1, гептин-2, октин-4) и олигомеризация арилацетиленов (ФА)^{256, 257}. Активность в циклотримеризации падает в приведенном ряду аллилов.

Поливинилены из метил-, фенил-, винил- и винилпропенилацетиленов получены под действием $(\pi\text{-}C_4H_7NiX)_2$, где $X = I, Cl$ ²⁵⁸. Реакция количественно протекает в мягких условиях (25°, 2 часа, молярное соотношение мономер : катализатор = 30–50), причем винил- и винилпропенилацетилены полимеризуются исключительно по тройной связи.

ФА^{259, 260} и цианацетилен²⁶¹ на *бис*-(π -аллил)никеле и ФА на *бис*-(π -аллил)никеле²⁶⁰ образуют смесь циклических тримеров и линейных полиенов. Наибольшая конверсия цианацетилена в интервале температур -30 — $+30^\circ$ имеет место при 30° . С понижением температуры уменьшается как выход полиена, так и циклотримера^{261, 262}.

При полимеризации винил- и изопропенилацетиленов на *бис*-(π -аллил)никеле образуется смесь растворимых и нерастворимых продуктов²⁶³. При температуре выше 0° основным продуктом реакции изопропенилацетилена является растворимый полимер, при температуре ниже 0° — нерастворимый. Растворимый полимер теряет растворимость после выделения. Полимеризация протекает преимущественно по изопропенильной группе в 1,2-положение, наряду с раскрытием тройных связей и образованием небольших блоков сопряженных двойных связей. Из винилацетилена по механизму 1,4-присоединения получен полимер, состоящий в основном из алленовых звеньев. В незначительной степени имеет место и полимеризация по тройной связи.

Активность π -аллильных комплексов никеля убывает в ряду^{257, 258}: $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$. Весьма разнообразно влияние электронодонорных (фосфины, амины) и электроноакцепторных (трихлорацетат никеля, AlBr_3 , TiCl_4) добавок на процесс полимеризации. В присутствии пиридина и ДМФА (в стехиометрическом количестве или в избытке по отношению к катализатору) общий выход продуктов олигомеризации ацетиленов на катализаторах $[\pi\text{-(аллил) MX}]_n$ снижается, причем в первую очередь замедляются процессы циклотримеризации. Трифенилфосфин оказывает более слабое ингибирующее действие, чем амины. Комплексы, содержащие более трех молекул PPh_3 на атом металла, значительно активируют циклизацию алкинов²⁵⁷. При переходе от $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$ к его комплексу с 1 молем $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ (последний не катализирует реакций превращения ацетиленов) из ФА вместо линейного полимера преимущественно образуется трифенилбензол. В то же время при замене $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ на его комплекс с 1,5 молями $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ происходит уменьшение скорости циклотримеризации гептина-2 без изменения направления процесса²⁵⁶. Замедление полимеризации винилацетиленовых углеводородов отмечено и под действием кислот Льюиса²⁵⁸.

При использовании *бис*-(π -аллил)никеля влияние добавок различно в зависимости от природы мономера. Присутствие фосфинов не влияет на направление превращения цианацетилена и выход продуктов реакции^{261, 262}. С другой стороны, добавки PPh_3 и TiCl_4 изменяют направление полимеризации изопропенилацетилена: вместо двойной раскрывается тройная связь. Аналогичное действие оказывает замена $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ на $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ ²⁶³.

4. Катализаторы типа Циглера — Натта

Наиболее распространенные комплексные металлоорганические катализаторы, или катализаторы Циглера — Натта, широко используются при полимеризации олефинов, нашли применение и при полимеризации ацетиленов. В зависимости от природы ацетиленового мономера и условий реакции процесс можно направить в сторону преимущественного образования циклических тримеров (производных бензола)^{7, 14, 17, 18, 25} или линейных полимеров^{7, 17, 18, 264–271}. Данные о влиянии условий реакции на структурную направленность процесса полимеризации весьма противоречивы. При полимеризации алкинов под действием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и произ-

водных титана наибольшие выходы циклических тримеров получены при использовании TiCl_4 ^{272–280}. Отмечалось даже^{281, 282}, что реакция в присутствии TiCl_3 приводит к образованию только линейных полимеров, что не согласуется с другими данными (см. ниже).

Заместители при атоме Ti значительно сильнее влияют на направление процесса, чем изменения в алюминиевой компоненте. Каталитические системы $\text{Et}_3\text{Al} - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}$, O^iBu , малоэффективны в процессе линейной полимеризации ФА²⁸³. При замене TiCl_4 в комплексе с R_3Al (где $\text{R} = \text{Et}$, *изо*-Bu) на $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ (где $\text{R}' = \text{Et}$, Bu) каталитическая система становится неактивной в реакции циклотримеризации^{282, 284–286}. В то же время системы типа $\text{R}_2\text{AlCl} - \text{Ti}(\text{OR}')_4$ активны в циклотримеризации и полимеризации^{284, 286}. Эти данные позволили предположить, что для получения производных бензола из ацетиленов под действием типичных катализаторов Циглера — Натта необходимо наличие атома галогена в соединении переходного металла²⁷⁵ или в одном из компонентов катализатора²⁸⁴. С другой стороны, при замене Et_3Al на Et_2AlCl в комплексе с $\text{Fe}(\text{DMG})_2$ (где ДМГ — диметилглиоксим) система становится практически неактивной для полимеризации ФА²⁸⁶. Аналогично эффективность алкилалюминиевой компоненты в комплексе с $\text{Fe}(\text{DMG})_2 \cdot 2\text{X}$ (где $\text{X} = \text{PyH}$, NH_3) при линейной полимеризации α -этинилнафталина уменьшается в ряду²⁸⁷: $\text{Et}_3\text{Al} > (\text{изо-Bu})_3\text{Al} > \text{Et}_2\text{AlCl}$. Изменение природы переходного металла может сказываться как на соотношении, так и на строении линейных и циклических продуктов полимеризации.

Каталитическая активность комплексного катализатора с Et_3Al при полимеризации α -этинилнафталина²⁸⁸ в зависимости от природы переходного металла убывает в ряду: $\text{Co}(\text{Acac})_3 > \text{Fe}(\text{Acac})_3 > \text{Cr}(\text{Acac})_3 > \text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4 > \text{VO}(\text{Acac})_2$, а при полимеризации ФА²⁸⁵ — в ряду: $\text{Co}(\text{Acac})_3 > \text{Cr}(\text{Acac})_3 > \text{VO}(\text{Acac})_2 > \text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4 > \text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Если полимеризация этинилферроцена на каталитической системе $\text{R}_3\text{Al} - \text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ приводит к образованию полиенов с $\bar{M}_n = 1000 - 3500$ ²⁸⁵, то под действием $\text{Et}_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$ полимеризация не протекает²⁸⁹, а на $(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{VO}(\text{Acac})_2$ получены нерастворимые неплавкие продукты, которые, по данным ИК-спектроскопии, образуются не в результате раскрытия тройной связи²⁹⁰.

Комплексы $(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{VOCl}_3$ и $(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl} - \text{VOCl}_3$ менее активны, чем $(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$, по-видимому, вследствие взаимодействия p -электронов кислорода с вакантными орбиталями ванадия, что снижает его координационные возможности. Координационное насыщение атома V при переходе от VOCl_3 к $\text{V}(\text{Acac})_3$ в указанных выше комплексах делает их неактивными в процессах образования линейных и циклических продуктов^{291, 292}. Пониженная активность комплексов ванадия по сравнению с комплексами титана связана также и с большей устойчивостью первых²⁹². Охарактеризованная по соотношению 1,3,5- и 1,2,4-три-*n*-бутилбензолов, образовавшихся при полимеризации гексина-1, стереоспецифичность системы $(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$ значительно выше, чем $(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{VOCl}_3$ ²⁹¹, что согласуется с относительной стереоспецифичностью аналогичных систем при полимеризации пропилена²⁹³.

Донорные добавки (PyH , NH_3 , ТГФ и т. д.) сильно влияют на свойства катализаторов; ограниченное влияние PyH и Et_3N на выход и распределение конечных продуктов при полимеризации этинилферроцена отмечено в²⁸⁶. Уменьшение выхода и молекулярного веса полимеров фенил-^{283, 287, 294} и β -иодфенилацетилена⁷⁷ наблюдалось при использовании модифицированных систем Et_3Al с $\text{Fe}(\text{DMG})_2 \cdot 2\text{D}$ (где $\text{D} = \text{PyH}$, NH_3) и $\text{TiCl}_3 \cdot \text{D}_n$ (где $\text{D} = \text{PyH}$, $n = 1, 2$). Использование $\delta\text{-TiCl}_3$ (эта модификация содержит до 27% AlCl_3) вместо $\alpha\text{-TiCl}_3$ в комплексе с

Et_3Al приводит к значительному увеличению выхода циклических тримеров²⁹⁴. С ростом координационной способности донорной добавки активность комплекса убывает²⁸⁷. В этой связи интересно отметить, что при соответствующих условиях приготовления каталитического комплекса ацетиленовый мономер может входить в состав комплекса в качестве донорной добавки²⁹⁵.

Почти неизменная активность в полимеризации ацетиленовых соединений хелатов Fe, Co и Ni (независимо от структуры лигандов) и влияние на процесс связанных с катализатором донорных добавок указывают на то, что координация мономера или полимера на атоме переходного металла является существенным фактором при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта^{283, 287}.

Для направленного синтеза линейных и циклических продуктов большое значение имеет соотношение компонентов каталитической системы. Это и не удивительно, поскольку образование активного каталитического комплекса связано прежде всего с алкилированием и изменением валентного состояния переходного металла^{296, 297}. Так, при полимеризации на каталитической системе $\text{R}_3\text{Al}—\text{TiCl}_4$ наибольший выход продуктов циклотримеризации ряда алкинов отмечен при молярном соотношении $\text{Al}:\text{Ti}$, равном 1—3 (при $\text{R}=\text{изо-Bu}$)²⁷⁶; 3 (при $\text{R}=\text{Et}$)²⁹⁸; 3 (при $\text{R}=\text{изо-Bu}$)^{282, 291, 292, 299, 300} и 2—4 (при $\text{R}=\text{Et}$)²⁷⁴. Если при полимеризации ФА на $\text{Et}_3\text{Al}—\text{TiCl}_4$ наибольший выход линейных полимеров достигался при соотношении $\text{Al}:\text{Ti} > 4$ ²⁷⁴, то в случае $(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl}—\text{TiCl}_4$ линейные полимеры не были получены ни при каких значениях $\text{Al}:\text{Ti}$ от 1/3 до 8²⁸⁴; на $\text{Et}_2\text{AlCl}—\text{TiCl}_4$ при $\text{Al}:\text{Ti}=3—7$ выход трифенилбензол резко падает, и основным продуктом реакции является линейный полимер²⁷³. В то же время другие исследователи для образования линейных полимеров считают оптимальным соотношение $\text{Al}:\text{Ti}=1—3$ ^{269, 301—303}. На системе $\text{R}_3\text{Al}—\text{Ti}(\text{OBu})_4$ при $\text{R}=\text{Et}$, изо-Bu не наблюдали изменения этинилферроцена при молярном соотношении $\text{Al}:\text{Ti}=1$. При более высоких соотношениях $\text{Al}:\text{Ti}$, вплоть до 20, образуется в основном линейный полимер. При переходе от R_3Al к Et_2AlCl и молярном соотношении $\text{Al}:\text{Ti}=5$ образуется только циклический тример²⁸⁶. Поли- α -этинилнафталин и полифенилацетилен получены на $\text{Et}_3\text{Al}—\text{Ti}(\text{OBu})_4$ при соотношении $\text{Al}:\text{Ti}$ соответственно 2,86²⁸⁸ и 4²⁸⁵. Замена TiCl_4 на TiCl_3 увеличивает активность системы в реакциях линейной полимеризации в широком интервале отношений $\text{Al}:\text{Ti}$ от 1 до 10^{75, 77, 268, 272, 283, 304—309}, причем использование $\delta\text{-TiCl}_3$ приводит к возрастанию константы скорости полимеризации примерно в 5 раз по сравнению с $\alpha\text{-TiCl}_3$ ³⁰⁸.

При изменении природы переходного металла оптимальное соотношение компонентов каталитической системы для преимущественного получения линейных или циклических продуктов изменяется. Это связано, по-видимому, прежде всего с легкостью восстановления того или иного металла. Действительно, галогениды ванадия реагируют с алюминийалкилами значительно легче, чем галогениды титана²⁹⁶. В соответствии с этим при полимеризации гексина-1 на $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}—\text{TiCl}_4$ и $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}—\text{VOCl}_3$ оптимальное соотношение $\text{Al}:\text{Ti}=3$, а $\text{Al}:\text{V}=1,5$. При увеличении последнего отношения выход линейного полимера резко возрастает при общей конверсии 100%²⁹¹. Однако, как и в случае олефинов^{297, 298}, при полимеризации ацетиленов нет однозначных данных о валентном состоянии переходного металла в каталитическом комплексе. Считают, например, что наибольшая активность системы в циклотримеризации при соотношении $\text{Al}:\text{Ti}=3$ определяется Ti^{2+} ²⁷⁴ или Ti^{3+} ²⁸².

Данные о влиянии растворителей на структуру образующихся продуктов реакции также противоречивы. Донда с сотр. считают²⁷⁴, что

ароматические растворители способствуют циклизации ФА на $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$. По данным Рейхсфельда с сотр.^{282, 310}, природа и количество растворителя, инертного по отношению к катализатору (бензол, *n*-гептан, циклогексан, *n*-октан, изооктан), не влияют на суммарный выход и соотношение образующихся 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенных бензолов при полимеризации ряда алкинов на $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$. В присутствии этой же каталитической системы не отмечено разницы в полимеризации α -этинилантацена в *n*-гептане и толуоле⁵³. Напротив, выход циклических тримеров при полимеризации ФА на $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_3$ определяется типом используемого растворителя³⁰⁸: при прочих равных условиях в ароматических растворителях (бензол, толуол, *o*-дихлорбензол) образуются главным образом линейные полимеры (с выходами 84—98%), тогда как в алифатических (*n*-гептан, циклогексан, дихлорэтан) — циклические тримеры (23—90%).

Круг мономеров, заподимеризованных на катализаторах типа Циглера—Натта, достаточно широк: пропин^{272, 290, 295, 298}, бутин-1^{298, 304, 311}, пентин-1⁷⁵, гексин-1^{288, 282, 284, 291, 292, 304—306, 311, 312}, додецин-1³¹¹, 3,3-диметилбутин-1²⁹⁹, 3-метилпентин-1³¹³, 4-метилгексин-1³⁰⁶, винилацетилен^{284, 300, 301}, изопропенилацетилен²⁷³, фенилацетилен^{170, 274, 283, 285, 287, 295, 307, 308, 314, 315}, *o*- и *n*-нитро-, хлор- и метилфенилацетилены²¹⁴, фенилдейтероацетилен³¹⁶, α -²⁸⁸ и β -этинилнафталины³⁰³, 9-этинилантацен⁵³, этинилферроцен²⁸⁶, цианацетилен³¹⁷, α -фурилацетилен³⁰⁰, изобутоксинацетилен³¹⁸, феноксинацетилен³⁰², триметил- и триэтилсилилацетилены^{319, 320}, бутин-2²⁹⁸, децин-5²⁹⁸, метилфенилацетилен³¹⁶, β -иодфенилацетилен^{75, 77}. Полимеризация бромистого пропаргила и 2-метил-5-этинилпиридина не протекает, причем первый мономер разрушает катализатор, а в присутствии второго катализатор не дезактивируется. По мнению авторов³⁰⁰, пиридиновый заместитель ослабляет координационные возможности тройной связи. Дизамещенные ацетилены в большей степени, чем монозамещенные, склонны к образованию циклических тримеров^{276, 294, 316}, что, по-видимому, объясняется большими стерическими затруднениями при построении линейной цепи полимера. При понижении температуры отмечены уменьшение конверсии мономеров^{269, 283, 284, 286, 291, 302, 307} и увеличение относительного содержания циклических тримеров в продуктах реакции^{294, 316}. Выход циклических тримеров возрастает так же с увеличением глубины превращения мономеров^{294, 316}.

Известно^{296, 297}, что не только соотношение компонентов каталитического комплекса, но и агрегатное состояние катализатора и степень его дисперсности в среде растворителя оказывают большое влияние на структуру и свойства получаемых продуктов. В свою очередь, эти параметры во многом зависят от условий приготовления каталитического комплекса (порядок загрузки компонентов, интенсивность перемешивания, температура и время созревания, отсутствие или наличие растворителя, абсолютное количество компонентов и т. д.). Так, при полимеризации ФА на $\text{Et}_3\text{Al}-\alpha\text{-TiCl}_3$ порядок смешения компонентов каталитической системы, растворителя и мономера практически не влияет на скорость реакции. Однако при использовании $\delta\text{-TiCl}_3$ изменение порядка загрузки (переход от последовательности загрузки $\text{TiCl}_3 + \text{раствор Et}_3\text{Al} + \text{мономер}$ к последовательности $\text{TiCl}_3 + \text{мономер} + \text{раствор Et}_3\text{Al}$) резко меняет кинетическую картину полимеризации³¹⁶. По-видимому, во втором случае мономер принимает активное участие в формировании иных активных каталитических центров. Этому, возможно, способствует AlCl_3 , содержащийся в относительно больших количествах в виде примеси к $\delta\text{-TiCl}_3$. Аналогичным образом чистота металлалкила оказывает определенное влияние на степень восстановления переходного металла (на-

пример, следует учитывать практически неизбежную примесь обладающего высокой восстанавливающей способностью гидрида алюминия в исходной алкилалюминиевой компоненте). Весьма вероятно, что противоречивость ряда рассмотренных данных во многом как раз и определяется различными условиями полученных компонентов катализатора, каталитических комплексов на их основе, а также условиями проведения процесса.

5. Прочие катализаторы

Линейная полимеризация и циклотримеризация ацетиленов катализируется рядом систем, состоящих из соединений переходных металлов VIII группы (за исключением железа) или их комплексов, например NiCl_2 , CoBr_2 , PbCl_2 , $\text{Ru}(\text{SCN})_2$, OsCl_2 , $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3\cdot\text{P}]_2$, $\text{PdCl}_2\cdot(\text{PBU}_3\text{-}n)_2$, $\text{NiCl}_2\cdot(\text{PPt}_3\text{-}n)_3$, в сочетании с гидридами элементов I—IV групп (NaBH_4 , KBH_4 , LiH , LiAlH_4 , B_2H_6 , SiH_4 , SnH_4 и др.)^{224, 241, 321–326}.

При полимеризации гептина-1 наиболее активными оказались системы, в состав которых входят Co, Pt, Pd и Os. Валентность металла не существенна, но эффективность металлоорганического комплекса выше, чем у неорганической соли. При высоких температурах катализ идет даже в отсутствии восстановителя³²⁶.

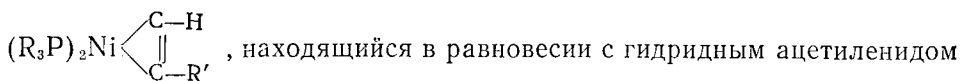
Ацетилены полимеризуются также под действием палладия на угле³²⁷ и каталитических систем, состоящих из галогенида железа (FeX_n , где $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $n=2, 3$), ацетильного щелочного соединения и кетона^{328, 329}.

6. Механизмы реакций полимеризации ацетиленов на соединениях переходных металлов

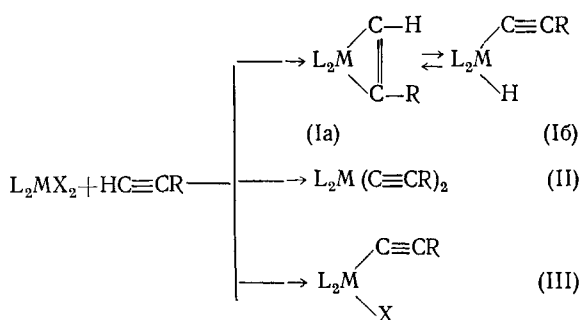
Предложено несколько механизмов циклической олигомеризации и линейной полимеризации ацетиленов, что является отражением, прежде всего, большого разнообразия использованных каталитических систем. Однако противоречивость или отсутствие ряда данных по кинетике и химизму процессов, часто обусловленные экспериментальными трудностями (вследствие больших скоростей и тепловых эффектов реакций^{240, 330}), позволяют говорить об этих механизмах лишь как о гипотетических.

Несмотря на большое разнообразие соединений переходных металлов, являющихся катализаторами полимеризации ацетиленов, первой стадией реакций линейной полимеризации и циклотримеризации считают координацию ацетиленов на переходном металле по типу π -комплекса^{15, 25}.

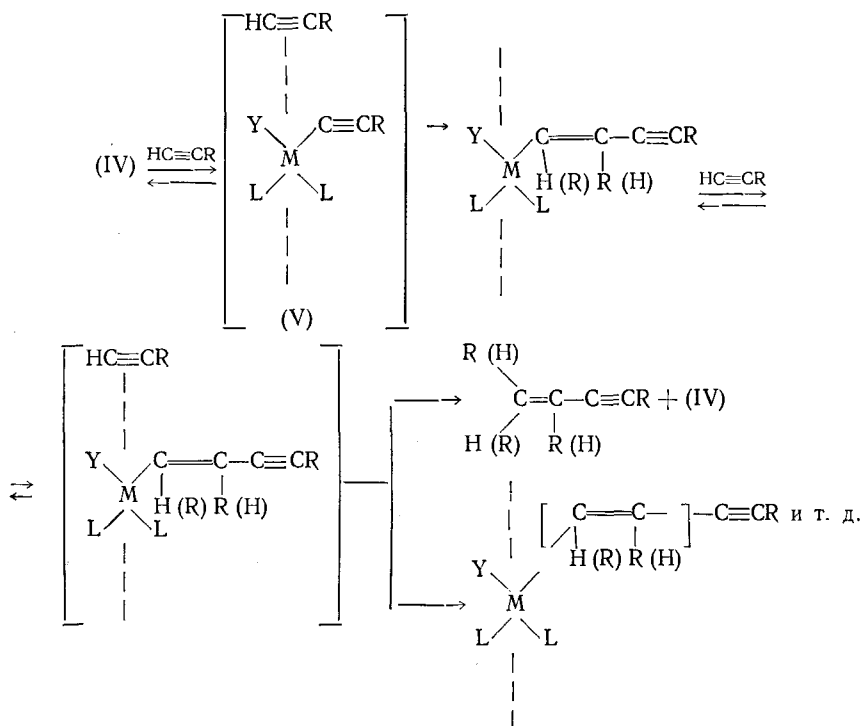
По Меривезеру²⁴⁰, при использовании $\text{Ni}(\text{CO})_2\cdot(\text{PR}_3)_2$ собственно катализатором полимеризации ацетиленов является комплекс



$(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CR}'$. Достоинства и недостатки этого механизма подробно рассмотрены в литературе^{14, 15, 25}. Если в случае никелевых катализаторов промежуточные ацетилениды не обнаружены, то для менее активных трифенилфосфиновых комплексов платины выделен ряд ацетиленидов^{236–238}. Возможно, образование ацетиленидов определяет период индукции при полимеризации²³⁴. Основанный на этих данных «металлоорганический» механизм может быть представлен следующим образом^{112, 226, 236}:

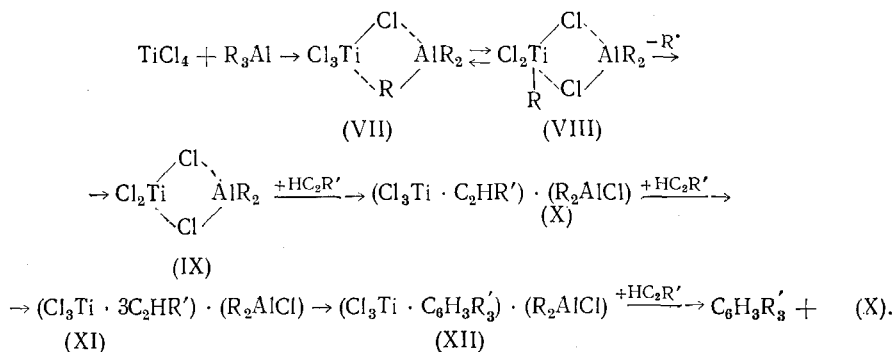


Обозначим $(\text{Iб}) = (\text{II}) = (\text{III}) = \text{L}_2\text{M} \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{CR} \\ \diagup \\ \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{CR} \end{array} = (\text{IV})$, где М — металл, L — лиганд; R = Alk, Ar; Y = H, C≡CR, X (Cl, Br, I, SCN).



В реакции фосфинового комплекса металла с алкином образуется один из активных промежуточных продуктов (I—III) или их смесь, что обозначено как (IV). Затем (IV) быстро и обратимо реагирует с другой молекулой алкина, образуя (V). В π -комплексе (V) тройная связь взаимодействует с p_z -орбиталью двухвалентного металла таким образом, что ось z проходит через центр тройной связи, и алкин располагается параллельно плоскости комплекса. Присутствие в системе нового π -связанного ацетиленового звена (V), действующего как своеобразное основание Льюиса, компенсирует слабый сдвиг π -электронного облака σ -связанного ацетиленового звена, приводя к (VI). Рост полимерной цепи осуществляется путем внедрения π -координированной молекулы мономера по связи $\equiv\text{C}-\text{M}$.

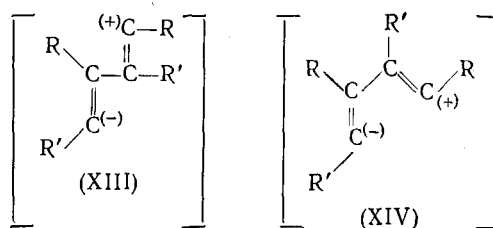
На основании проведенных исследований Рейхсфельд и Маковецкий предположили^{14, 282}, что циклотримеризация ацетиленов, независимо от типа применяемого катализатора, протекает по координационному механизму, аналогичному выдвинутому ранее для образования производных бензола или циклооктатетраена в растворах комплексов никеля¹⁵. С учетом внесенных позже дополнений²⁹² предложенная схема выглядит следующим образом. При взаимодействии молекула алкина $RC\equiv CH$ с атомом Ti^{3+} , входящим в биметаллический комплекс с Al в отношении 1:1, образуется комплекс (VII) с мостиковой связью через R -группу. Наличие такой связи необходимо для обратимого алкилирования титана до комплекса (VIII). Алкилированию титана способствует большая энергетическая выгодность мостиковой связи через атом хлора, чем через алкильную группу. Комплекс (VIII) содержит крайне неустойчивую связь $Ti-R$, которая разрывается с образованием комплекса (IX). Последний по реакции с молекулой алкина дает новый комплекс (X), который, как и (IX), содержит координационно-ненасыщенный атом титана. При атаке комплекса (X) двумя молекулами алкина образуется октаэдрический комплекс (XI). По кинетическим данным (второй порядок реакции циклотримеризации по мономеру³³¹), последняя стадия определяет скорость всего процесса. Следующей стадией является внутримолекулярный обмен атома хлора на алкин с близким к копланарному расположением всех трех молекул алкина и с последующим образованием из них бензольного кольца. При этом освобождаются два координационных места октаэдра, который вновь перестраивается в квадрат (XII) с молекулой производного бензола в качестве лиганда. Последняя вытесняется новой молекулой алкина с образованием первоначального комплекса (X):



Рассмотренная схема базируется, прежде всего, на обнаруженной авторами независимости протекания циклотримеризации в различных растворителях и одинаковой реакционной способности в этом процессе ацетиленов с заместителями, противоположно влияющими на электронную плотность тройной связи. В то же время данный механизм не объясняет одновременного образования наряду с циклическими линейных олигомеров, а также отмеченного в ряде случаев влияния характера растворителя на соотношение циклических и линейных продуктов^{274, 294, 308}. По «координационному» механизму трудно представить и образование несимметричных 1,2,4-тризамещенных бензолов, выход которых иногда равен или превышает выход симметричного 1,3,5-изомера^{277, 278, 294, 308}. Первый порядок (по мономеру) реакции циклотримеризации ФА^{294, 308} на системе $Et_3Al-TiCl_3$ не соответствует многоцентровому характеру «координационного» механизма.

Ряд исследователей развивает представления об анионно-координационном механизме циклотримеризации и линейной полимеризации ацетиленов, впервые предложенном Натта с сотр.³³²

По Лутцу^{14, 298}, алкин после хемосорбции на поверхности катализатора поляризуется. Рост цепи протекает по связи $Al-C$, а направление реакции определяется выгодностью конфигурации промежуточного комплекса — (XIII) или (XIV); на первом из них образуется линейный полимер, а на втором — циклический тример:

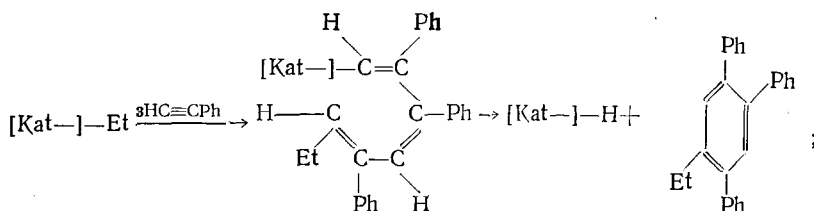


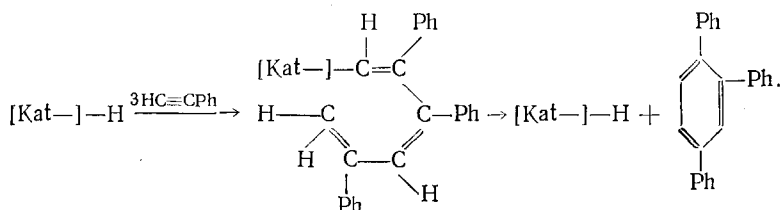
Высокая селективность циклизации дизамещенных ацетиленов связана со стерическими факторами. Этот механизм не объясняет, однако, протекающей в ряде случаев с высоким выходом циклотримеризации монозамещенных ацетиленов.

Изучая превращение ацетилена на системе $Et_3Al-TiCl_4$, установили³³³, что наряду с бензолом образуется этилбензол. Последний, как показал контрольный опыт, не является продуктом прямого алкилирования бензола под действием Et_3Al . Это позволило предположить, что циклотримеризация протекает с участием связи $M-C$ и промежуточным образованием линейных продуктов.

Несомненно, что, как и в случае полимеризации олефинов на катализаторах Циглера—Натта, превращения ацетиленов инициируются в результате внедрения молекулы мономера по связи $M-C$ комплексного катализатора. На примере каталитической системы $Me_2AlCl-(C_5H_5)_2-TiCl_2$ методом ЯМР было установлено³³⁴, что внедрение ФА происходит по связи $Ti-Me$. Мономер, активированный при образовании π -комплекса¹⁵, подвергается *цис*-раскрытию тройной связи в процессе присоединения к $M-C$ -связи, о чем свидетельствует строение цепи синтезированных полиенов³³⁵⁻³³⁷. Ионный характер процесса полимеризации ФА на ряде циглеровских катализаторов обнаружен при измерении электропроводности реакционных смесей различного состава²⁸⁵.

Данные, полученные в работах^{294, 308} для полимеризации ФА на $Et_3Al-TiCl_3$, согласуются с анионно-координационным механизмом. Независимость константы скорости полимеризации ФА в *n*-гептане от выхода циклических тримеров и первый порядок реакции по мономеру свидетельствуют о том, что механизм образования циклических продуктов при полимеризации ФА на циглеровских системах определяется не одновременным актом взаимодействия трех мономерных единиц, а отрывом линейного тримера от каталитического центра с замыканием в цикл:

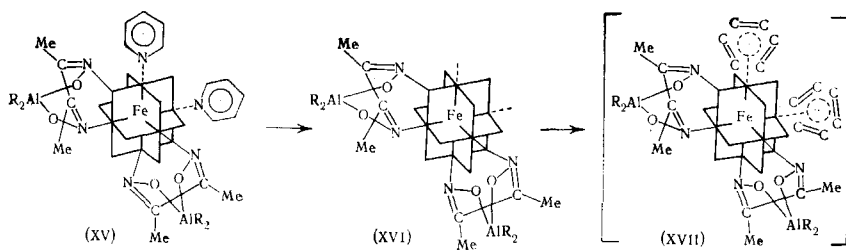




Наличие этильной группы в трифенилбензолах подтверждает эту схему. Преимущественное образование циклических продуктов при проведении полимеризации в среде алифатических углеводородов и линейных полимеров в ароматических растворителях связано с донорно-акцепторным взаимодействием ароматических растворителей с растущей цепью, препятствующим образованию удобной для циклизации конформации. Кроме того, не исключено комплексообразование ароматических растворителей с титановой компонентой катализатора^{49, 338-341}, что также должно препятствовать циклизации. Сильное ингибирующее влияние Et_3Al на процесс циклизации, возможно, объясняется: противодействием свободного Et_3Al на поверхности TiCl_3 захвату конца полиеновой цепи; донорно-акцепторным взаимодействием Et_3Al с полиеновой цепью; возможностью образования Et_3Al в качестве передатчика цепи вторичных активных центров $[\text{Kat}-]\text{Et}$, на которых растущие цепи будут иметь «алкильный» хвост, стерически затрудняющий циклизацию.

Необходимо, однако, отметить, что гомогенная каталитическая система $\text{R}_3\text{Al}-\text{NiCl}_2$ образуется как в алифатических, так и в ароматических растворителях, но полимеризация протекает только в среде последних²⁸⁸. По-видимому, ароматический растворитель в данном случае играет роль лиганда с π -донорными свойствами, увеличивая возможность дативного взаимодействия переходного металла с ацетиленом.

Симионеску с сотр.²²⁶ рассматривает комплекс $\text{Fe}(\text{DMG})_2 \cdot 2\text{PyH}$ как октаэдрическую хелатную систему, которая по реакции с R_3Al дает новый комплекс (XV). Образование (XV) экспериментально подтверждается обнаружением выделяющегося RH . Алюминий в (XV) уменьшает электронную плотность хелатной связи $\text{Fe}-\text{N}$, пополняющейся за счет π -электронной системы PyH . В данной связи следует рассматривать приведенный выше ряд активности алюминийалкильной компоненты^{226, 287, 288}. При нагревании (90° , 15 мин) комплекс (XV) переходит в собственно катализатор полимеризации (XVI). Электронная недостаточность связи $\text{Fe}-\text{N}$ компенсируется в (XVI) шестью молекулами алкина, образующими две трехзвенные системы ароматического типа (XVII). Последующее раскрытие тройной связи приводит к образованию полиена:



В отличие от рассмотренных механизмов полимеризации, когда рост цепи происходит (по аналогии с винильной полимеризацией) путем присоединения тройной связи к активной концевой связи, ФА в присутствии

$\text{RhCl} \cdot (\text{PPh}_3)_3$ ведет себя как бифункциональный мономер. В качестве функциональных групп выступают $\text{C} \equiv \text{C}$ и $\equiv \text{C}-\text{H}$. Рост цепи является результатом последовательного присоединения $\equiv \text{C}-\text{H}$ -связи одной молекулы мономера к $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи другой молекулы под координирующим действием родия, о чем свидетельствует образование *транс*-1,4-дифенилбутенина²²³.

Каталитическая активность π -аллильных соединений во многом, по-видимому, определяется их стабильностью, зависящей от природы металла и лигандов, связанных с ним²⁵⁴. Присутствие π -аллильных групп не является обязательным условием активности комплекса; важно создание специфического состояния переходного металла и определенная степень его стабилизации²⁵⁷. Олигомеризация ацетиленов на π -аллилгалогенидах описывается кинетическими уравнениями первого порядка по мономеру. Порядок реакции по катализатору меняется в зависимости от его природы: половинный — при циклотримеризации на π -кротинилникельхлориде и первый — на мономерном π -пентенилникельдиодиде²⁵⁷. Первоначально ацетиленовый мономер вытесняет аллильный лиганд из катализатора (идентификация диаллила) с образованием формально одновалентного (из π -аллилметаллгалогенидов)^{260, 261} или нуль-валентного никеля^{256, 257}. Линейная полимеризация осуществляется путем внедрения мономера по σ -связи $\text{M}-\text{C}$ с последующей передачей цепи на мономер^{257, 260} или по металлгидридной связи²⁶¹.

Гипотетический механизм катализа под действием соли переходного металла VIII группы и гидридного восстановителя предполагает восстановление иона до низшей валентности с образованием гидроида металла, который в свою очередь дает комплекс с двумя и большим количеством молекул мономера³²⁵. В этом комплексе атом металла действует как агент, передающий водород и осуществляющий перенос его от одной молекулы мономера к другой.

В свете недавно опубликованных интересных данных о полимеризации ряда ацетиленов на арентрикарбонилах металлов VIb группы^{242, 243} привлекает к себе внимание «циклобутадиеновый» механизм¹⁵, по-видимому, не рассматривавшийся для объяснения линейной полимеризации ацетиленов. Из продуктов начальной стадии полимеризации ФА выделено промежуточное лестничное соединение циклобутановой структуры, которое при добавлении катализатора быстро и количественно переходит в линейный полифенилацетилен. При полимеризации бутина-2 в реакционной среде обнаружен гексаметилбензол Дьюара^{242, 243}. Эти факты позволили предположить, что вначале в результате ряда последовательных $[2+2]$ -циклоприсоединений образуются лестничные полимеры, превращающиеся затем в более высокомолекулярные линейные продукты, вероятно, путем ряда реакций метатезиса олефинов с последующей изомеризацией электронной структуры конечных соединений.

V. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВ

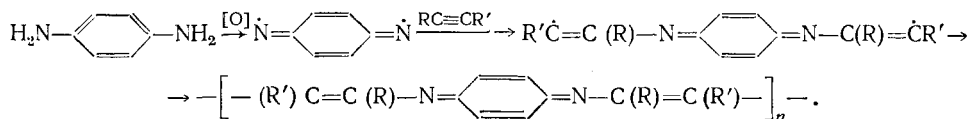
Сополимеризация различных ацетиленовых мономеров между собой наиболее близка к гомополимеризации ацетиленов по механизму процесса и свойствам образующихся продуктов. Как и в случае гомополимеризации, при сополимеризации алкинов на радикальных инициаторах³⁸, катионных катализаторах³⁴², гомогенных и гетерогенных катализаторах Циглера — Натта³⁴³ и каталитических системах, состоящих из соединений переходных металлов VIII группы и гидридов элементов I—IV групп^{323, 324}, независимо от условий реакции получены только сополимеры невысокого молекулярного веса. Возможно, что чередующие-

ся сополимеры образуются при сополимеризации *n*-хлорфенилацетилена с *n*-метоксифенилацетиленом и цианацетиленом с феноксиацетиленом²⁸.

Термическая сополимеризация моно- и бис-ацетиленов (ФА и *n*-диэтилбензол) при температурах 150—300° приводит к неплавким, нерастворимым, термостойким сополимерам с низким электрическим сопротивлением^{32—34}. При каталитической сополимеризации моно- и диэтильных производных структура полученных продуктов определяется природой бис-ацетиленового мономера и условиями реакции. Если сополимеры ФА с *n*-диэтилбензолом наряду с полифениленовыми (процесс полициклотримеризации) содержат полиеновые (процесс полиенизации) участки^{26, 330, 344—348}, то гептадин-1,6 вступает в сополимеризацию с ФА в тех же условиях по $C\equiv C$ -связи промежуточного возникающего димера гептадина-1,6—5-(1-пентинил)индана^{330, 346, 349}. Своеобразные сополимеры, состоящие из полиеновых или полиеновых и аценовых фрагментов, образуются при гомополимеризации пропаргилпропиолата на $Ni(CO)_4$ ²⁴⁶ или при термической гомополимеризации сопряженных диенов²⁸.

Продуктом радиационно-химической реакции, полученным при облучении смеси ацетилена с CF_4 быстрыми электронами при комнатной температуре, является, по-видимому, поливинилен, в котором часть атомов водорода в цепи замещена атомами фтора³⁵⁰. Содержание фтора в полимере возрастает с увеличением концентрации CF_4 в исходной смеси и изменяется от 14 до 40 вес. % при изменении соотношения $CF_4 : C_2H_2$ от 1:1 до 50:1 соответственно.

Введение ацетиленовых мономеров в реакционную систему, в которой происходит поликонденсация ароматических соединений по радикальному механизму, приводит к образованию растворимых окрашенных парамагнитных сополимеров. Так, макромолекулы, содержащие ароматические и ацетиленовые звенья, получены при восстановлении ароматических солей бис-дiazония треххлористым титаном в присутствии ФА, пропаргилового спирта и ацетилендикарбоновой кислоты^{351—353}. Окисление анилина и *n*-фенилендиамина солями $Ce(IV)$, $Fe(III)$ и $V(V)$ в присутствии пропаргилового спирта, ацетилендикарбоновой кислоты и ее диметилового эфира дает сополимер по схеме³⁵⁴:



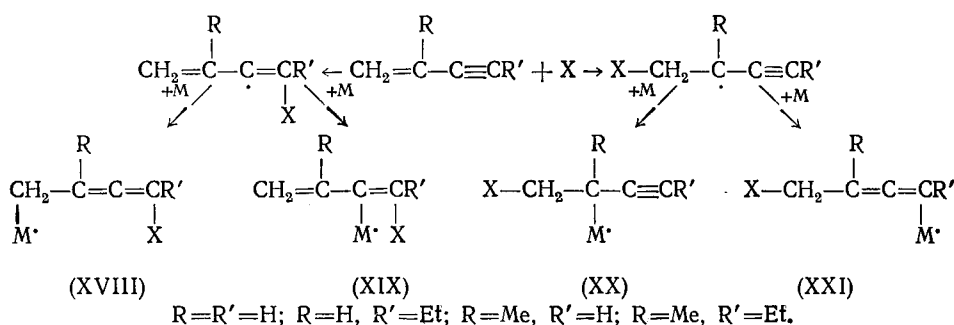
Сополимеры, содержащие полифениленовые и поливиниленовые фрагменты, образуются при введении ацетиленового мономера в систему $Li-n$ -дихлорбензол в растворе ТГФ³⁵⁵.

Изучена блоксополимеризация поливиниленов (полиацетилен, полифенилацетилен, политолан) с электроноакцепторными винильными мономерами (малеиновый ангидрид, фумародинитрил, акрилонитрил), протекающая в растворителях и в расплаве при 180—200°^{356—360}. Предложен механизм реакции, заключающийся в термическом возбуждении комплекса с переносом заряда между полимером и мономером в триплетное состояние на стадии иницирования, последующем распаде комплекса с переносом водорода и образовании полимерных радикалов, активированных парамагнитными центрами и являющихся центрами роста макроцепей. При каталитических добавках полиарилвиниленов к винильным мономерам наблюдается иницированная гомополимеризация последних^{361—363}.

Однако наибольший научный и практический интерес представляет сополимеризация ацетиленов с олефиновыми мономерами. В плане научном это, прежде всего, ответ на вопрос о причинах дезактивации растущего центра при полимеризации ацетиленов, в практическом — создание новых типов полимерных материалов, сочетающих свойства сопряженных (высокая термическая и термоокислительная устойчивость, полупроводниковые свойства) и насыщенных полимеров (растворимость, плавкость и т. д.). Отмечено^{364–368}, что комплекс присущих полисопряженным системам свойств проявляется в значительно большей степени тогда, когда в макромолекуле блоки сопряжения разделены достаточно длинными несопряженными участками. Сополимеры дицианацетилена с винильными мономерами предложено использовать в изделиях, где требуется наличие полупроводниковых свойств и термостойкости (термoeлектрические устройства, транзисторы, солнечные батареи, корпуса ракет и т. п.)³⁶⁷, а сополимеры поливиниленов с этиленом и пропиленом — для производства синтетической бумаги³⁶⁸.

Уже давно ведутся работы по созданию каучуков с ненасыщенными звеньями для облегчения их вулканизации^{369–371}. Целью многих, особенно ранних, работ по сополимеризации диметилвинилэтилкарбинола с диенами^{372–377}, винилпирролидоном, винилкапролактамом³⁷⁸ и 2-метил-5-винилпиридином³⁷⁹ являлось получение конечных продуктов.

Прайс и сотр.¹⁵⁶ предложили следующую схему сополимеризации винилацетиленов с акрилонитрилом, стиролом, изобутиленом и 2-винилпиридином (M)



Полимеризация протекает в основном с образованием структур типа (XX), но мономеры с R=Me и R'=H частично превращаются и в структуры типа (XIX) или (XXI) [(XVIII)] соответственно.

Радикальная сополимеризация изопрена с винилацетиленом протекает преимущественно, а с винилэтилтриметилсианом исключительно, по двойной связи ацетиленового мономера³⁸⁰. По данным ИК-спектроскопии, изопропенил- или винилацетилены входят в состав тройных сополимеров с этиленом и пропиленом при проведении реакции на EtAlCl₂—VOCl₃ (или VCl₄) в результате раскрытия тройной связи^{381, 382}. В соответствии с имеющимися данными по катионной полимеризации винилацетилена^{158, 161}, сополимеризация винилацетилена с изобутиленом на BF₃³⁶⁹ также, вероятно, проходит по тройным связям ацетиленового мономера.

Таким образом, вопрос о строении сополимеров винил- и изопропенацетиленового рядов является дискуссионным. Как и для рассмотренных выше данных по гомополимеризации такого типа мономеров, получение растворимых продуктов связывают как с участием в реакции только двойных или тройных связей одной молекулы ацетиленового мо-

номера ^{130, 156}, так и тройной связи одной молекулы и двойной связи второй молекулы ^{130, 378}. В первом случае должны образоваться линейные, во втором — циклолинейные сополимеры.

Сополимеризация *n*-этинилстирола со стиролом ^{113, 383} или пропаргильных эфиров акриловой, метакриловой и итаконовой кислот с *N*-винилпирролидоном и *N*-винилкапролактамом ^{89, 384, 385} в присутствии радикальных инициаторов протекает, по-видимому, преимущественно по двойным связям. Количество вступивших в реакцию тройных связей возрастает с повышением температуры синтеза и при глубоких степенях превращения, в результате чего образуются сшитые продукты. В тех же условиях 1,4-ди-*n*-хлорфеноксипутин-2 не сополимеризуется со стиролом ⁸².

Обнаружено взрывное протекание сополимеризации ферроценилацетилена с хлоропреном при 85—90°, которое не удалось предотвратить добавлением гидрохинона и которое сопровождалось выделением Fe и HCl. В тех же условиях ферроценилацетилен и изопрен не реагировали. Предполагается ³⁸⁶, что деструктивные процессы связаны с промежуточным образованием нестойкого α -хлорвинилферроцена.

Методом получения сополимеров со звеном ангидрида ацетилендикарбоновой кислоты может служить дегалогенирование дигалогенмалеинового ангидрида в присутствии винильных мономеров ⁷⁹. Описано и получение тройных сополимеров: ацетилен — этилен — пропилен ^{387, 388}, ацетилен — метилацетилен — пропилен ³⁸⁹, диметилвинилэтинилкарбинол — бутadiен — стирол (или акрилонитрил) ^{370, 390}, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CH}$, (где R=H, алкил, циклоалкил и арил) с 1-моноолефинами ^{381, 382} и других аналогичных систем ³⁹¹, гексин-1 — циклогексен — SO_2 ³⁹² и ФА — циклопентен — SO_2 ³⁹².

При статистической сополимеризации ацетиленов обычно отмечают преимущественное взаимодействие винильного мономера ^{388, 393—396} из-за различной реакционной и координационной способности сомономеров. Возможно, с последним связано образование сополимера только при высокой концентрации циглеровской каталитической системы ³⁹⁷. Однако ФА более активен в радикальной сополимеризации с хлористым винилом ³⁹⁸, хлористым винилиденом ^{399, 400}, акрилонитрилом ⁴⁰¹ и малеиновым ангидридом ⁴⁰². Чередующаяся сополимеризация ФА ⁴⁰³ и его *n*-диметиламинопроизводного ^{50, 404} с малеиновым ангидридом предполагает, как и в случае чередующейся сополимеризации винильных мономеров, предварительное образование донорно-акцепторных комплексов сомономеров. Изменение состава сополимера в зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси указывает, по мнению автора ⁴⁰², на то, что малеиновый ангидрид не образует устойчивого комплекса с ФА. В то же время на основании термодимических исследований и данных ЭПР-, ЯМР- и ИК-спектроскопии показано ^{360, 405, 406}, что сополимеризация ФА с малеиновым ангидридом протекает с образованием полифенилацетиленовых блоков. Не исключено, что первая стадия реакции заключается в основном в образовании полифенилацетилена с последующим присоединением звеньев малеинового ангидрида.

Блоксополимеры ацетиленовых мономеров могут быть получены различным путем. При добавлении ФА к живущему полиизопрену с молекулярным весом до 500 000 был получен блоксополимер с молекулярным весом полиенового блока до 10 000 ⁴⁰⁷. Возможна и обратная последовательность: прибавление этиленовых мономеров к живущим цепям полиацетилена ¹⁹². При поочередном введении этиленовых и ацетиленовых мономеров в реактор, содержащий комплексные инициаторы, удалось получить сополимеры, содержащие до 10% ацетиленовых углеводоро-

ТАБЛИЦА 1

Условия получения двойных ацетиленовых сополимеров

Ацетиленовый сомономер	Второй сомономер	Инициатор	Растворитель	Температура, °C	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
Ацетилен ^a	пропин	NiCl ₂ —NaBH ₄ , PtCl ₄ —B ₂ H ₆ , OsCl ₃ —LiAlH ₄	ТГФ, ацетонитрил	26—35	323
	бутин-1	NiBr ₂ —NaBH ₄	ТГФ	26	323
	гептин-1	CoCl ₂ —NaBH ₄ , PhCl ₃ —LiH	ТГФ	26—35	323
	фенилацетилен	Pd(NO ₃) ₂ —SiH ₄	этанол	40	323
	пропаргиловый спирт	RuCl ₃ —KBH ₄	диоксан, этанол	35	323
	этилен	(<i>изо</i> -Bu) ₃ Al—VOCl ₃	<i>n</i> -гептан	20	410
	пропилен	Et ₃ Al—TiCl ₃	<i>n</i> -гептан	50	409
		Et ₃ Al—3TiCl ₃ ·AlCl ₃	<i>n</i> -гептан	70	388
		Et ₃ Al—3TiCl ₃ ·AlCl ₃	бензин	50	388
		TiCl ₃ —LiAlH ₄	бензин	150—160	389
	дивинил	Et ₂ AlCl—нафтенат Ni	толуол	20—30	395
Пропин	бутин-1	(<i>изо</i> -Bu) ₃ Al—VCl ₃	бензол	12,8	343
	пентин-1	(<i>изо</i> -Bu) ₃ Al—VCl ₃	бензол	12,8	343
	пропилен	Et ₂ AlCl—CrCl ₃ ^b	—	77	389
	изобутилен	BF ₃	петр. эф.	—60	394
	дивинил	Et ₃ Al—TiCl ₃	<i>n</i> -гептан	50	408
	SO ₂	H ₂ O ₂	паральдегид	~ 20	419
Бутин-1	фенилацетилен	Et ₃ Al—TiCl ₃	бензол	30	343
	изобутилен	BF ₃	петр. эф.	—10	394
	SO ₂	H ₂ O ₂	паральдегид	~ 20	419
Пентин-1	изобутилен	BF ₃	петр. эф.	—10	394
	SO ₂ ^b	H ₂ O ₂	паральдегид	~ 20	419
	SO ₂ ^r	аскаридол	этанол	~ 20	421

3-Метилбутин-1	изобутилен	BF ₃	петр. эф.	—10	394
Гексин-1	метилакрилат	ПБ	—	60	401
	акрилонитрил	ПБ	—	60	401
	SO ₂	H ₂ O ₂	паральдегид	~20	419
Винилацетилен	изобутилен	BF ₃	—	—100	369
	акрилонитрил	ДАК	—	60	156
Изопропенилацетилен	акрилонитрил	ДАК	—	60	156
	2-винилпиридин	ДАК	—	60	156
Пропаргиловый спирт	хлористый винил	ДАК	ТГФ	70	398
Пропиоловый альдегид	стирол	ДАК	—	60	422
	метилметакрилат	ДАК	бензол	60	423
Цианатилен	феноксацетилен	—	—	43	38
	акрилонитрил	NaCN	ДМФА	—40 — ~20	183
Фенилацетилен	ферроценилацетилен	AlCl ₃	n-гептан	—70	342
	этилен	Et ₃ Al—TiCl ₃	n-гептан	50	408
		(<i>изо</i> -Bu) ₃ Al—VOCl ₃	n-гептан	20	411
	пропилен	Et ₃ Al—3TiCl ₃ AlCl ₃	n-гептан	70	388
		Et ₃ Al—MoCl ₃ (MoCl ₅)	n-гептан	100	418
	изобутилен	AlCl ₃	EtCl	—78	393
	бутен-1	Et ₃ Al—TiCl ₃	n-гептан	60—65	418
	пентен-1	Et ₃ Al—TiCl ₃	бензол	50—70	418
	стирол	ДАК	—	60	424, 425
		ПБ	—	60	414
		1-азо-бис-1-циклогексан-карбонитрил	—	60	401
	хлористый винил	ДАК	ТГФ	70	398
	хлористый винилиден	радикальный	—	—	399, 400
	метилакрилат	ПБ	—	60	401, 414
	метилметакрилат	ДАК	—	60	424—426
		ДАК, фотохимически	—	—	427
		—	—	150	428
	этилметакрилат	ДАК	—	60	429

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Ацетиленовый сомономер	Второй сомономер	Инициатор	Растворитель	Температура, °С	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
Фенилацетилен	<i>n</i> -пропилметакрилат	ДАК	—	60	429
	<i>n</i> -бутилметакрилат	ДАК	—	60	429
	изобутилметакрилат	ДАК	—	60	429
	винилацетат	ПБ	—	60	414
	малеиновый ангидрид	—	—	150	360, 405, 406
		γ -излучение Co^{60}	ацетон	30	402
		ДАК	ацетофенон	98	403
		ДАК, фотохимически	метилэтилкетон	4—6	403
		—	—	98	403
	акрилонитрил	ПБ	—	60	401, 414
	2-винилпиридин	ПБ	—	60	414
	фумародинитрил	—	—	170	405, 406
<i>n</i> - $\text{RC}_6\text{H}_4\equiv\text{CH}$	<i>n</i> -метоксифенилацетилен (R=Cl)	<i>трет</i> -бутилперекись	—	120	38
	стирол (R=Me, MeO, Cl, Br, NO_2)	ДАК	—	60	424
	метилметакрилат (R=Me, MeO, Cl, Br, NO_2)	ДАК	—	60	424
	малеиновый ангидрид (R= Me_2N)	ДАК	бензол	60	50, 404
Ферроценилацетилен	изобутилен	BF_3	CH_2Cl_2	—40	430
	изопрен	(<i>изо</i> -Bu) $_3\text{Al—TiCl}_4$, <i>трет</i> -бутилперекись	толуол	20	397
		Co(Acac) $_2$	о-ксилол	150	412
1-винил-2-этилацетилен	акрилонитрил	ДАК	—	60	156
	2-винилпиридин	ДАК	—	60	156

Дифенилацетилен	стирол	ПБ	—	60	401
	метилакрилат	ПБ	—	60	401
	акрилонитрил	ПБ	—	60	401
Гексафторбутин-2	1-хлор-1-фторэтилен	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	эмульгатор	20	431
	1,1-дифтор-3-метилбутadiен	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; pH=10,2	»	50	431
Дицианацетилен ^д	стирол	ДАК	ТГФ	55	99, 367
Бутиндиол-1,4	акролеин	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	—	~ 20	432
		$\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, SnCl_4 , FeCl_3	—	20	433
$\text{ROOC—C}\equiv\text{C—COOR'}$	хлористый винил ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$)	ПБ	метанол	60	434
	метилакрилат ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$)	ПБ	бензол	60	434
	винилацетат ($\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$)	ПБ	—	60	434
	изобутилен ($\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$)	H_2O_2	—	60	434
	хлористый винил ($\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$)	H_2O_2	—	60	434
	винилэтиловый эфир ($\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$)	ПБ	—	60	434
	метилметакрилат ($\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$)	ПБ	—	60	434
	винилацетат ($\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$)	ПБ	—	60	434
<i>n</i> -Диэтилбензол	стирол	ДАК	—	60	435
	метилметакрилат	ДАК	—	60	435

^а Возможна сополимеризация ацетилена с моноолефинами при 40—150° в среде ДМФА под действием каталитических систем, состоящих из неорганических и органических солей Co или Ni и щелочных металлов или их ацетиленидов⁴¹⁹, а также ацетилена или других алкинов с диенами в углеводородных растворителях при 50° под давлением на катализаторах типа Циглера — Натта⁴¹⁷.

^б Катализатором могут служить галогениды переходных металлов в смеси с литий- и алюминийалкилами, алюминийгалогеналкилами или гидридами³³⁹.

^в В этих условиях получены и сополимеры гептина-1⁴¹⁹, 420.

^г В этих условиях получены и сополимеры нонина-1, циклогексилпропина и пентадецина-1⁴²¹.

^д Возможна сополимеризация и с другими винильными мономерами под действием радикальных или ионных инициаторов³⁶⁷.

дов^{388, 389}. Блоксополимеризация может протекать и при одновременной подаче сомономеров на катализатор, как это имеет место в случае взаимодействия ацетиленов с олефинами на $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ⁴⁰⁸ или $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}-\text{VOCl}_3$ ⁴⁰⁹⁻⁴¹¹. Наличие интенсивной окраски сополимера при условии тщательного отделения гомополимера ферроценилацетилена говорит о возможной блоксополимеризации и пары ферроценилацетилен—изопрен в присутствии радикальных инициаторов и $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ^{397, 412}. Возможность образования блоксополимеров олефинов с ацетиленами даже при низкой концентрации ацетиленов обусловлена, по мнению Матковского⁴¹³, в первую очередь преимущественной адсорбцией ацетиленов активными центрами и различием в константах скоростей гомополимеризации сомономеров. Диметил- и метилэтилэтинилкарбиниламины по сравнению с ФА значительно сильнее дезактивируют активные центры, видимо, за счет дополнительного участия в реакции аминогруппы⁴¹¹. Увеличение содержания в исходной смеси ацетиленового сомономера вызывает уменьшение скорости сополимеризации, выхода сополимера и его молекулярного веса⁴⁰⁹⁻⁴¹¹.

Известная способность цианацетилена полимеризоваться под действием аминов¹⁸⁹ использована для получения привитых сополимеров. Реакцию проводили путем добавления цианацетилена к раствору полимерного инициатора, в качестве которого использовали гомополимер 2-винилпиридина или сополимеры 4-винилпиридина и 2-диметиламиноэтилметакрилата с винильными мономерами¹⁸⁴.

Таким образом, несмотря на известные факты об ингибирующих свойствах ацетиленовых мономеров в реакциях радикальной^{401, 414, 415} и ионной полимеризации винильных мономеров^{409-411, 413}, удалось получить различные типы сополимеров ацетиленов с олефинами (табл. 1).

В работах Хигашиура и Ойва^{424, 426} на основании кинетических исследований радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии ФА и его производных ацетилены рассматриваются не как сомомеры, а как высокоэффективные ингибиторы. Ингибирующее действие ацетиленов связано, прежде всего, с резонансной стабилизацией концевого радикала растущей цепи, причем активность ацетиленовых радикалов должна резко уменьшаться с ростом блока сопряжения, с которым связан активный центр. Учитывая, что вероятность образования такого типа радикалов должна зависеть от концентрации ацетиленового мономера в реакционной смеси и от величины соответствующих констант скоростей реакций, Узбекова и Разумовский исследовали радикальную сополимеризацию *n*-диэтинилбензола⁴³⁵ и ФА⁴²⁵ со стиролом и метилметакрилатом, используя реакционные смеси с низким содержанием ацетиленового мономера. Полученные ими данные свидетельствуют о том, что изученные ацетилены можно рассматривать как сомомеры, обладающие слабым ингибирующим действием.

Зайцев с сотр. предложили уравнение для определения состава сополимера⁴³⁶, учитывающее отмеченные особенности радикальной сополимеризации ацетиленов, т. е. различие между реакционной способностью радикалов $-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{R}$ и $-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{R}$:

$$\frac{d[\text{M}]}{d[\text{X}]} = \frac{r_{\text{X}}[\text{X}]/[\text{M}] + r_{\text{X}}r_{\text{M}} + r_{\text{M}}[\text{M}]/[\text{X}] + 1}{2r_{\text{X}}[\text{X}]/[\text{M}] + 1}, \quad (1)$$

где $r_{\text{M}} = k_{\text{MM}}/k_{\text{MX}}$, $r_{\text{X}} = k_{\text{XX}}/k_{\text{XM}}$, М и X — соответственно винильный и ацетиленовый мономер. Как видно из табл. 2 (условия сополимеризации приведены в табл. 1), константы сополимеризации r_{M} , вычисленные по классическому уравнению и по уравнению (1) на основании одних и тех

ТАБЛИЦА 2

Константы сополимеризации ацетиленовых и винильных мономеров

Ацетиленовый сомономер (X)	r_X	Винильный сомономер (M)	r_M	Ссылки на литературу
<i>n</i> -Бутилацетилен	0	Метилакрилат	11,2±2	401
	0	Акрилонитрил	5,4±0,3	401
Винилацетилен	0,60±0,02	Акрилонитрил	0,13±0,01	156
	0,13	Изобутилен	8,0	369, 400
Изопропенилацетилен	0,47±0,01	Акрилонитрил	0,33±0,01	156
	0,55±0,01	2-винилпиридин	1,65±0,05	156
Пропаргильовый спирт	1,0	Хлористый винил	2,3	398
Пропиоловый альдегид	0,21	Стирол	0,32	422
	0,27±0,04	Метилакрилат	0,62±0,02	401
	0,47±0,1	»	0,65±0,02	436
	0,20±0,02	Метилметакрилат	1,5±0,03	427
Фенилацетилен	—	»	0,81±0,1	425
	0,05	»	0,85±0,1	436
	0,23±0,03	Этилметакрилат	2,1±0,1	429
	0,22±0,02	<i>n</i> -Пропилметакрилат	1,4±0,1	429
	0,21±0,02	<i>n</i> -Бутилметакрилат	1,7±0,2	429
	0,27±0,02	Изобутилметакрилат	1,9±0,1	429
	0,36±0,02 ^a	Стирол	0,34±0,1	425
	0,84±0,1	»	0,36±0,04	436
	0,33±0,05	Акрилонитрил	0,26±0,03	401
	0,69±0,04	»	0,30±0,02	436
	0,2±0,05	2-винилпиридин	4,0±0,7	414
	0,32±0,15	»	4,0±0,2	436
	3,0	Хлористый винил	0,2	398
	1,4	Хлористый винилиден	0,1	399, 400
	0,50±0,05	Малеиновый ангидрид	0,05±0,05	402
1-Винил-2-этилацетилен	0,63±0,4	Акрилонитрил	0,17±0,01	156
	0,6±1	2-винилпиридин	1,5±0,5	156
Дифенилацетилен	0	Метилакрилат	55±5	401
	0	Акрилонитрил	13,6±1,0	401
Дицианацетилен	0	Стирол	1,4	99
<i>n</i> -Диэтинилбензол	—	Метилметакрилат	0,606±0,15 ^b	435
	—	»	0,60±0,1	436
	0,74±0,02 ^a	Стирол	1,18±0,1 ^b	435
	0,87±0,1	»	1,15±0,1	436

^a Рассчитано в работе⁴³⁶ по данным^{425, 435}.

^b Расчет r_M проводили по дифференциальному уравнению состава сополимера для бифункциональных мономеров⁴³⁷.

же экспериментальных данных, практически не отличаются друг от друга, в то время как значения r_X , как и следовало ожидать, сильно различаются.

VI. СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

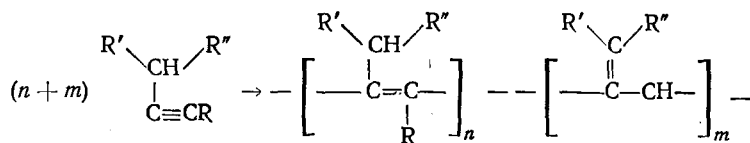
Рассмотренные выше данные по кинетике полимеризации ряда ацетиленов указывают на мономолекулярный механизм обрыва и независимость молекулярного веса от условий синтеза. Вне зависимости от химической природы ацетиленовых мономеров и способов их полимеризации обычно получают полимеры невысокого молекулярного веса (M_n не превышает 1000—5000). Эти факты свидетельствуют об инактивации реакционноспособного центра в процессе роста полимерной цепи.

С одной стороны, активный центр растущей цепи непосредственно связан с сопряженной системой, поэтому кажется очевидным, что на его реакционную способность должны влиять факторы, определяющие под-

вижность и степень делокализации π -электронов. Действительно, теоретические расчеты моделей сопряженного реакционноспособного центра^{201, 212–214, 438} подтверждают, что делокализация заряда или радикала по цепи сопряжения при увеличении длины полимерной молекулы является причиной кинетической дезактивации активного центра. С другой стороны, образующийся, например, при раскрытии тройной связи активный радикал находится на p_{xy} -орбитали, расположенной в плоскости, перпендикулярной плоскости сопряженных p_z -орбиталей. В этом случае из-за малого перекрывания электронных волновых функций активный радикал должен быть в значительной степени локализован на последнем звене растущей цепи, и, следовательно, его реакционная способность не должна зависеть от длины цепи.

Таким образом, механизм делокализации неспаренного электрона растущего полимерного радикала при радикальной или заряда иона при ионной полимеризации ацетиленов не очевиден. Поэтому наряду с внутримолекулярной предполагают возможность и межмолекулярной инактивации реакционноспособного центра²³.

Нарушение непрерывности цепи сопряжения может привести к росту полимерной цепи, практически исключающему инактивацию растущего макрорадикала. Так, полимеризация алкилацетиленов, содержащих подвижные атомы водорода в α -положении к тройной связи, сопровождается переносом водорода из боковой алкильной группы в основную цепь, изомеризацией двойных связей основной цепи и образованием боковых алкилиденовых групп^{268, 305, 439, 440}:



Результатом такого нарушения непрерывности цепи сопряжения является образование высокомолекулярных слабоокрашенных продуктов полимеризации.

Вероятно, длинные цепи сопряжения с копланарным расположением $C=C$ -связей термодинамически и кинетически невыгодны. Сопряженные фрагменты макромолекул стремятся расположиться друг по отношению к другу под углом $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Образующиеся макромолекулы не являются плоскими; для них возможны различные пространственные конформации, в которых обменное взаимодействие π -электронов уменьшается с увеличением $\cos^2 \theta$. Поэтому для оценки длины сопряжения в макромолекулах введено понятие «эффективное сопряжение», или «блок сопряжения», которое условно выражается числом копланарно расположенных сопряженных элементов структуры, имеющих электронный спектр поглощения или люминесценции, аналогичный по положению максимума спектру соответствующего полимерного гомолога^{23, 336}. Величина блока сопряжения зависит от условий синтеза, но мало изменяется с увеличением длины макромолекулы. Блоки сопряжения в полифенилацетилене (ПФА), полученном термической полимеризацией в массе при 150° и на каталитической системе $Et_3Al-TiCl_3$ в бензоле при 70° , состоят соответственно из 3–5 или 4–8 звеньев^{336, 441, 442}.

В ПФА мономерные звенья присоединены по типу «голова к хвосту»^{443–445}. Получаемые в различных условиях полиены отличаются друг от друга положением заместителей как по отношению к двойной связи, так и к самой цепи^{19, 40, 224, 336, 337, 446, 447}. Для полимеров типа ПФА возможны

четыре типа конформации цепей: *транс-s-транс*оидная, *транс-s-цис*оидная, *цис-s-цис*оидная и *цис-s-транс*оидная. При свободном вращении на 180° вокруг простой связи возможен переход *s-транс*оидной формы в *s-цис*оидную и наоборот. Экспериментально найдено³³⁶, что ПФА, полученный термической полимеризацией, имеет главным образом *транс-s-цис*оидную конформацию (угол вращения вокруг простой связи $\varphi = 120^\circ$) с примесью *цис*-структуры. Фракции ПФА, полученного на $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_3$, могут обладать *цис-s-цис*оидной и *цис-s-транс*оидной конформацией (φ соответственно $140-150$ и $<80^\circ$). По расчетным данным⁴⁴⁷, энергетически оптимальной конформацией ПФА является *цис-s-цис*оидная ($\varphi = 110^\circ$). Несовпадение расчета с экспериментом в двух последних случаях авторы⁴⁴⁷ связывают с межмолекулярным взаимодействием. Растворимые в бензоле фракции ПФА и поли-(α -этинилнафталина), полученные на $\text{Fe}(\text{ДМГ})_2 \cdot 2\text{PyH} + \text{Et}_3\text{Al}$, характеризуются *цис-транс*оидной конформацией, а блочная полимеризация ФА и α -этинилнафталина приводит к продуктам *транс-транс*оидной структуры³³⁷.

Молекулы в *цис-s-цис*оидной конформации могут образовать плотную упаковку того же типа, что и в молекулярных кристаллах. При этом расстояния между молекулами все еще настолько велики, что межмолекулярная делокализация не может быть значительной. Более плотно упакованы макромолекулы в *цис-s-транс*оидной конформации. В соответствии с этим циглеровский ПФА характеризуется наличием кристаллических образований (степень кристалличности $\sim 30\%$), а термический ПФА аморфен^{40, 448}. Наряду с рассмотренным растворимым циглеровским ПФА с *цис-s-транс*оидной конформацией, окрашенным в желтый цвет, образуется небольшое количество ($\sim 5\%$) красного, нерастворимого в органических растворителях при комнатной температуре продукта с высокой степенью кристалличности ($>70\%$). Этот продукт представляет собой комплекс макромолекул *цис-s-цис*оидной структуры, жестко закрепленных на поверхности катализатора. Винтообразная (спиральная) молекулярная цепь включает по три мономерных звена на период идентичности с несколько наклоненными по отношению к оси цепи бензольными кольцами. Решетка кристалла строится из цепей, расположенных друг над другом без смещения; коэффициент упаковки $0,8$ ⁴⁴⁹.

Возможно, что все рассмотренные изомерные структуры полиенов существуют в виде геликоидальной формы, характеризуюсь большей (в случае *цис*-формы) или меньшей (в случае *транс*-формы) плотностью упаковки. Геликоидальные конформации цепей придают полимеру упорядоченную структуру, которая дает возможность макромолекулам распределяться в кристаллические матрицы³³⁷. По-видимому, спиральная структура линейного сопряженного поли(гексафторбутина-2) ответственна за белый цвет этого полимера⁴⁵⁰.

На основании числа и интенсивности дифракционных линий и ввиду их тождественной периодичности предполагается³³⁷, что при более низких температурах синтеза осуществляется более упорядоченная упаковка макромолекул, причем упаковка в кристаллические матрицы больше зависит от структуры основной цепи полимера, чем от природы заместителя.

Отмеченная выше нестереоспецифичность анионной полимеризации может быть связана как с нестереоспецифичностью присоединения аниона к тройной связи, так и с изомеризацией растущего аниона или макромолекул при их выделении и исследовании. Известно^{224, 446, 447}, что нагревание или обработка растворителями вызывают изомеризацию ПФА. *Цис-транс*-изомеризацию полиацетилена наблюдали при разру-

шении катализаторов типа Циглера — Натта смесью метанола с соляной кислотой⁴⁵¹ и в результате теплового воздействия лазерного источника при снятии спектров комбинационного рассеяния⁴⁵². Соотношение *цис*-трансoidной и *транс*-трансoidной структур зависит, видимо, в первую очередь от температуры присоединения первого мономерного звена к катализатору, т. е. образования комплекса (XVII). Если переход (XVI) → (XVII) осуществляется при низкой температуре (−78°), то не только при −78°, но даже и при температуре полимеризации 25° получен полностью *цис*-трансoidный поли-(α-этинилнафталин)²²⁶.

Таким образом, конфигурация полиена определяется в основном составом каталитической системы и температурой синтеза; *цис*-трансoidная конфигурация предполагает *цис*-раскрытие тройной связи в процессе полимеризации. Напротив, надмолекулярная структура полиенов, по данным электронной микроскопии, очень слабо изменяется с температурой синтеза и практически не зависит от типа катализатора и его концентрации^{337, 451}.

Все изученные полиены, независимо от природы ароматического заместителя, образуют только глобулярные структуры размером до 300—700 нм. Более сложные морфологические образования в виде пачек или других структур не наблюдали даже для *цис*-трансoidных полимеров с наиболее высокой степенью кристалличности^{337, 453, 454}. Рассмотренные особенности молекулярной, надмолекулярной и электронной структур полимеров ацетиленового ряда определяют их полупроводниковые свойства^{22, 112, 120, 226, 455—458}.

Темновая и фотоэлектрическая проводимость растворимых поливиниленов не превышает обычно 10^{-12} ом⁻¹·см⁻¹, независимо от природы исходного мономера и условий полимеризации. Подвижность носит электронный характер; как правило, речь идет о *p*-типе проводимости с подвижностью 10^{-4} см²/в·сек^{456, 459}. При создании гетерофазной системы полимер — электронный акцептор удается значительно повысить фотопроводимость системы по сравнению с уровнем фотопроводимости как полимера, так и акцептора^{460—465}. В качестве электронных акцепторов, в том числе и в электрофотографическом режиме, могут быть использованы не только соответствующие низкомолекулярные, но и полимерные соединения, например продукты нитрования полимеров ФА и толана. В последнем случае, наряду с повышенной фоточувствительностью, система обладает пленкообразующими свойствами и повышенной термостойкостью^{466, 467}.

Возможно, что увеличение фотоэлектрической чувствительности связано с эффектом спектральной сенсibilизации акцептора полиеновой системой. Поскольку спектральная сенсibilизация является важнейшим приемом изменения спектральной и повышения интегральной фоточувствительности галогенидов серебра в фотографии и окиси цинка в электрофотографии, большой интерес представляет спектральная сенсibilизация фотопроводимости неорганических полупроводников сопряженными полимерами^{468—471}.

Электропроводность полимеров определяется зависимостью⁴⁵⁵:

$$\sigma = q\mu n = q\mu N e^{-E/2kT}$$

где q — элементарный заряд носителей тока (электронов), μ — подвижность носителей, n — число носителей в единице объема, N — концентрация π -электронов, E — энергия активации проводимости (щель между валентной зоной и зоной проводимости при зонном механизме проводимости).

Величина энергии активации определяется в основном электрон-электронным отталкиванием в цепи полимера; для полимеров ФА и толана она равна 2,5 и 2,4 эв соответственно⁴⁷². Величину щели можно уменьшить только при ослаблении электрон-электронного взаимодействия в цепи полимера, что связано с оттягиванием электронов из цепи под действием, например, боковых электроноакцепторных групп⁴⁷³. При увеличении степени сопряжения боковых бензольных ядер с основной цепью, что достигается высокотемпературным возгоном полимера (500°, 10^{-5} мм рт. ст.), подвижность дырок в возогнанных пленках полимеров ФА и толана возрастает соответственно с $2 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 и с $2 \cdot 10^{-4}$ до $0,3 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, а энергия активации проводимости уменьшается до 1,4 и 1,3 эв^{472, 474, 475}.

Вероятно, полученные для возогнанных пленок полифенилвиниленов значения энергии активации проводимости и подвижностей близки к теоретически возможному пределу. Действительно, при уменьшении электрон-электронного отталкивания в цепи полимера под действием боковых электроноакцепторных заместителей уменьшается и концентрация носителей, т. е. вступает в силу компенсационный эффект⁴⁵⁶.

Величина подвижности носителей заряда определяется внутри- и межмолекулярными переходами этих носителей между областями сопряжения. Низкая их подвижность в сопряженных полимерах ацетиленового ряда обусловлена прежде всего слабым перекрытием атомарных волновых функций в местах разрыва сопряжения. Поэтому разветвления и сшивки в цепях макромолекул должны приводить к уменьшению энергии активации проводимости и увеличению подвижности носителей. Лестничные и графитоподобные структуры можно рассматривать как предельные случаи структуры регулярно сшитых полимеров.

* *
*

Рассмотренные данные свидетельствуют о весьма интенсивном развитии в последние годы исследований процессов полимеризации соединений ацетиленового ряда. Это связано, прежде всего, с усилиями, направленными на создание новых органических полупроводниковых материалов. Предложен ряд механизмов термической и каталитической полимеризации ацетиленов, которые из-за противоречивости или отсутствия убедительных данных по кинетике и химизму процессов могут считаться лишь гипотетическими. Еще не получен однозначный ответ на вопрос о причинах дезактивации растущего активного центра при полимеризации ацетиленов. Несомненно, что дальнейшее изучение сополимеризации алкинов интересно как с научной, так и с практической точки зрения. Мы разделяем высказанное Мыльниковым положение о том, что «наряду с важностью поиска новых полупроводниковых органических полимеров, настоятельно необходимо более детальное изучение их специфической физической структуры как твердого тела с одновременной разработкой методов их очистки и контроля примесей»⁴⁵⁸. Однако, по-видимому, даже для хорошо упорядоченных поливиниленовых систем линейной структуры нельзя ожидать значений энергий активации проводимости и подвижностей носителей заряда лучше, чем соответственно $\sim 1 \text{ эв}$ и $\sim 1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Возможно, что наиболее перспективны в этом смысле работы, связанные как с синтезом регулярных лестничных и графитоподобных систем, так и с увеличением фотопроводимости органических полупроводников под действием электронных акцепторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Успехи химии, 14, 3 (1945).
2. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
3. И. Шайбер, Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
4. O. F. Solomon, Bibliot. chim. No. 1, Bucuresti, Ed. Acad. RPR, 1957.
5. С. А. Вартамян, Успехи химии, 31, 1137 (1962).
6. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, «Айпетрат», Ереван, 1963.
7. E. M. Smolin, D. S. Hoffenberg, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Intersci. Publ., N. Y., v. 1, 1964, p. 46.
8. С. А. Вартамян, Успехи химии, 33, 517 (1964).
9. В. В. Пеньковский, Там же, 33, 1232 (1964).
10. С. Линд, Радиационно-химические процессы в газах, Атомиздат, М., 1965, стр. 211.
11. С. Г. Мацюян, Успехи химии, 35, 70 (1966).
12. В. С. Иванов, Там же, 35, 93 (1966).
13. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», Л., 1967, стр. 169.
14. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Успехи химии, 35, 1204 (1966).
15. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», М., 1968.
16. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, И. П. Чернышева, М. Г. Чаусер, в сб.: Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 337.
17. T. F. Rutledge, Acetylenes and Allenes, Reinhold Book Corporation, N. Y.—Amsterdam—London, 1969.
18. M. J. Benes, M. Janic, J. Peska, Chem. listy, 64, 1094 (1970).
19. М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, М. Г. Чаусер, О. Г. Сельская, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, И. М. Щербакова, И. А. Акимов, А. М. Мешков, Д.-И. Б. Сидоровичус, А. А. Берлин, в сб.: Высокомолекулярные соединения (Докл. юбилейной сессии ИХФ АН СССР по высокомолекулярным соединениям), М., 1970, стр. 126.
20. Л. А. Шмудевич, Ю. С. Мусабеков, Уч. зап. Ярослав. техн. ин-та, 13, 16 (1970).
21. Л. А. Шмудевич, Ю. С. Мусабеков, Там же, 13, 27 (1970).
22. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лукин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», М., 1971.
23. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», М., 1972.
24. М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, М. Г. Чаусер, Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, т. III, 1972, стр. 89.
25. Л. П. Юрьева, Успехи химии, 43, 95 (1974).
26. М. Г. Чаусер, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Там же, 41, 1494, (1972).
27. Химия ацетиленовых соединений, ред. Г. Вийе, пер. с англ. под ред В. Ф. Кучерова, «Химия», М., 1973.
28. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Успехи химии, 36, 1563 (1967).
29. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», М., 1973.
30. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
31. R. D. Brown, Austral. J. Sci., A3, 428 (1950).
32. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолекулярные соединения, 1, 1361 (1959).
33. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Там же, 1, 1817 (1959).
34. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Авт. свид. СССР, № 129330 (1960); РЖХим., 1961, 23П168.
35. Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman, W. Brenner, Chem. and Ind., 1961, 2004.
36. Г. И. Банцырев, И. М. Щербакова, М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1762.
37. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолекулярные соединения, 3, 363 (1961).
38. A. G. Hankin, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 63, 1525 (1967).
39. B. E. Lee, A. M. North, Makrom. Chem., 79, 135 (1964).
40. P. Ehrlich, R. I. Kern, E. D. Pierron, T. Provder, J. Polymer. Sci., B5, 911 (1967).
41. R. J. Kern, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprint, 9, 59 (1968).
42. Лю Ю-чэн, У Сюань-чи, Лай Сы-чу и др., Goofenzi tongxun, Polymer Commun., 6, 446 (1964); РЖХим., 1965, 21С131.
43. C. Simionescu, S. Dumitrescu, Plaste und Kautschuk, 16, 569 (1969).
44. C. Simionescu, S. Dumitrescu, Пат. СРР 50973 (1968); РЖХим., 1969, 22С212.
45. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, Высокомолекулярные соединения, 2, 1246 (1960).
46. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. В. Коршак, Нефтехимия, 4, 747 (1964).

47. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., 3, 1495 (1964).
48. K. Tanimoto, N. Hamajima, M. Oiwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 63, 374 (1963).
49. Y. Okamoto, D. Alia, Chem. and Ind., 1964, 1311.
50. A. Janousova, M. J. Benes, M. Janic, J. Peska, Prepr. Int. Symp. Macromolec., Helsinki, 1972, v. 2, Sec. 1, 1972, p. 699.
51. T. Lixandru, S. Dumitrescu, F. Denes, B. Simionescu, M. Vita, Rev. gen. caoutch. et plast., 48, 193, 110, 111, 112, 113 (1971).
52. C. Simionescu, S. Dumitrescu, V. Perces, IV симпозиум «Полимеры-73», Варна, 1973, Тезисы докл., том I, стр. 466.
53. R. H. Michel, J. Polymer Sci., A-1, 5, 920 (1967).
54. C. Simionescu, M. Pastravanu, См.⁵², стр. 354.
55. C. Simionescu, M. Pastravanu, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chem., 9, 523 (1971).
56. И. Попов, П. Кирова, См.⁵², стр. 234.
57. Y. Okamoto, S. K. Kundi, J. Org. Chem., 35, 4250 (1970).
58. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомол. соед., 4, 486 (1962).
59. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 520.
60. Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90 (1965).
61. J. W. Brasch, R. J. Jakobsen, Y. Mikawa, Battelle Tech. Rev., 17, 12 (1968); РЖХим, 1968, 21, 5.
62. Ш. Нишанбаева, А. Х. Юсупбеков, Т. Р. Абдурашидов, Ф. К. Курбанов, Высокомол. соед., Б15, 355 (1973).
63. И. Вахабов, А. Х. Юсупбеков, Ф. К. Курбанов, А. Б. Кучкаров, ДАН Уз ССР, 1973, № 3, 43.
64. А. Х. Юсупбеков, И. Вахабов, А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, М. Мирзабеков, Высокомол. соед., Б15, 563 (1973).
65. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 170.
66. Успехи органической химии, пер. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, «Мир», М., 1964, т. 2, стр. 183.
67. Г. Г. Наумова, Э. И. Бродская, А. Х. Филиппова, М. Г. Воронков, См.²⁴, стр. 155.
68. Г. Г. Наумова, Э. И. Бродская, А. Х. Филиппова, М. Г. Воронков, Высокомол. соед., А16, 1505 (1974).
69. T. L. Jacobs, J. Norman, J. Chem. and Eng. Data, 14, 125 (1969).
70. М. И. Пугина, П. С. Шантарович, Высокомол. соед., 4, 1784 (1962).
71. P. E. Banks, M. G. Barlow, W. D. Davies, R. N. Haszeldine, K. Mullen. Tetrahedron Letters, 1968, 3909.
72. Я. М. Слободин, Ю. А. Таллиер, И. Исмаилова, Ж. орг. химии, 3, 1529 (1967).
73. R. K. Barlett, G. O'Neill, H. S. Turner, W. F. Wall, Brit. Polymer J., 4, 503 (1972).
74. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1959.
75. П. П. Кисилица, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1967.
76. Е. Н. Медведева, Ю. Г. Кряжев, Л. А. Татарова, Э. И. Бродская, И. С. Погуда, Высокомол. соед., Б16, 455 (1974).
77. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1875.
78. М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А10, 196 (1968).
79. J. I. Jones, Chem. Commun., 1967, 938.
80. A. C. Davis, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 9, 137 (1959).
81. A. C. Davis, R. F. Hunter, Там же, 9, 364 (1959).
82. A. C. Davis, R. F. Hunter, Там же, 9, 660 (1959).
83. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомол. соед., 5, 368 (1963).
84. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Го-Минь-гао, ДАН СССР, 151, 1123 (1963).
85. Yu Cheng Liu, Hsuan-Chih Wu, Ch'ang-I Chao, Wei Ch'en, An-Ya Yao, Hui-Hsiu Kao, Ko Fen Tzu Tung Hsun, 6, 71 (1964); C. A., 63, 11708 (1965).
86. C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, Makromol. Chem., 147, 69 (1971).
87. C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, 39 Congres international de chimie industriala, Bucharest, 1970, v. 4, 12/190.
88. C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, См.⁵², стр. 455.
89. М. Х. Илхамов, С. Ш. Рашидова, в сб.: Синтез и модификация синтетических полимеров, «Фан», Ташкент, 1971, стр. 35.
90. Д. Д. Ильясова, С. Ш. Рашидова, Узб. хим. ж., 1973, № 3, 61.
91. Д. А. Аскарлов, М. Х. Илхамов, К. Сулганов, Там же, 1968, № 3, 50.
92. М. Масафуми, М. Сиро, Я. Тадатака, Chem. High Polym., 28, 143 (1971); РЖХим, 1972, 19С160.

93. Л. И. Медведева, Е. Ф. Федорова, И. А. Арбузова, *Высокомол. соед.*, 9, 2042 (1967).
94. М. Масафуми, К. Масанову, Я. Тадатака, *Chem. High Polym.*, 28, 152 (1971); *РЖХим.*, 1972, 19С163.
95. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, *Изв. АН Арм ССР, хим. н.*, 16, 347 (1963).
96. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, *Высокомол. соед.*, 6, 945 (1964).
97. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, *Изв. АН Арм ССР, хим. н.*, 17, 678 (1964).
98. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, *Там же*, 18, 60, 68 (1965).
99. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, *Высокомол. соед.*, 7, 1159 (1965).
100. С. Г. Мацюян, А. А. Акопян, *Арм. хим. ж.*, 20, 719 (1967).
101. С. Г. Мацюян, А. А. Акопян, А. А. Саакян, С. Б. Геворкян, *Там же*, 20, 902 (1967).
102. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, *Там же*, 21, 753 (1968).
103. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, *Там же*, 21, 675 (1968).
104. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, *Там же*, 22, 161 (1969).
105. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, *Высокомол. соед.*, 7, 2171 (1965).
106. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, *Там же*, 10, 2366 (1968).
107. В. В. Коршак, Л. В. Джаши, Б. А. Антипова, С. Л. Сосин, *См.*²⁴, стр. 217.
108. В. В. Коршак, Л. В. Джаши, Б. А. Антипова, С. Л. Сосин, *Высокомол. соед.*, 15, 521 (1973).
109. V. V. Korshak, L. V. Jashi, S. L. Sosin, *См.*⁵⁰, p. 829.
110. V. V. Korshak, L. V. Jashi, S. L. Sosin, *Nuova Chim.*, 49, 33 (1973).
111. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, *Го Минь-гао*, ДАН СССР, 155, 883 (1964).
112. C. Simionescu, T. Lixandru, I. Negulescu, I. Mazilu, L. Tataru, *Makromol. Chem.*, 163, 59 (1973).
113. D. B. Braun, H. G. Keppler, *Там же*, 78, 100 (1964).
114. K. Kobayashi, H. Sumitomo, *J. Polymer Sci.*, B10, 703 (1972).
115. N. R. Byrd, F. D. Kleist, A. Rembaum, *J. Macromol. Sci.*, A1, 627 (1967).
116. Rim Jong Ho, Ri Sung, Gi, *Хвахакква хвахак коноп*, 14, 244 (1971); *РЖХим.*, 1972, 8С181.
117. Рим Енхо, Ли Сунги, *Тесэн гакудзюцу цухо*, 9, 92 (1972); *РЖХим.*, 1973, 9С169.
118. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацюян, *Арм. хим. ж.*, 22, 395 (1969).
119. C. Simionescu, S. Dumitrescu, *Rev. Roumaine chim.*, 12, 407 (1967).
120. C. Simionescu, S. Dumitrescu, *Europ. Polymer J.*, 6, 635 (1970).
121. C. Simionescu, S. Dumitrescu, *Plaste und Kautschuk*, 15, 84 (1968).
122. C. Simionescu, S. Dumitrescu, M. Grovn, *Prepr. Int. Symp. Macrom. Chem.*, Budapest, 1969, v. 3, p. 195.
123. A. Isfendiyyaroglu, J. G. Zilliox, R. Rueff, V. Sinn, J. Parrod, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, 3155.
124. И. М. Баркалов, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1963.
125. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, *Высокомол. соед.*, 2, 1103 (1960).
126. K. H. Pausacker, *Austral. J. Chem.*, 2, 509 (1958).
127. T. Ikegami, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 33, 15 (1963).
128. T. Ikegami, *Там же*, 33, 65 (1963).
129. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1950, 66.
130. Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, М. А. Нарницкая, Л. С. Ясенкова, В. С. Кузин, Т. Д. Нагибина, в сб.: *Химия ацетилена*, «Наука», М., 1972, стр. 289.
131. I. M. Barkalov, G. A. Adadurov, A. N. Dremin, V. I. Goldanskii, T. N. Ignatovich, A. N. Mikhailov, V. L. Talrose, P. A. Jampolskii, *J. Polymer Sci.*, C16, 2597 (1967).
132. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, С. С. Кузьмина, *Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии*, АН СССР, М., 1962, стр. 455.
133. I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, *Go Min-gao*, *Industrial Uses of Large Radiation Sources*, v. 1, Vienna, 1963, p. 151.
134. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Л. М. Котова, С. С. Кузьмина, *Высокомол. соед.*, 5, 373 (1963).
135. S. A. Delle, A. Melle, *Gazz. Chim. ital.*, 93, 1279 (1963).
136. L. W. Utley, U. S. At. Energy Comm. TID-21389 (1964); *С. А.*, 62, 14833с (1965).
137. F. Kieffer, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 59, 422 (1962).
138. S. Okamura, K. Hayashi, M. Yamamoto, Y. Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 65, 728 (1962) (перевод в *Хим. и технология полимеров*, 1964, № 4, 112).
139. Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima, *Там же*, 65, 731 (1962).
140. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, 520.
141. Г. В. Хутарева, Кандид. диссерт., ИНХС АН СССР, М., 1965.
142. Г. В. Хутарева, О. В. Орлова, Б. Э. Давыдов, Л. И. Богуславский, *Высокомол. соед.*, A9, 772 (1967).
143. В. Е. Davidov, B. A. Krentsel, G. V. Kchutareva, *J. Polymer Sci.*, C16, 1365 (1967).

144. Х. Собыз, Е. Табата, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 88.
145. Х. Собыз, С. Окамура, Е. Табата, Японск. пат. 7886 (1963); РЖХим, 1964, 23С142.
146. Y. Tabata, H. Sobue, Nippon Isotope Kaigi Hobunshu, 4, 334 (1961); С. А., 61, 7106с (1964).
147. С. Окамура, К. Сигэру, Японск. пат. 7889 (1963); РЖХим, 1964, 23С143.
148. M. Trachtman, J. Phys. Chem., 68, 1415 (1964).
149. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Ю. А. Морозов, И. П. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафигов, Б. Л. Цетлин, ДАН СССР, 158, 141 (1964).
150. H. C. Brown, H. L. Gewanter, J. Organ. Chem., 25, 2071 (1960).
151. J. F. Harris, пат. США 3037010 (1962); С. А., 57, 7465е (1962).
152. Б. Ф. Соколов, в сб.: Нефть и газ и их продукты, М., 1971, стр. 146.
153. D. Bryce-Smith, J. E. Lodge, J. Chem. Soc., 1963, 695.
154. J. W. Wilson, V. S. Stubblefield, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3425 (1968).
155. Я. М. Слободин, А. П. Хитров, Ж. орг. химии, 6, 1751 (1970).
156. С. С. Price, T. F. McKeon, J. Polymer Sci., 41, 445 (1959).
157. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, Т. И. Юшманова, Е. Н. Волкова, Высокомол. соед., 8, 2196 (1966).
158. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, Там же, Б13, 569 (1971).
159. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшманова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбородина, М. Ф. Шостаковский, Там же, А11, 700 (1969).
160. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, Там же, А11, 1558 (1969).
161. Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Л. И. Бородин, Там же, Б12, 487 (1970).
162. A. G. Evans, A. E. James, B. D. Phillips, J. Chem. Soc., 1965, 1016.
163. Liu Yu-cheng, Wu Shuan-chih, Zhao Jiyi et al., Scientia Sinica, 13, 1166 (1964); РЖХим, 1965, 8С160.
164. С. Е. Н. Bawn, B. E. Lee, A. M. North, J. Polymer Sci., B2, 263 (1964).
165. A. G. Evans, E. D. Owen, B. D. Phillips, J. Chem. Soc., 1964, 5021.
166. A. G. Evans, B. L. Phillips, J. Polymer Sci., B3, 77 (1965).
167. S. Kambara, H. Noguchi, Makromol. Chem., 72, 244 (1964).
168. C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann, M. Neunschwander, Chimia, 27, 70 (1973).
169. S. Nozakura, M. Tagaya, H. Yuki, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 512 (1968).
170. Лю Ю-чэн, У Сюань-чи, Чжан Цзинь-цан и др., Гаофэньцза тунсюнь, Gaofenzi tongxun, Polymer Commun., 6, 477 (1964); РЖХим, 1966, 5С107.
171. Ю. Г. Кряжев, Т. И. Вакульская, Э. И. Бродская, Т. И. Юшманова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2600.
172. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, В. М. Мисин, А. А. Черкашин, Н. И. Болондаева, Программа — тезисы XVIII конф. по высококомол. соед., Казань, 1973; М., «Наука», 1973, стр. 39.
173. M. I. Bruce, W. R. Cullen, Fluorine Chem. Revs., 4, 79 (1969).
174. W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, P. G. Marshall, Chem. Commun., 1970, 371.
175. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, S. Partington, Там же, 1970, 1050.
176. J. A. Jackson, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 2935 (1972).
177. R. D. Chambers, D. T. Clark, D. Kilcast, S. Partington, Там же, 12, 1647 (1974).
178. Г. Ф. Дворко, Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, ДАН СССР, 184, 850 (1969).
179. Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, Г. Ф. Дворко, ДАН УРСР, 1973, Б, 542.
180. Р. И. Яхимович, Г. Ф. Дворко, Авт. свид. СССР, № 178490 (1964); Бюлл. изобр., 1966, № 3.
181. J. Manassen, J. Wallach, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2671 (1965).
182. J. Manassen, J. Wallach, Intern. Symp. Macromol. Chem., Tokyo, Kyoto, 1966, Prepr. 2, 1.15, P1—88.
183. J. Wallach, J. Manassen, J. Polymer Sci., A-1, 7, 1983 (1969).
184. M. J. Benes, J. Peska, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3762 (1973).
185. M. J. Benes, J. Peska, O. Wichterle, Chem. Ind., 1962, 562.
186. R. C. Schulz, G. Wegner, W. Kern, Intern. Symp. Macromol. Chem. Prague, 1965, Prepr. P140.
187. J. P. Allison, R. E. Michel, Chem. Commun., 1966, 762.
188. M. Janic, M. J. Benes, J. Peska, Makromol. Chem., 138, 99 (1970).
189. B. J. MacNulty, Polymer, 7, 275 (1966).
190. M. J. Benes, J. Peska, O. Wichterle, J. Polymer Sci., C, 4, p. 2, 1377 (1963).
191. В. Г. Островерхов, И. Л. Рабинович, Авт. свид. СССР № 398561 (1974); РЖХим, 1974, 17С375.
192. J. Kris, M. J. Benes, J. Peska, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 4043 (1967).
193. А. Н. Чигурь, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 199.
194. Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Л. М. Земцов, См.¹⁷², стр. 38.
195. Н. Ф. Зализная, в сб.: Нефтехимический синтез и высококомол. соед., «Наука», М., 1973, № 2, стр. 308.

196. В. Г. Островерхов, В. П. Тихонов, Нефтепереработка и нефтехимия, Расп. межведомственный сб., 1973, вып. 9, стр. 79.
197. M. J. Benes, J. Peska, O. Wichterle. *Polymer Previews*, 2, 418 (1966).
198. M. J. Benes, J. Peska, O. Wichterle, *J. Polymer Sci., C*, 16, 555 (1967).
199. W. R. Cullen, D. S. Dawson, *Canad. J. Chem.* 45, 2887 (1967).
200. C. Simionescu, *Kim Tal Hen*, *Rev. Roumaine chim.*, 14, 1519 (1969).
201. *Kim Tal Hen*, S. Dumitrescu, *Bull. Inst. politehn. Iasi chim.*, 16(20), 325 (1970).
202. C. Simionescu, *Kim Tal Hen*, *Rev. Roumaine chim.*, 16, 427 (1971).
203. *Kim Tal Hen*, C. Simionescu, *Bull. Inst. politehn. Iasi chim.*, 17(21), 91 (1971).
204. V. A. Kabanov, K. V. Aliev, N. G. Azmamedov, V. G. Stolonogova, *См.*⁵⁰, p. 315.
205. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, *Теор. и экспер. химия*, 3, 606 (1967).
206. М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина, *Высокомол. соед.*, 11, 870 (1969).
207. А. И. Каданцева, М. А. Мухин, А. А. Берлин, *См.*⁵², стр. 439.
208. J. Peska, M. J. Benes, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 38, 2595 (1973).
209. A. Janousova, M. J. Benes, M. Janic, J. Peska, *Nuova chim.*, 49, 55 (1973).
210. W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, A. Janik, A. K. Lee, P. G. Marshall, R. D. Sedgwick, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 10, 3497 (1972).
211. Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, 1009.
212. J. Manassen, R. Rein, *J. Polymer Sci., A-1*, 8, 1403 (1970).
213. J. Kris, *Там же*, A2, 10, 615 (1972).
214. К. И. Симионеску, С. Думитреску, Т. Лискандру, М. Дэрингэ, Б. Симионеску, М. Вьцэ, В. И. Сахину, Ж. Вайнберг, *Высокомол. соед.*, A16, 1464 (1974).
215. С. А. Вартанян, *Химия винилацетилена и его производных*, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1966.
216. М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 388.
217. Л. А. Акопян, И. С. Патуриян, С. Г. Мацюян, *Арм. хим. ж.*, 26, 1006 (1973).
218. J. Parrod, P. Teyssie, F. Tripier, *Франц. пат.* 1475624 (1967); *РЖХим*, 1968, 11С124.
219. F. Tripier, B. Francois, V. Sinn, J. Parrod, *С. г.*, C267, 1017 (1968).
220. С. М. Брайловский, О. Л. Калия, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, *Кинетика и катализ*, 9, 177 (1968).
221. P. Teyssie, F. Tripier, A. Isfendiyaroglu, B. Francois, V. Sinn, J. Parrod, *С. г.*, 261, 997 (1965).
222. F. Tripier, B. Francois, V. Sinn, J. Parrod, *С. г.*, C267, 1296 (1968).
223. R. J. Kern, *Chem. Commun.*, 1968, 706.
224. R. J. Kern, *J. Polymer Sci., A-1*, 7, 621 (1969).
225. M. J. Mays, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6629.
226. C. Simionescu, S. Dumitrescu, V. Percec, I. Negulescu, I. Diaconu, *J. Polymer Sci., Polymer Symposia*, No. 42, Part 1, 201 (1973).
227. Y. Odaira, M. Hara, S. Tsutsumi, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 16, 325 (1965).
228. A. Oshima, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 70, 1818 (1967).
229. Н. Д. Карпова, Г. П. Белова, Ф. С. Дьячковский, А. П. Хрущ, *Авт. свид. СССР № 259839* (1970); *РЖХим*, 1971, 1С209.
230. M. Dubeck, A. Filbey, *Пат. США 3256260* (1966); *РЖХим*, 1967, 17С164.
231. W. E. Daniels, *J. Organ. Chem.*, 29, 2936 (1964).
232. *Англ. пат.* 1021948 (1966); *С. А.*, 64, 17738 (1966).
233. Г. А. Юрлова, Ю. В. Чумаков, Т. М. Ежова, Л. В. Джаши, С. Л. Сосин, В. В. Коршаки, *Высокомол. соед.*, A13, 2761 (1971).
234. D. Cordischi, A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, P. Carusi, *Gazz. Chim. Ital.*, 101, 526 (1971).
235. В. В. Коршак, Т. М. Ежова, С. Л. Сосин, *ДАН СССР*, 188, 166 (1969).
236. A. Furlani, I. Collamati, G. Sartori, *J. Organometall. Chem.*, 17, 463 (1969).
237. A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, P. Carusi, *Там же*, 29, 321 (1971).
238. A. Furlani, P. Bicev, P. Carusi, M. V. Russo, *J. Polymer Sci., B9*, 19 (1971).
239. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.*, 26, 5155 (1961).
240. L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *Там же*, 27, 3930 (1962).
241. J. L. Boston, D. W. O. Sharp, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3488.
242. M. F. Farona, P. A. Lofgren, P. S. Woon, *Chem. Commun.*, 1974, 246.
243. P. S. Woon, M. F. Farona, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 1749 (1974).
244. *Пат. США 3051693* (1962); *РЖХим*, 1964, 6С119.
245. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 26, 5163 (1961).
246. S. Isaoka, K. Kogami, J. Kumanotani, *Makromol. Chem.*, 135, 1 (1970).
247. P. Mauret, G. Guerch, *С. г.*, C274, 1340 (1972).
248. P. Mauret, J. Magne, G. Guerch, *Там же*, C275, 415 (1972).
249. *Пат. США 3057839* (1962); *РЖХим*, 1964, 18С160.
250. H. Tsumura, H. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1889 (1964).
251. G. N. Schrauzer, *Chem. ег.*, 94, 1403 (1961).
252. Г. А. Чухаджян, В. Г. Григорян, Ж. И. Абрамян, *Высокомол. соед.*, B15, 10 (1973).

253. Г. А. Чухаджян, Г. А. Геворкян, Ж. И. Абрамян, Арм. хим. ж., 27, 355 (1974).
254. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. Н. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», М., 1968.
255. Х. Мори, К. Икэда, И. Нагаока, С. Хираянаги, Японск. пат. 9925 (1970); РЖХим, 1971, 7С329.
256. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, ДАН СССР, 190, 125 (1970).
257. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, М., 1971 г., Тезисы докл., т. 2, стр. 190.
258. В. А. Кормер, Л. А. Чурляева, Т. Л. Юфа, Высокомол. соед., Б12, 483 (1970).
259. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Э. Л. Маркосян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 1039 (1969).
260. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Высокомол. соед., А12, 2462 (1970).
261. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян, Там же, Б15, 715 (1973).
262. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян, См.²⁴, стр. 161.
263. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, Высокомол. соед., Б15, 263 (1973).
264. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Итал. пат. 530753 (1955); С. А., 52, 15128 (1958).
265. G. Natta, G. Mazzanti, Пат. США 3119799 (1956); РЖХим, 1965, 13С189.
266. G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, Angew. Chem., 69, 685 (1957).
267. Австрал. пат. 215925 (1958); цит. по⁷.
268. G. Natta, G. Mazzanti, G. Prègaglia, M. Peraldo, Gazz. Chim. Ital., 89, 465 (1959).
269. W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, L. G. Lands, J. Polymer Sci., 55, 137 (1961).
270. М. Хатано, Т. Хосоз, Японск. пат. 16246 (1961); РЖХим, 1965, 16С192.
271. С. Камбара, М. Хатано, Японск. пат. 16247 (1961); РЖХим, 1965, 16С193.
272. Y. Takegami, T. Suruki, M. Fujii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 1796 (1967).
273. A. Furlani, G. Moretti, A. Guerrieri, J. Polymer Sci., B5, 523 (1967).
274. A. F. Donda, E. Cervone, M. A. Biancifiore, Rec. trav. chim., 81, 585 (1962).
275. С. Камбара, М. Хатано, Н. Сэра, К. Мураи, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 91.
276. B. Franzus, P. I. Canterino, R. A. Wiculiffe, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1514 (1959).
277. Англ. пат. 802510 (1958); РЖХим, 1961, 3П121.
278. Пат. США 2951884 (1960); РЖХим., 1961, 17Л147.
279. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Org. Chem., 26, 2234 (1964).
280. P. Chini, G. De Venuto, T. Salvatori, M. De Malde, Chim. e ind., 46, 1049 (1964).
281. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 32, 653 (1962).
282. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, ДАН СССР, 155, 414 (1964).
283. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Высокомол. соед., А9, 1835 (1967).
284. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, Ж. орг. химии, 2, 759 (1966).
285. C. Simionescu, S. Dumitrescu, Makromol. Chem., 136, 47 (1970).
286. T. Nakashima, T. Kunitake, C. Aso, Там же, 157, 73 (1972).
287. H. Noguchi, S. Kambara, J. Polymer Sci., B1, 553 (1963).
288. S. Kambara, M. Hatano, N. Sera, K. Chimatsuma, Там же, B5, 233 (1967).
289. K. Schlogl, H. Soukup, Monatsh. Chem., 99, 927 (1968).
290. W. Kawai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 1994 (1966).
291. Т. Ю. Гиндорф, В. О. Рейхсфельд, Ж. орг. химии, 2, 1345 (1966).
292. Т. Ю. Синева, В. О. Рейхсфельд, Там же, 5, 2090 (1969).
293. У. Купер, Химия и технология полимеров, 1961, № 10, 3.
294. Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, См.²⁴, стр. 115.
295. J. E. van den Enk, H. J. van den Ploeg, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2403 (1971).
296. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962.
297. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, «Химия», Л., 1969.
298. E. F. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2551 (1961).
299. К. Л. Маковецкий, Кандид. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1964.
300. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Л. Л. Ерохина, Ж. орг. химии, 2, 753 (1966).
301. Г. А. Чухаджян, Т. Ш. Мигранян, Арм. хим. ж., 20, 812 (1967).
302. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 55.
303. R. H. Wiley, Y. Lee, J. Macromol. Sci., A5, 507 (1971).
304. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Белг. пат. 546161; цит. по²⁹⁸.
305. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомол. соед., 5, 1354 (1963).
306. F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, Makromol. Chem., 103, 1, (1967).
307. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Шербакова, Высокомол. соед., 6, 1773 (1964).

308. Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2705.
309. G. I. Bantsirev, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin, *Nuova chim.*, 48, 69 (1972).
310. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, *Ж. орг. химии*, 2, 961 (1966).
311. W. J. Treppa, R. J. Sonnenfeld, *J. Polymer Sci., A-1*, 8, 2721 (1970).
312. В. О. Рейхсфельд, А. А. Шубин, *Ж. орг. химии*, 5, 1312 (1969).
313. O. Pieroni, F. Ciardelli, *См.*⁵⁰, vol. 3, sec. 2, 1972, p. 77.
314. G. Champetier, M. Martynoff, *Bull. soc. chim. France*, 1961, 2087.
315. G. Champetier, M. Martynoff, *С. г.*, 252, 633 (1961).
316. Г. И. Банцырев, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1970.
317. A. Misono, H. Noguchi, S. Noda, *J. Polymer Sci.*, B4, 985 (1966).
318. S. Nozakura, M. Tagaya, H. Yuki, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 512 (1968).
319. О. А. Новикова, В. П. Кузнецова, К. А. Корнев, ДАН, УРСР, 1966, 627.
320. О. А. Новикова, В. П. Кузнецова, К. А. Корнев, *Укр. хим. ж.*, 33, 931 (1967).
321. L. B. Luttinger, Пат. США 3098843 (1963); РЖХим., 1965, 9С141.
322. L. B. Luttinger, Пат. США 3131155 (1964); РЖХим., 1965, 19С186.
323. Пат. США 3174956 (1965); РЖХим., 1966, 15С212.
324. L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, 27, 1591 (1962).
325. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, Там же, 27, 3752 (1962).
326. G. W. Kennerly, D. S. Hoffenberg, J. S. Noland, Пат. США 3092613 (1963); РЖХим., 1965, 4С160.
327. D. Brice-Smith, *Chem. and Ind.*, 1964, 239.
328. J. K. Hoffman, Пат. США 3211714 (1965); РЖХим., 1966, 21С213.
329. J. K. Hoffman, Франц. пат. 1443817 (1966); РЖХим., 1967, 14С12.
330. В. Д. Ермакова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1973.
331. В. О. Рейхсфельд, Т. Ю. Гиндорф, С. Выбранов, *Ж. орг. химии*, 3, 270 (1967).
332. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fiz. mat. e natur.*, 25, 3 (1958).
333. S. Ikeda, A. Tamaki, *J. Polymer Sci.*, B4, 605 (1966).
334. Ф. С. Дьячковский, П. А. Яровицкий, В. Ф. Быстров, *Высокомол. соед.*, 6, 659 (1964).
335. S. Ikeda, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 70, 188 (1967).
336. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, *Высокомол. соед.*, А13, 2298 (1971).
337. Х. Симионеску, С. Думитреску, И. Негулеску, В. Перчек, М. Григораши, И. Диакону, М. Лянкэ, Л. Гораши, Там же, А16, 790 (1974).
338. H. Martin, F. Vohwinkel, *Chem. Ber.*, 94, 2416 (1961).
339. B. Elliot, A. G. Evans, E. D. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1962, 689.
340. Э. А. Фущман, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, ДАН СССР, 164, 1085 (1965).
341. G. H. Smith, D. S. Perry, *J. Polymer Sci., A-1*, 7, 707 (1969).
342. Б. Ф. Соколов, Т. П. Вишнякова, А. С. Кисленко, *Высокомол. соед.*, А15, 2709 (1973).
343. P. M. Duncan, W. G. Forbes, in: *The Chemistry of Polymerisation Process*, Soc. Chem. Ind. (London), 1966, Monography No. 20, p. 23, 37.
344. В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, 1187.
345. Е. А. Мирошниченко, В. Д. Ермакова, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, *См.*²⁴ стр. 108.
346. В. Д. Ермакова, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, *См.*²⁴ стр. 142.
347. В. Д. Ермакова, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, *Высокомол. соед.*, А16, 648 (1974).
348. В. В. Коршак, Там же, А16, 926 (1974).
349. А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Там же, Б14, 305 (1972).
350. Л. П. Матвеева, В. Д. Тимофеев, Е. А. Борисов, *Химия высоких энергий*, 3, 130 (1969).
351. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, М. И. Черкашин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 713.
352. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Семенова, В. Н. Салауров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, ДАН СССР, 117, 846 (1967).
353. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Шибанова, *Высокомол. соед.*, А11, 1699 (1969).
354. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 1152.
355. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, *Высокомол. соед.*, А15, 478 (1973).
356. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, Авт. свид. СССР, № 219199 (1968); *Бюлл. изобр.*, 1968, № 18.
357. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, *Высокомол. соед.*, Б9, 91 (1967).
358. Б. Г. Задонцев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 2065.

359. Б. Г. Задонцев, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А11, 1318 (1969).
360. Е. А. Мирошниченко, Б. Г. Задонцев, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1505.
361. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. В. Божилова, Г. И. Банцырев, Там же, 1971, 1368.
362. А. А. Берлин, М. В. Божилова, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, И. М. Панайотов, Высокомол. соед., А14, 1906, (1972).
363. М. В. Божилова, А. А. Берлин, Г. И. Банцырев, Л. А. Рожко, См. 24, стр. 49.
364. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомол. соед., Б12, 326 (1970).
365. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, Л. И. Сахарова, ДАН СССР, 196, 1109 (1971).
366. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. А. Иванов, Высокомол. соед., А13, 1250 (1971).
367. A. Rembaum, A. W. Henry, Пат. США 3419537 (1968); С. А., 70, 48028 (1969).
368. Пат. ФРГ 2030296 (1971); С. А., 74, 88885 (1971).
369. Пат. США 2384731 (1945); С. А., 40, 493 (1946).
370. Синтетический каучук, пер. с англ. под ред. И. В. Гармонова, Л., Госхимиздат, 1957 г., стр. 717.
371. G. Schmidt, Kautschuk und Gummi, 17, 8 (1964).
372. Франц. пат. 831438 (1938); С. А., 33, 2764 (1939).
373. Англ. пат. 497841 (1938); С. А., 33, 4463 (1939).
374. R. W. Laundrie, M. Feldon, A. L. Podde, Ind. and Eng. Chem., 46, 794 (1954).
375. H. W. Starkweather, P. O. Bare, A. S. Carter, F. B. Hill, Jr., V. R. Hurka, C. J. Mighton, P. A. Sanders, H. W. Walker, M. A. Youker, Там же, 39, 210 (1947).
376. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, Каучук и резина, 1962, № 5, 1.
377. Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, Там же, 1962, № 7, 6.
378. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, Высокомол. соед., 3, 976 (1961).
379. Д. М. Таиракберова, Т. Р. Абдурашидов, Д. Д. Ильяслв, Тр. Ташкент, политех. ин-та, 1973 г., вып. 91, стр. 121.
380. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Г. И. Кочетова, Ф. Б. Грищенко, Г. Н. Марченко, Р. И. Егорычева, Синтез и физ.-химия полимеров. Респ. межвед. сб., 1971, вып. 9, стр. 13.
381. R. J. Sonnenfeld, Пат. США 3299016 (1967); С. А., 66, 56379 (1967).
382. R. J. Sonnenfeld, G. R. Xahle, O. G. Bueck, J. Appl. Polymer Sci., 13, 365 (1969).
383. G. Greber, G. Egle, Makromol. Chem., 54, 119 (1962).
384. С. Ш. Рашидова, М. Х. Илхамов, Узб. хим. ж., 1970, № 4, 62.
385. С. Ш. Рашидова, М. Х. Илхамов, в сб.: Синтез высокомолекулярных соединений (Ин-т химии АН УзССР), Ташкент, «Фан», 1972, стр. 3.
386. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Л. В. Джаши, Б. А. Антипова, Высокомол. соед., Б14, 165 (1972).
387. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов, Там же, 8, 1712 (1966).
388. Пат. ФРГ 1495110 (1971); РЖХим, 1972, 11С308.
389. Пат. США 3254140 (1966); РЖХим., 1968, 7С192.
390. C. J. Mighton, Пат. США 2424182 (1946); С. А., 41, 6427 (1947).
391. С. Кавасуми, М. Хироока, Х. Ябуути, Японск. пат. 9954 (1970); РЖХим, 1971, 9С232.
392. K. J. Ivin, N. A. Walker, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2371 (1971).
393. Пат. США 2255396 (1941); С. А., 36, 645 (1942).
394. Пат. США 2410605 (1946); С. А., 41, 1231 (1947).
395. J. Furukawa, K. Kobayashi, T. Kawagoe, J. Polymer Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 573 (1973).
396. K. Kobayashi, H. Sumitomo, Там же, 12, 167 (1974).
397. Т. П. Вишнякова, Л. И. Толстых, Г. М. Игнатьева, Б. Ф. Соколов, Я. М. Паушкин, ДАН СССР, 208, 853 (1973).
398. S. Takahashi, K. Takemoto, M. Imoto, Chem. High Polym., 26, 374 (1969); С. А., 71, 39470 (1969).
399. F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev., 46, 191 (1951).
400. Д. Хэм, Сополимеризация, М., «Химия», 1971.
401. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4681 (1950).
402. Ф. Ф. Щербина, Укр. хим. ж., 40, 69 (1974).
403. H. Block, M. A. Cowd, S. M. Walker, Polymer, 13, 549 (1972).
404. A. Janousova, M. J. Benes, M. Janic, J. Peska, Nuova chim., 49, 55 (1973).
405. Б. Г. Задонцев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Авт. свид., СССР, № 219193 (1970); РЖХим, 1971, 7С327.
406. Б. Г. Задонцев, Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1968.

407. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Б. А. Кренцель, И. А. Литвинов, Г. А. Орешикина, А. С. Рослякова, Авт. свид. СССР, № 290905 (1971); РЖХим, 1971, 22С293.
408. J. Ambroz, O. Hamrik, Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 2550 (1963).
409. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1966, № 2, 30.
410. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов, Высокомол. соед., 8, 1712 (1966).
411. П. Е. Матковский, И. Н. Азербает, А. Д. Помогаило, И. Д. Леонов, Г. А. Бейхольд, Н. М. Чирков, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1969, № 1, 66.
412. Л. И. Толстых, Т. П. Вишнякова, в сб.: Нефть и газ, М., 1974, стр. 129.
413. А. Е. Матковский, Высокомол. соед., Б11, 205 (1969).
414. С. С. Price, С. Е. Greene, J. Polymer Sci., 6, 111 (1951).
415. M. Sufcak, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2539 (1971).
416. Пат. США 3097195 (1963); РЖХим, 1965, 8С158.
417. Итал. пат. 665277 (1964); С. А., 63, 16496А (1965).
418. Итал. пат. 536899 (1955); цит. по ²⁹⁶.
419. L. L. Ryden, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2047 (1936).
420. L. L. Ryden, C. S. Marvel, Там же, 57, 2311 (1935).
421. L. L. Ryden, F. Y. Glavic, C. S. Marvel, Там же, 59, 1014 (1937).
422. K. Kamayashi, H. Sumitomo, Polymer J., 4, 194 (1973).
423. K. Kobayashi, H. Sumitomo, J. Polymer Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 167 (1974).
424. K. Higashiura, M. Ohta, J. Polymer Sci., A-1, 6, 1857 (1968).
425. А. Х. Узбекова, В. В. Разумовский, Высокомол. соед., А14, 1681 (1972).
426. K. Higashiura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 349 (1966).
427. Р. Г. Каржаубаева, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафилов, Высокомол. соед., Б9, 453 (1967).
428. K. Higashiura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 1242 (1966).
429. Р. Г. Каржаубаева, Г. М. Лыдова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафилов, Тр. Ин-та хим. наук КазССР, 28, 115 (1970).
430. Я. М. Паушкин, Б. Ф. Соколов, Т. П. Вишнякова, О. Г. Глазкова, ДАН СССР, 206, 664 (1972).
431. Пат. США 2966482 (1960); С. А., 55, 8916 (1961).
432. М. Ф. Шостаковский, Т. С. Кузнецова, В. З. Анненкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2623.
433. М. Ф. Шостаковский, Т. С. Кузнецова, В. З. Анненкова, Высокомол. соед., Б12, 848 (1970).
434. Герм. пат. 712277 (1941); С. А., 37, 4501 (1943).
435. А. Х. Узбекова, В. В. Разумовский, Высокомол. соед., А14, 856 (1972).
436. В. А. Zaitsev, A. G. Zak, R. G. Luchko, G. A. Shtraikman, Europ. Polymer J., 8, 1121 (1972).
437. J. Malinsky, J. Klaban, K. Dusek, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 711 (1969).
438. S. Dumitrescu, C. Chirou, C. Simionescu, V. Sahini, Bul. Inst. politehn. Iasichim., 14 (16), 271 (1968).
439. P. M. Duncan, W. G. Forbes, Amer. Chem. Soc. Polymer. Preprint., 8, 1035 (1967).
440. М. Г. Чаусер, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2421.
441. В. Ф. Гачковский, П. П. Кислица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А10, 528 (1968).
442. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Там же, А10, 1727 (1968).
443. М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, Г. И. Банцырев, И. М. Щербакова, Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, А. А. Берлин, Там же, Б11, 780 (1969).
444. Г. И. Банцырев, С. Д. Разумовский, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1396.
445. С. Д. Разумовский, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, Г. Е. Заиков, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А13, 206 (1971).
446. М. И. Черкашин, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1970.
447. А. А. Берлин, В. М. Прохоров, М. И. Черкашин, Высокомол. соед., А14, 1093 (1972).
448. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, М. Я. Кушнерев, Там же, А9, 45 (1967).
449. М. Я. Кушнерев, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2291.
450. R. D. Chambers, D. T. Clark, D. Kilcast, S. Partington, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1647 (1974).
451. Т. Ито, Н. Shirakawa, S. Ikeda, Там же, 12, 11 (1974).
452. Н. Shirakawa, Т. Ито, S. Ikeda, Polymer J., 4, 460 (1973).

453. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, С. И. Передереева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2416.
454. C. Simionescu, S. Dumitrescu, M. Leanca, M. Daringa, M. Grovu, Rev. Roumaine chim., 17, 303 (1972).
455. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, М., «Наука», 1968.
456. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, М., «Наука», 1968.
457. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., «Мир», 1970.
458. В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821 (1974).
459. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, М. И. Черкашин, Н. А. Бах, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1399.
460. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Авт. свид. СССР № 210260 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 6.
461. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1339.
462. И. А. Драбкин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Электрохимия, 4, 1426 (1968).
463. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, П. П. Кисилица, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Там же, 6, 65 (1970).
464. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, П. П. Кисилица, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Там же, 6, 158 (1970).
465. В. В. Синицкий, Н. В. Казанская, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, Ю. Г. Кряжев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1069.
466. Л. Д. Розенштейн, Д.-И. Б. Сидаравичюс, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР № 207723 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 2.
467. Д.-И. Б. Сидаравичюс, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, П. П. Кисилица, И. М. Щербакова, А. М. Мешков, И. А. Акимов, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 527.
468. А. М. Мешков, П. П. Кисилица, И. А. Акимов, М. И. Черкашин, И. М. Щербакова, Авт. свид. СССР № 265717 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 10.
469. А. М. Мешков, А. Н. Чигирь, И. А. Акимов, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР № 265718 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 10.
470. А. М. Мешков, И. А. Акимов, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Авт. свид. СССР № 266562 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 11.
471. А. М. Мешков, И. А. Акимов, А. Н. Чигирь, П. П. Кисилица, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, ДАН СССР, 192, 1307 (1970).
472. Е. И. Меркулов, А. П. Колесников, И. Д. Михайлов, А. В. Ванников, Высокомолекуляр. соед., B13, 736 (1971).
473. И. Д. Михайлов, А. П. Колесникова, Физика твердого тела, 13, 945 (1971).
474. А. А. Берлин, Н. А. Бах, Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, М. И. Черкашин, И. М. Щербакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2345.
475. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, И. Д. Михайлов, Физика твердого тела, 13, 2679 (1971).

Институт химической физики АН СССР,
Москва