

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.971.2 : 542.952 : 655.652

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

*Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Терентьев А. Б.*

Обобщены результаты исследований, проведенных за последнее десятилетие в ИНЭОС АН СССР в области гомолитической теломеризации. Показаны синтетические возможности, открываемые металлкарбонильным инициированием. Рассмотрены перспективы практического использования теломеризации.

Библиография — 173 ссылки.

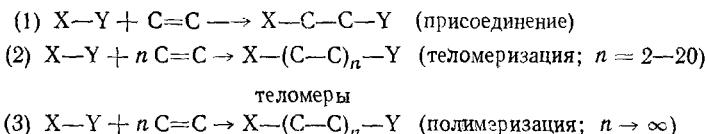
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	370
II. Общие вопросы теломеризации	371
III. Карбонилы металлов — инициаторы нового типа	374
IV. Ступенчатая теломеризация	379
V. Теломеризация, сопровождающаяся перегруппировкой радикалов	381
VI. Сотеломеризация двух мономеров с одним телогеном	389
VII. Перспективы практического использования теломеризации	391

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Под теломеризацией понимают радикальный цепной процесс, в котором молекула какого-либо предельного соединения — телогена — присоединяет несколько молекул олефина или другого непредельного соединения. Формально реакция может быть выражена уравнением (2) схемы 1; она закрывает «пробел» между присоединением и полимеризацией:

Схема 1



Эта сравнительно новая область стала развиваться в послевоенные годы. В настоящее время наиболее обширные и систематические исследования теломеризации ведутся в СССР, США, Японии, Италии, ФРГ и Франции.

Теломеризация — типовая реакция органической химии; она позволяет в сходных условиях синтезировать гомологические ряды полифункциональных соединений различных классов, подбирая соответствующие пары телоген — мономер. Работы советских ученых, и, в частности, коллектива ИНЭОС АН СССР, во многом обогатили теорию и практику теломеризации, превратив ее из реакции чисто лабораторного плана в технологически удобный процесс [1—3].

Теломеризаций посвящены две монографии [1, 4] и ряд обзоров, из которых укажем лишь опубликованные в последние годы [5—12]. Понятие о теломеризации вошло в энциклопедии [13] и в учебники органической химии [14]. Темп развития исследований в этой области столь велик, что к настоящему времени назрела необходимость создания новых обзоров и монографий.

За последние годы широко развивались новые важные направления теломеризации, весьма расширившие область ее применения в органическом синтезе, в исследовании общих вопросов радикальной химии, в практике. Сюда относится открытие принципиально новых инициаторов и инициирующих систем, что позволило вовлечь в теломеризацию многие новые типы телогенов и мономеров, новые их сочетания, считавшиеся ранее неэффективными в этом процессе. Широко исследованы примеры теломеризации, сопровождающейся перегруппировкой растущих радикалов. Развиты работы в области ступенчатой теломеризации и сополимеризации двух мономеров с одним телогеном. Найдены области практики, в которых теломеризация решает важные задачи. Разработаны новые способы выделения теломеров и схемы доказательства их строения методами физико-органической химии. В данном обзоре рассмотрены важнейшие успехи, достигнутые в области теломеризации за последнее десятилетие.

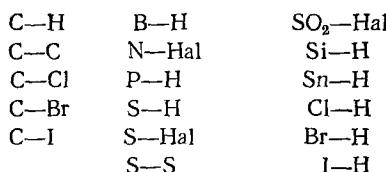
## II. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

**Мономеры.** В принципе, любое непредельное соединение, способное полимеризоваться радикальным путем, может быть использовано в свободнорадикальной теломеризации; наиболее подробно изучены и часто применяются этилен, алкены-1, винилхлорид, винилиденхлорид, перфторэтилен, хлорперфторэтилены, аллиловые и акриловые соединения, диеновые углеводороды и их производные.

**Телогены.** В качестве телогенов используются вещества, которые содержат связи, легко разрывающиеся по гомолитическому типу.



Ниже представлены типы таких связей, разрывом которых осуществляется теломеризация:



**Механизм реакции.** Общепринятый механизм теломеризации, инициируемой радикалобразующими веществами, представлен схемой 2.

Схема 2

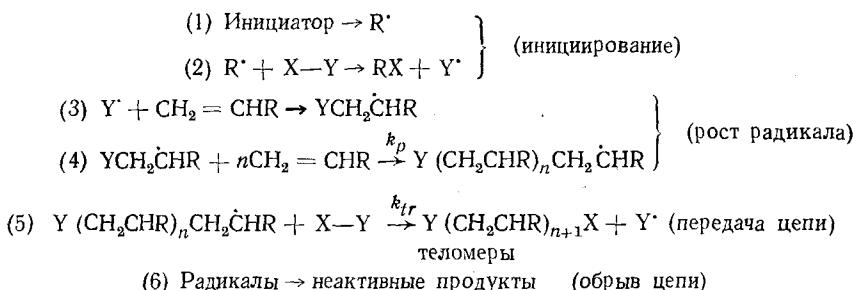
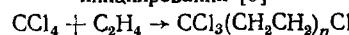


ТАБЛИЦА 1

Теломеризация этилена четыреххлористым углеродом при разных способах

иницирования [5]\*



Инициатор	Состав смеси теломеров, мол. %					$C_n$			
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
Азо-бис-изобутиронитрил	3,1	36,2	30,9	17,2	12,5	0,15	2,8	4,9	5,5
Fe(CO) <sub>5</sub>	5,1	47,3	29,0	12,7	5,9	0,20	3,6	5,7	7,9
Fe(CO) <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> OH	66,7	23,7	7,8	1,8	0	6,0	7,7	13,3	—

\* Температура 100°, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>0</sub>/[CCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 4.

Здесь  $k_p$  и  $k_{tr}$  — константы скорости роста и передачи цепи соответственно;  $n = 1, 2, 3 \dots$ .

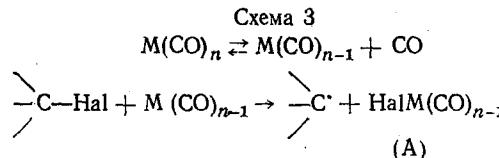
В большинстве своем реакции теломеризации, инициируемые перекисями, азосоединениями, светом, протекают в соответствии с этой схемой, в которой передача цепи идет непосредственно на телоген (стадия (5) схемы 2). К настоящему времени, однако, накопилось много примеров теломеризаций, когда схема 2 не реализуется. Важное значение схемы 2 состоит в том, что во многих случаях гладко идущей теломеризации, проведенной в строго контролируемых условиях, можно, зная распределение теломеров по числу мономерных звеньев, сравнительно просто оценить относительную кинетику промежуточных стадий, например, определить по уравнению Майо [15] частные константы передачи цепи  $C_n$ :

$$C_n = k_{tr}/k_p = Q \cdot \left( T_n / \sum_{n+1}^{\infty} T_i \right)$$

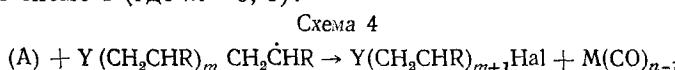
где  $Q$  — мольное отношение мономера к телогену,  $T_n$  — мольный выход теломера, имеющего  $n$  мономерных звеньев. Особенность частных констант  $C_n$ , в отличие от общих констант передачи цепи  $C_{\infty}$ , определяемых из данных радикальной полимеризации, состоит в том, что они отражают влияние фрагмента Y телогена на радикальный центр в теломер-радикалах Y(CH<sub>2</sub>CHR)<sub>n</sub>. Для многих процессов теломеризации константы  $C_n$  увеличиваются с ростом  $n$  от 1 до 4—5 (см. табл. 1), и лишь затем принимают постоянные значения. Частные константы передачи цепи  $C_n$  позволяют оценить реакционную способность промежуточных радикалов, телогенов и мономеров.

**Иницирование.** Независимость величины  $C_n$  от природы радикалобразующего соединения и, в некоторых пределах, от его концентрации (при одной и той же температуре) указывает на то, что инициатор не участвует в стадиях роста и передачи цепи. Иницирование теломеризации такими радикалобразующими веществами как перекиси ацилов и алкилов, азосоединения и подобными им соединениями ограничено довольно узкими рамками, так как реакция идет только с телогенами, содержащими легко гомолитически разрываемую связь Э—Э'. Например, перекиси и азо-бис-изобутиронитрил успешно инициируют теломеризацию олефинов с CCl<sub>4</sub>, но не способны инициировать аналогичные реакции по связи C—Cl с соединениями типа RCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub> [9]. С другой стороны, выявлено большое влияние полярных эффектов на ход теломеризации. При одноименном полярном эффекте телогена и мономера даже весьма реакционноспособные соединения не реагируют по схеме теломеризации при указанном способе иницирования. Так, акриловые мономеры при иницировании перекисями, азосоединениями или УФ-светом не теломеризуются эфирами  $\alpha$ -бромзамещенных кислот, хлороформом, четыреххлористым углеродом [10]; вместо теломеризации мономер полимеризуется. Тем не менее, эти способы иницирования в полной мере сохраняют свое значение для теломеризации, в особенности с разрывом связи C—H.

Новым важным направлением является использование карбонилов металлов для инициирования теломеризации. Впервые применение карбонилов для этой цели осуществлено в лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР в 1959—61 гг. [13]. Как будет показано ниже, при использовании галогенсодержащих телогенов инициирование теломеризации одноядерными карбонилами металлов может быть описано схемой 3.



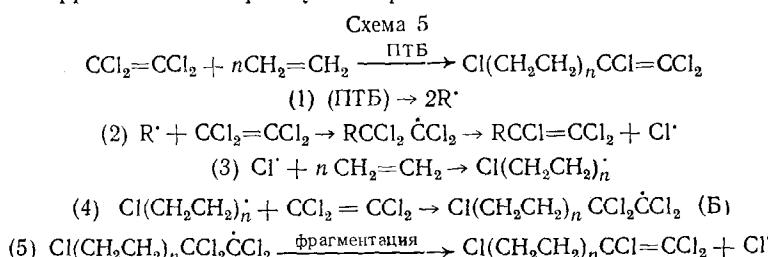
Далее реакция либо идет по стадиям (3) — (6) схемы 2 ( $\text{Y} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ), либо, в отличие от инициирования теломеризации радикалобразующими веществами, промежуточно образующийся карбонилгалогенид металла (A) участвует в стадии передачи цепи, передавая галоген на растущий радикал по схеме 4 (где  $m=0, 1$ ).



Возникающая на этой стадии металлсодержащая частица  $\text{M}(\text{CO})_{n-1}$  участвует в передаче кинетической цепи, отрывая галоген от телогена, как показано в схеме 3.

Это очень гибкий способ инициирования, так как варьированием природы карбонила металла удается осуществить весьма трудно идущие реакции. В настоящее время найдено, что еще более активными инициаторами теломеризации являются комплексы карбонилов металлов с различными лигандами  $\text{M}(\text{CO})_{n-1}\text{L}$ , равно как и сочетание взятых порознь карбонила металла и лиганда  $\text{M}(\text{CO})_n + \text{L}$ . В дальнейшем в работах как лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР, так и зарубежных исследователей был применен широкий круг инициирующих систем, которые включали разные соединения переходных элементов — карбонилы, галогениды, хелаты, π-комплексы, в сочетании с различными активирующими добавками (инициаторами) — спиртами, аминами, хлоргидратами аминов, нитрилами, сложными эфирами карбоновых кислот, эфирами фосфористой кислоты, диметилформамидом и др. [13].

*Передача цепи.* К настоящему времени выявлено многообразие форм передачи цепи в теломеризации. Кроме реакций с передачей цепи растущими радикалами на телоген (стадия (5) схемы 2), найдены реакции, в которых передача цепи идет через фрагментацию растущего радикала (схема 5), через окисление растущего радикала (схема 6), через передачу галогена от галогенкарбонилов металлов (схема 4). Так, например, для теломеризации этилена тетрахлорэтиленом (инициатор — перекись трет-бутила (ПТБ)) мы предположили [16] передачу цепи посредством фрагментации растущего радикала по схеме 5.

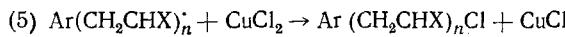
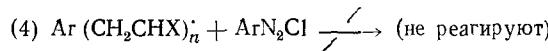
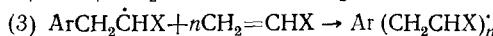
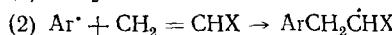
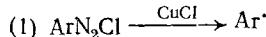
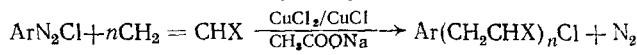


Нет никакого сомнения, что передача цепи радикалом (Б) на телоген не имеет места как вследствие малой реакционной способности и значительной стабильности этого радикала, так и из-за малой вероятности отрыва

атома хлора от тетрахлорэтилена. Радикалы (Б) претерпевают фрагментацию с образованием конечных продуктов и отщеплением атома хлора, ведущего цепь. Эта теломеризация сопровождается образованием ряда побочных продуктов; в частности, имеет место интенсивное хлорирование с выделением хлористого водорода, что также согласуется с предположением о промежуточном образовании атомарного хлора.

В работах [17—21] найден новый тип теломеризации, в которой безусловно отсутствует обычная передача цепи на телоген; было показано, что в условиях реакции Meerweina, вопреки литературным данным, удается осуществить теломеризацию этилена, акрилонитрила, винилиденхлорида хлоридами арилдиазониев (схема 6).

Схема 6



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{H}, \text{CN}, \text{COOCH}_3; n = 1, 2$

Все стадии этой реакции, кроме стадии (3), были предложены ранее. Нам удалось получить теломеры и этим доказать, что стадия (3) может иметь место [21]. В данном случае безусловно исключается прямая передача цепи по стадии (4); растущий радикал стабилизируется в окислительно-восстановительной реакции с  $\text{CuCl}_2$  по стадии (5).

Выше перечислены некоторые примеры, в которых теломеризация не подчиняется обычной схеме с передачей цепи на телоген. Однако наиболее изученными, в том числе и методами кинетики, являются реакции обычного типа (схема 2).

*Обрыв цепи* является наименее изученной стадией в схемах механизма теломеризации. Часто предполагают, что обрыв цепи происходит в результате димеризации или диспропорционирования радикалов. Однако проверка на примерах теломеризации циклогексена, *n*-гептена и пропена трифториодметаном [22] и  $\text{CCl}_4$  [23] не подтвердила это предположение. В случае  $\text{CCl}_4$  [23] не обнаружено образования гексахлорэтана, но были найдены гидриды промежуточных радикалов, полученных в результате «аллильного обрыва». В последние годы обнаружены случаи (например, теломеризация изобутилена алифатическими кислотами [24]), где процессы рекомбинации и кросс-рекомбинации радикалов играют существенную роль, и выход соответствующих соединений соизмерим с выходом теломеров.

Таким образом, в настоящее время методом теломеризации можно осуществить разнообразные реакции с различными типами механизмов инициирования, передачи и обрыва цепи, в зависимости от строения телогена и мономера, а также от природы инициирующей системы. Это весьма расширило возможности использования теломеризации в синтетических целях.

### III. КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ — ИНИЦИATORЫ НОВОГО ТИПА

Интересные аспекты открылись в теломеризации с использованием инициаторов нового типа — соединений металлов переменной валентности и карбонилов металлов VI—VIII групп. Фрейдлина и Белявский в 1959 г. показали [25, 26], что карбонилы Fe, Cr, Mo и W эффективно инициируют гомолитическую теломеризацию этилена с  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_3\text{COOR}$ . С тех пор инициирующие системы на основе карбонилов переходных металлов широко исследуются в цепных гомолитических реакциях как теломеризации [9, 10, 12, 27], так и полимеризации [28, 29]. Накопленный материал позволяет говорить в данном случае о новой вет-

ви гомогенного катализа — металлокарбонильном инициировании цепных гомолитических реакций. Параллельно шло изучение применения в теломеризации редокс-инициаторов (по характеру инициирующего действия во многом сходных с карбонилами металлов), главным образом галогенидов и комплексных цианидов железа и меди [30—32], а также хлорсодержащих комплексов железа типа  $[L_4Fe^{III}-Cl_2]$ ,  $[Fe^{II}-Cl_4]$ , где  $L$  = ДМФА, ДМСО, и  $[(CH_3CN)_6Fe^{II}][Fe^{III}Cl_4]$  [33]. Обе эти большие группы металлсодержащих инициаторов объединяются [12] в широкое понятие координационных инициаторов, применение которых существенно раздвигает синтетические горизонты теломеризации, а именно: 1) дает возможность регулировать состав теломерной смеси, направляя теломеризацию в сторону образования низших теломеров, вплоть до 70—80%-ного выхода аддукта от суммы теломеров; 2) селективно направляет теломеризацию по связи  $C-Hal$  при наличии в телогене реакционно-способных связей  $C-H$  и  $C-Hal$ ; 3) позволяет ввести в теломеризацию телогены с трихлорметильной группой, инертной в условиях перекисного инициирования; 4) делает возможной теломеризацию легко полимеризующихся мономеров, таких как акриловые соединения, стирол, винилхлорид; 5) открывает простой путь синтеза разветвленных теломеров по схеме ступенчатой теломеризации (см. гл. IV). 6) повышает селективность фотоинициирования, направляя реакцию на разрыв связи  $C-Hal$ .

Карбонилы металлов являются наиболее перспективными инициаторами. Значительно различаясь (в зависимости от металла) по активности на стадии инициирования и по способности участвовать в стадии передачи цепи, карбонилы металлов при соответствующем их выборе позволяют осуществить любую из перечисленных выше синтетических возможностей теломеризации или получить комбинированный результат.

По характеру взаимодействия с телогеном, мономером, соинициатором и, наконец, с растущим радикалом эффективные в теломеризации карбонилы металлов можно распределить по трем группам.

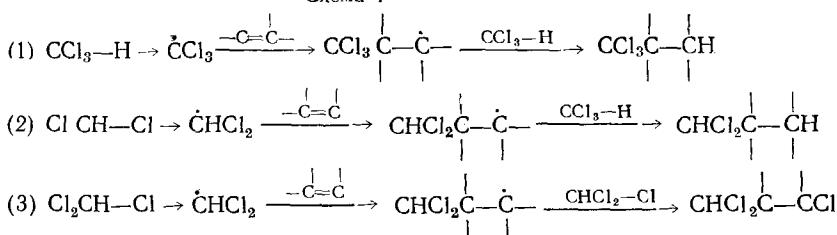
В первую входят карбонилы, способные отрывать атом галогена от телогена на стадии инициирования и передавать этот атом растущему теломерному радикалу, регенерируя при этом частицу, отрывающую галоген. Другими словами, эти карбонилы способны участвовать в стадии передачи цепи, не прерывая кинетическую цепь. К этой группе относится  $Fe(CO)_5$  и его производные с лигандами ( $L$ ) в координационной сфере железа  $L_nFe(CO)_{5-n}$ .

Вторую группу составляют карбонилы, способные отрывать атом галогена от телогена на стадии инициирования, но не способные передавать его растущему теломерному радикалу. Сюда относятся гексакарбонилы хрома, молибдена, вольфрама.

Третью группу образуют биядерные карбонилы со связью металл — металл, для инициирующей способности которых определяющее значение имеют условия гомолитического разрыва связи металл — металл; их взаимоотношения с компонентами реакционной среды чаще всего проявляются весьма сложно. В эту группу входят  $Re_2(CO)_{10}$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $[Cp_2Fe(CO)_2]_2$ , а также, по-видимому,  $[CpW(CO)_3]_2$  и  $[CpMo(CO)_3]_2$ , способные образовывать металлцентрированные радикалы [34].

Пробной реакцией для классификации карбонилов может служить присоединение хлороформа к алканам-1 [35—38]. Хлороформ способен реагировать с разрывом и  $C-Cl$ - и  $C-H$ -связей в разной последовательности, в зависимости от характера инициирования (схема 7).

Схема 7



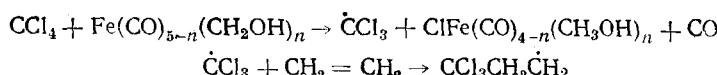
Уравнением (1) представлен перекисный тип инициирования: разрыв C—H-связи происходит на стадиях инициирования и передачи цепи; инициатор не вмешивается в стадию передачи цепи. Уравнением (2) представлен смешанный тип инициирования: карбонил участвует в инициировании, но не участвует в передаче цепи; инициирование протекает по связи C—Cl, передача цепи — по C—H-связи. Уравнением (3) представлено металлокарбонильное инициирование, карбонил участвует в стадиях инициирования и передачи цепи; инициирование и передача цепи происходят с разрывом C—Cl-связи.

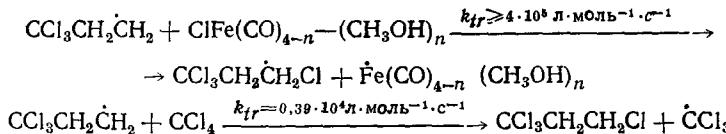
В случае пентакарбонила железа, который может в зависимости от условий реагировать по типам (2), (3) схемы 7 прямо или по типу (1) косвенно (образуя радикал R<sup>·</sup>, способный оторвать атом H от хлорформа), в каждой конкретной реакции необходимо учитывать склонность Fe(CO)<sub>5</sub> к образованию комплексов с мономером [39] и соинициатором [40—42]. В случае малополярного мономера, который обладает малой способностью к комплексообразованию с карбонилом железа (например, этилен), при использовании Fe(CO)<sub>5</sub> в небольших количествах (<5 мол. %) без соинициатора, участия карбонила на стадии передачи цепи не отмечается, и распределение теломергомологов при теломеризации CCl<sub>4</sub> или CHCl<sub>3</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> не отличается от их распределения при перекисном инициировании [26, 27].

Для мономеров, образующих сравнительно устойчивые комплексы с Fe(CO)<sub>5</sub> (пропилена и, особенно, винилхлорида) на примере теломеризации с CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> показано [39, 40], что при малой концентрации Fe(CO)<sub>5</sub> и большой длине кинетической цепи в реакции заметно только инициирующее действие карбонила, т. е. его способность генерировать радикалы CCl<sub>3</sub><sup>·</sup>, и константы передачи цепи не отличаются от констант при перекисном инициировании. При повышении концентрации Fe(CO)<sub>5</sub> содержание аддукта в смеси теломеров ощутимо увеличивается, и C<sub>1</sub> имеет существенно большую величину, чем при перекисном инициировании, т. е. становится заметным участие инициатора в стадии передачи цепи (осуществляется перенос атома галогена от телогена на растущий радикал через железокарбонильный интермедиат, см. табл. 1). Было найдено [39], что при инициировании Fe(CO)<sub>5</sub> активность олефинов в теломеризации с CCl<sub>4</sub> симбатна термостабильности комплексов (C=C)Fe(CO)<sub>4</sub> (C=C — мономер). По-видимому, существует максимальная концентрация Fe(CO)<sub>5</sub>, выше которой уже не заметен рост C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> [43] и, более того, проявляются самонигибирующие свойства карбонила [27]. Соответственно, содержание аддукта в смеси теломеров проходит через максимум как с изменением концентрации Fe(CO)<sub>5</sub>, так и с

Резко изменяется характер инициирования теломеризации пентакарбонилом железа в присутствии нуклеофильного соинициатора — спирта, третичного амина, ДМФА, ДМСО, гексаметапола, N,N-дихлорамида [27]. В смеси теломеров преобладают первые два члена ряда. Константа передачи цепи C<sub>1</sub> сильно увеличивается (см. табл. 1). Это объясняется тем, что в присутствии нуклеофильного соинициатора, входящего в координационную сферу железа (что показано методом ЭПР [46, 47]), железосодержащая частица (Fe)<sup>n</sup>Cl<sub>n</sub> образовавшаяся в результате отрыва атома хлора от хлорсодержащего телогена (CCl<sub>4</sub>), передает атом Cl на растущий радикал с гораздо большей скоростью, чем это происходит при непосредственном взаимодействии растущего радикала с телогеном.

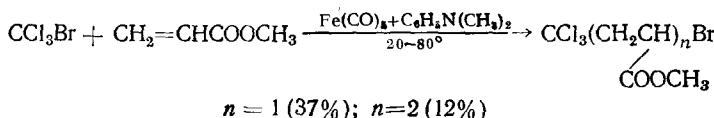
Константа скорости передачи цепи через Fe(CO)<sub>4</sub>Cl для аддукт-радикала при теломеризации CCl<sub>4</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> при использовании CH<sub>3</sub>OH в качестве соинициатора оказалась в 100 раз выше, чем при перекисном инициировании, т. е. при непосредственном взаимодействии растущего радикала с телогеном [48, 49]:





Нуклеофильные соинициаторы действуют двояким образом. С одной стороны, они увеличивают общую скорость реакции, причем константа скорости возрастает симбатно росту их диэлектрической постоянной; с другой стороны они влияют на величину  $C_1$ , т. е. облегчают участие инициатора в стадии переноса галогена от телогена на растущий радикал, и располагаются в ряд, соответствующий росту их донорной силы [45].

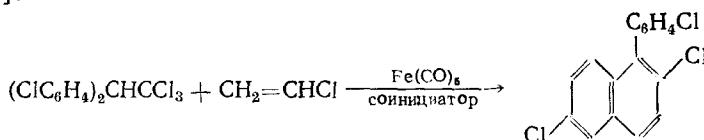
Большинство систем на основе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  эффективно инициируют теломеризацию хлорсодержащими телогенами при температуре выше  $100^\circ$  [12]. Существуют, однако, соинициаторы, существенно понижающие температуру инициирования. Так, в присутствии  $\text{N},\text{N}$ -дихлорсульфамидов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}_2$  пентакарбонил железа эффективно инициирует реакцию  $\text{CCl}_4$  с алкенами-1 уже при  $50^\circ$ , а при  $25^\circ$  реакция проходит на 1—2% за 6 ч [50]. В некоторых случаях при достаточно легком разрыве связи  $\text{C}-\text{Hal}$ , как например в случае  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , реакция с акриловыми мономерами в присутствии обычной системы  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}$  начинается уже при комнатной температуре и проходит экзотермично [51]:



Возможно, в этом случае имеет место активирование карбонила телогеном, входящим при этом в координационную сферу железа.

Применение инициирующих систем вида  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{соинициатор}$  позволило ввести в теломеризацию соединения с группировкой  $\text{CCl}_3$  [9, 12, 52] и бензилхлорид (по связи  $\text{C}-\text{Cl}$ ) [55]. Эти системы эффективны в инициировании теломеризации с участием соединений с группой  $\text{CCl}_2$ , активированной электроноакцепторными заместителями [53, 54] и соединений с  $\text{CBr}_3$ - и  $\text{CBr}_2$ -группами [10, 56—58].

С использованием инициирующих систем на основе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  удается теломеризовать полихлор- и полибромпроизводными такие полимеризующиеся мономеры, как акриловые соединения [10, 53, 59, 60], винилхлорид [43, 55, 57, 61], винилиденхлорид [62], 1,3-диены [63, 64]. Известное свойство  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  способствовать дегалогенированию и дегидрогалогенированию было использовано в теломеризации для перехода от линейноцепных к циклическим и ароматическим соединениям. Таковы, например, реакции лактонизации в теломеризации непредельных соединений эфирами  $\alpha$ -галогензамещенных кислот [10], образование хлорированных в ядро фенилнафталинов при теломеризации ДДТ с винилхлоридом [65]:



Замещенные 2,2,6-трихлор-1-(хлорфенил)тетрагидрофталины образуются при теломеризации этилена, метилакрилата, стирола с ДДТ [66—68]. Таким образом, инициаторы на основе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  открывают широкие возможности в теломеризации (см. далее табл. 6).

Представители второй группы карбонилов — гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама — образуют инициирующий металлокомплексированный радикал ( $\dot{\text{M}}(\text{CO})_5$  или  $\text{L}_n\dot{\text{M}}(\text{CO})_{5-n}$ ); последний отрывая атом гало-

ТАБЛИЦА 2

Частные константы передачи цепи  $C_n$  для теломеризации пропилена четыреххлористым углеродом при различных способах инициирования (при 120°) [69—72]

Инициатор	$C_1$	$C_2$
Перекиси *	2,65	33,0
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2,63	34,9
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	2,03	39,2
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	1,79	26,4
$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{ГМФА}$	1,51	26,7
$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{ДМФА}$	1,60	28,2
$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{CH}_3\text{CN}$	1,59	22,3
$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{CH}_3\text{OH}$	1,51	23,2
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{ДМФА}$	1,95	27,2

\* Значения получены путем интерполяции данных для 95°, 105° и 145° [73].

гена от телогена на стадии инициирования, дает частицу (например,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ), которая в дальнейшем развитии теломеризации не участвует. Частные константы передачи цепи  $C_n$  для реакций  $\text{CCl}_4$  с этиленом и пропиленом практически не изменяются при переходе от перекисного инициирования к инициированию карбонилами  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  или  $\text{W}(\text{CO})_6$  [69—72] (табл. 2). Образование  $\text{CCl}_3$ -радикалов при фотохимическом взаимодействии гексакарбонилов Cr, Mo, W с полихлоралканами показано методом ЭПР с применением спиновых ловушек [74]. Факт образования радикалов  $\text{ClCr}(\text{CO})_5$  путем отрыва хлора от  $\text{CCl}_4$  под действием  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  также надежно установлен методом ЭПР [75, 76]. Соинициаторы, обычно облегчающие участие карбонилсодержащей частицы в стадии передачи цепи, в данном случае (когда такое участие отсутствует), естественно, не оказывают влияния на распределение теломеров в смеси [71]. Константы передачи цепи  $C_n$  в этих случаях близки к «перекисным» (см. табл. 2).

Использование соинициаторов в сочетании с  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  не влияет заметно на выход аддуктов и теломеров в реакциях  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  с олефинами [71, 77], хотя скорость инициирования в присутствии соинициатора увеличивается (при малых степенях превращения телогена) [70—72]. Внедрение активного лиганда типа  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в лигандную сферу карбонила может существенно повысить инициирующую активность карбонила, как это наблюдали в случае  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  [70]. Внедрение гексаметапола (ГМФА) в координационную сферу Cr с вытеснением CO и образованием комплекса  $\text{ClCr}(\text{CO})_5 \cdot (\text{ГМФА})$  в присутствии  $\text{CCl}_4$  наблюдалось методом ЭПР [76]. По-видимому, карбонилы этого типа наиболее эффективны в инициировании таких реакций теломеризации, которые отличаются большой длиной кинетической цепи, поскольку эти карбонилы не регенерируют инициирующих частиц в ходе теломеризации.

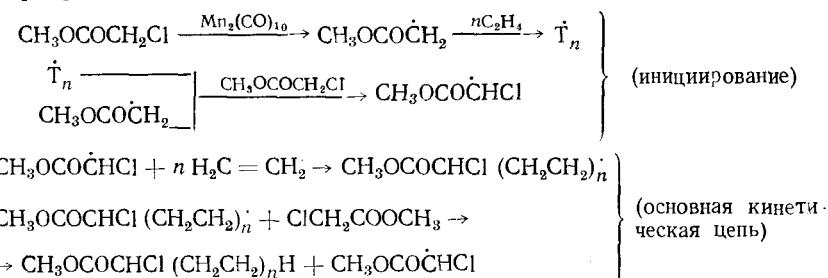
Из представителей биядерных карбонилов наиболее подробно исследован в теломеризации  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  [38, 59, 78—82]. Стадией, предшествующей инициированию (и, возможно, определяющей скорость реакции в целом [27, 34]), является здесь диссоциация карбонила по связи металл — металл, происходящая либо термически (120—130°), либо под действием УФ-света. Образовавшиеся металлцентрированные радикалы  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  способны отрывать атом хлора от телогена и инициировать теломеризацию. Образование  $\text{CCl}_3$  из  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$  из  $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{H}$  под действием  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  показано методом ЭПР [74]. Радикалы  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  при этом не удается фиксировать на спиновой ловушке, что указывает на их высокую активность в отрыве хлора от телогена [74]. Частные константы передачи цепи для теломеризации этилена и пропилена с  $\text{CCl}_4$ , инициированной  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , близки по величине к константам передачи для тех же реакций, инициированных перекисями [82].

(табл. 2). Относительная константа изомеризации в реакции метилхлоракетата с этиленом при инициировании  $Mn_2(CO)_{10}$  практически такая же, как и в условиях перекисного инициирования [38]. Главным процессом стабилизации растущих аддукт- и теломер-радикалов является отрыв ими водорода от компонентов среды (путь (2), схема 2).

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что  $Mn_2(CO)_{10}$  не участвует в стадии переноса галогена от телогена к растущему радикалу [38, 59, 80—82]. Карбонил  $Mn_2(CO)_{10}$  не инициирует присоединения  $CH_3OCOCH_2R$  к гексену-1 (хорошо идущее с перекисями) [81], откуда следует, что  $Mn(CO)_5$  не участвует в переносе водорода от субстрата к растущему радикалу, сопровождающемуся разрывом связи  $C—H$ . (Это не относится к процессам, идущим с гомолизом других связей  $\text{Э—H}$ , например  $Si—H$ .) Найдено, что  $Mn_2(CO)_{10}$  достаточно легко инициирует реакции как с  $CCl_4$ , так и с  $RCCl_3$  [59, 79, 80], так что в его присутствии теломеры с  $CCl_3$ -группой способны к дальнейшим превращениям по типу ступенчатой теломеризации (см. гл. IV). Этим свойством  $Mn_2(CO)_{10}$  объясняются, по-видимому, максимумы на кривых зависимости выхода низших теломеров от времени [80].

Характерной особенностью  $Mn_2(CO)_{10}$  как инициатора является то, что нуклеофилы не только не активируют его, но в ряде случаев снижают эффективность инициирования [79, 80]. Значительное влияние оказывают микропримеси соединений железа; поэтому проведение теломеризации, инициированной  $Mn_2(CO)_{10}$ , в металлических реакторах, т. е. в условиях, приближенных к заводским, может дать теломеризат с увеличенным содержанием низших теломеров, что отражается на определяемых величинах констант передачи цепи [36, 83].

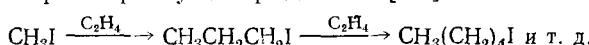
Следует отметить, что при теломеризации этилена метилхлорацетатом инициирование идет с отрывом атома хлора радикалами  $Mn(CO)_5$ ; однако суммарный продукт реакции представляет собой практически целиком смесь теломеров, образованных за счет разрыва связи  $C—H$  в телогене [38]:



С помощью  $Mn_2(CO)_{10}$  инициируется теломеризация этилена [38, 80—82] и пропилена [82] с  $CCl_4$ , этилена с  $CCl_3COOCH_3$  [38] и с  $ClCH_2COOCH_3$  [38, 81], 1,1,1,3-тетрахлорпропана с метилакрилатом [59].

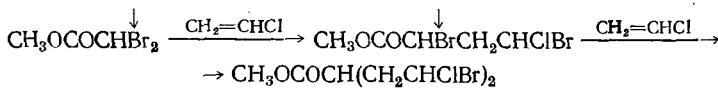
#### IV. СТУПЕНЧАТАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Теломер, обладающий реакционноспособной в теломеризации группировкой ( $CCl_3$ ,  $CBr_3$ ), может сыграть роль телогена, вступив во вторичную реакцию с мономером. Такой процесс получил название ступенчатой [12] или вторичной [4] теломеризации, в отличие от обычной цепной теломеризации. Продукты ступенчатой теломеризации могут иметь то же строение, что и теломеры обычной (цепной) теломеризации, если при вторичной реакции атакуется тот же атом углерода, который нес неспаренный электрон в растущем радикале [84]:

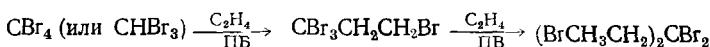


Синтетическая ценность этой реакции состоит в том, что любой теломер-гомолог можно получить из предыдущих членов ряда последовательными актами присоединения мономера.

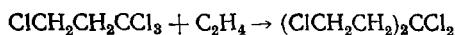
Строение продукта ступенчатой теломеризации может, однако, отличаться от строения теломеров, полученных обычной теломеризацией, в том случае, если в теломере имеется несколько реакционноспособных центров, и радикальная атака направлена не на атом углерода, несущий неспаренный электрон в растущем радикале [85]:



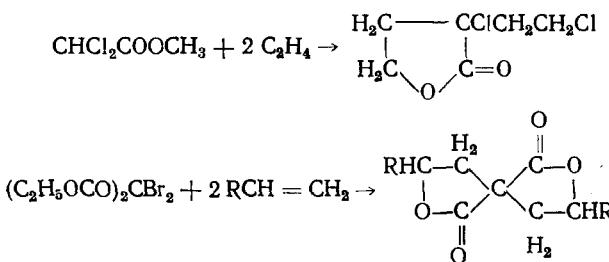
(стрелкой показано место атаки). Этот вариант ступенчатой теломеризации дает возможность синтезировать разветвленные теломеры<sup>1</sup>. Наибольшие синтетические возможности в этом варианте открывает применение координационных инициаторов (в том числе карбонилов металлов), которые селективно инициируют реакцию по наиболее реакционноспособной связи С—Hal в телогене [12]. Ступенчатая теломеризация не исключена, однако, и при перекисном инициировании (ПБ — перекись бензоила) [56, 86]:



В ступенчатую теломеризацию, инициированную системами  $\text{Fe}(\text{CO})_5 +$  + сополимер, вступают 1,1,1,3-тетрахлоралканы [9, 87, 88], например:



При использовании эфиров  $\alpha$ -галогензамещенных кислот в качестве телогенов ступенчатая теломеризация дает возможность получать  $\alpha$ -замещенные лактоны [89], в том числе *спиро*-дилактоны, трудно доступные иным путем [90]:



Таким образом, ступенчатая схема расширяет синтетические возможности теломеризаций.

## 1. Установление строения галогенсодержащих теломеров

Во всех случаях теломеризации с участием полигалогенсодержащих телогенов приходится решать вопросы, связанные с установлением строения теломеров, подчас совсем не простые, если учитывать возможность перегруппировок в растущих радикалах, диспропорционирования галогенов в хлорбромсодержащих аддуктах и теломерах [91] и вероятность ступенчатой теломеризации. Работами лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР [92—99] установлено, что метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  является надежным инструментом определения строения полифункциональным галогенсодержащих теломеров. Были детально исследованы области проявления сигналов различных полихлор- [92—95] и полибромсодержащих [95—97] группировок, выявлены характерные взаимодействия вицинальных и геминальных атомов галогена и разработана схема с использованием аддитивных инкрементов хлора и брома в хлорбромсодержащих фрагментах [98, 99], позволяющая рассчитывать в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги полигалогенсодержащих группировок.

<sup>1</sup> В данном случае обычные теломеры имеют строение  $\text{CH}_3\text{OCOCHBr}(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Br}$ .

## V. ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩАЯСЯ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ РАДИКАЛОВ

Особый интерес в реакциях теломеризации представляют кислородсодержащие телогены, реагирующие за счет разрыва C—H-связи. К ним относятся карбоильные кислоты, спирты, кетоны и их различные производные (табл. 3).

Эти телогены изучены в реакциях с широким кругом мономеров, что позволило выявить особенности протекания теломеризаций с их участием, связанные с перегруппировкой растущих радикалов. В результате в этой группе реакций растущий радикал одновременно участвует в трех конкурирующих процессах — роста, передачи цепи и изомеризации. Изучение закономерностей протекания таких реакций показало широкие возможности их использования для исследовательских и синтетических целей [11, 100, 101].

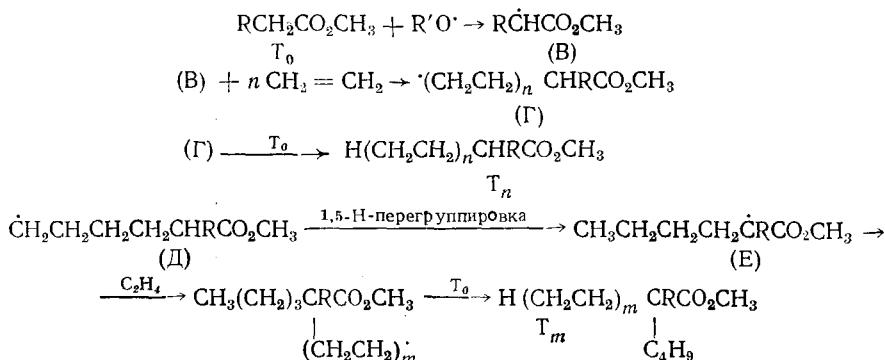
## 1. Условия реакции

Малая эффективность телогенов, реагирующих за счет разрыва связи С—Н, как переносчиков цепи реакции, определяет необходимость использования в качестве инициаторов главным образом перекисей алкилов или ацилов, дающих при распаде радикалы RO (перекись трет-бутила, дициклогексилпероксидикарбонат) в интервале температур 50—150°. Эти реакции характеризуются относительно низкими конверсиями телогена (1—10%) и образованием иногда значительного количества (15—60%) высших неидентифицируемых теломеров. Для снижения содержания последних теломеризацию необходимо проводить при сравнительно низких давлениях (25—50 атм). Для анализа смесей, получения теломеров в индивидуальном виде и доказательства их строения широко используются аналитическая и препартивная газожидкостная хроматография, спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С.

## 2. Теломеризация этилена

В 1964 г. впервые было показано, что теломеризация этилена уксусной кислотой (см. табл. 3, № 2) сопровождается перегруппировкой растущих радикалов с 1,5-миграцией атома водорода; это приводит к образованию двух рядов теломеров [102]. Впоследствии на широком круге реакций с этиленом удалось показать, что такая перегруппировка является достаточно общим явлением для реакций со сравнительно малоэффективными телогенами [103] (схема 8). Образующиеся на стадии инициирования радикалы (В), реагируя с этиленом, дают растущие радикалы (Г), которые, передав цепь на телоген, превращаются в теломеры неперегруппированного ряда  $T_n$ .

Схема 8



Радикалы с двумя мономерными звеньями ( $\Delta$ ) перегруппировываются в радикалы ( $\mathbf{E}$ ), из которых после роста и передачи цепи образуется второй ряд теломеров  $T'_m$ , имеющих разветвленную структуру.

## Теломеризация непредельных соединений карбоновыми кислотами, их производными, спиртами, кетонами, ацеталиями

№ п/п	Телоген	Идентифицированные теломеры *	<i>n, m</i>	$10^2 C_{n \geq 3}$	$C_i$ (тип миграции)	Ссылки
Мономер $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; $R=\text{C}_4\text{H}_9$						
1	$\text{HCO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{HCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	1-4	17	—	[111]
		$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})\text{CO}_2\text{CH}_3$	1-3	15	—	
2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CHRCO}_2\text{H}$	1-4	8	0,4 (1,6-H)	[102]
3	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	1-6	4	—	[104]
		$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CHRCO}_2\text{CH}_3$	1-3	—	—	
4	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CN}$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CHRCN}$	1-4	6	1,5 (1,5-H)	[109]
			1-2	4	—	
5	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CHClCO}_2\text{CH}_3$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CClRCO}_2\text{CH}_3$	1-4	20	—	[105]
6	$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1-4	120	0	[108]
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CR}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	1-5	15	—	[107]
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CR}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	1-4	12	—	[106]
9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CR}(\text{CH}_3)\text{CN}$	1-4	8	—	[103]
10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CR}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{CH}_3$	1-4	14	—	[103]
11	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CN}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CR}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CN}$	1-2	12	2,0 (1,5-H)	[132]
12	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CR}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	1-2	—	—	[133]
13	$\text{ClCOCOCl}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{COCl}$	1-3	700	(1,5-Cl)	[134]
14	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	1-2	—	—	[135]

15	NCCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CR(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH(CN)CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CR(CN)CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>k-1</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1-2 1-6 1-4 1-2	— — — —	(1,5-H) — 43 (1,5-H) —	[136]
16	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <i>k</i> =2,4)	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CR}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	1	—	(1,5-H)	[137]
17	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H CH <sub>3</sub> COCHR(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H	1-4 1-3	— —	— (1,5-H)	[138]
18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H To же CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H	1-3 1 3 1-3	— — — —	— (1,5-H) (1,9-H) —	[124, 126]
19		$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H} \\   \\ \text{O}- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H} \\   \\ \text{O}- \end{array}$	1-3 1-2	— —	— (1,5-H)	[139]
20	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	HCOOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CR(CH <sub>3</sub> )OH	1-3 1-4 1-3	— 4 7	— — 1,3 (1,5-H)	[140]
21	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> 'R)(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> H	1-3 1-2	9 —	2,4 (1,5-H)	[140]

Мономер  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ; R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

22	HCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HCO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHRCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-4 1 3	— — —	— — (1,6-H)	[141]
23	C <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> H(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> [CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1-3 1-2 4	— — —	— (1,3-H) (1,5-H)	[115]

No. n/n	Terioresin	Номера териогидроксиполиакриловой термоепоксиды*	$10^2 C_{n=3}$	$C_1$ (тако монотерпен)	Схема
24	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_n\text{CRICO}_2\text{CH}_3$	1-2	—	Мономер $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; $R=\text{C}_3\text{H}_7$
25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CICO}_2\text{CH}_3$	1-3	70	(1,3-Н)
26	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$[\text{H}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CRICO}_2\text{H}$	1-2	—	(1,3-Н)
27	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_n\text{CHICO}_2\text{CH}_3$	1-3	—	Мономер $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
28	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{H}$	1-3	1-2	(1,3-Н)
29	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CICO}_2\text{CH}_3$	1-2	—	Мономер $-(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$
30	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CICO}_2\text{CH}_3$	0-1	2	(1,5-Н)

31	$\text{CICH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	Мономер $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	[124]
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$		$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	[124]
32		Мономер $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	
	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCICO}_2\text{CH}_3$		$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	
33	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	Мономер $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} 1-3 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,5-\text{H}) \end{array}$	[149]
		$\begin{array}{c} \text{H}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_2)_2\text{CX}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ (\text{X}=\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3) \end{array}$	$\begin{array}{c} 1-3 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,5-\text{H}) \end{array}$	
34	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	Мономер $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} 1-3 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	[120]
		$\begin{array}{c} \text{H}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1-3 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	
35	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Мономер $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	[122]
		$\begin{array}{c} \text{H}[(\text{CH}_3)_3\text{SiCHCH}_2]_n\text{CH}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \\ [(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2]_{12}\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1-2 \\   \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\   \\ (1,3-\text{H}) \end{array}$	

\* Здесь R — алкильная группа, появляющаяся в  $\alpha$ -полисилоксигруппе в результате группировки реактиков и роста цепи по схеме 8.

Было показано [103], что в данной системе растущий радикал ( $\Gamma$ ) ( $n=1$ ) не перегруппировывается с 1,3-миграцией водорода. Можно было предположить, что теломеры разветвленной структуры  $T'_n$  получаются по механизму ступенчатой теломеризации из образующихся теломеров (см. гл. IV). Однако в процессе детального исследования был получен ряд доказательств того, что здесь имеет место именно перегруппировка радикалов [11]. Одним из наиболее убедительных доводов является высокая селективность процесса — образуется лишь один ряд разветвленных теломеров, содержащих в  $\alpha$ -положении именно бутильную группу. Было специально показано отсутствие сопоставимых количеств  $\alpha$ -этилзамещенных теломеров, которые должны были бы образоваться на счет вторичной реакции первого теломера  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHR}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  с этиленом [11].

Для относительной количественной оценки и сопоставления влияния различных факторов на ход теломеризации и степень перегруппировки был использован метод относительной кинетики, в рамках которого оценивали частные константы передачи цепи  $C_n = k_{tr}/k_p$  и относительную константу изомеризации  $C_i = k_i/k_p$  (табл. 3) [103]. В случае одного и того же мономера, при достаточном удалении радикального центра от функциональной группы и заместителя  $R$ , реакционная способность радикалов  $\cdot(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  не будет зависеть от природы  $R$ . При этом разница в величинах  $C_n$  при ( $n \geq 3$ ) для реакций с участием различных телогенов  $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  будет определяться лишь различием в эффективности телогенов как переносчиков цепи реакции (табл. 3). Таким образом, величина  $C_{n \geq 3}$  может служить относительной мерой эффективности данного телогена на стадии передачи цепи. Как видно из данных табл. 3, изученные в теломеризации с этиленом телогены, которые реагируют по связи  $\text{C}-\text{H}$ , характеризуются весьма малыми значениями  $C_{n \geq 3}$  (от 0,04 до 0,20), и лишь метилбромацетат (см. табл. 3, № 6), реагирующий за счет разрыва связи  $\text{C}-\text{Br}$ , можно отнести к весьма эффективным телогенам.

Значительно больше отличаются соответствующие радикалы по степени перегруппировки  $C_i$ . Для высокоеффективного в теломеризации метилбромацетата получено значение  $C_i = 0$ . Сравнение данных для случаев метилацетата и метилбромацетата (табл. 3, № 3 и № 6 соответственно), где растущие радикалы одинаковы, показывает, что менее эффективному метилацетату соответствует большее значение  $C_i$ . Таким образом, сравнительно малая эффективность телогена в реакции передачи цепи является существенным условием для появления перегруппировок радикалов.

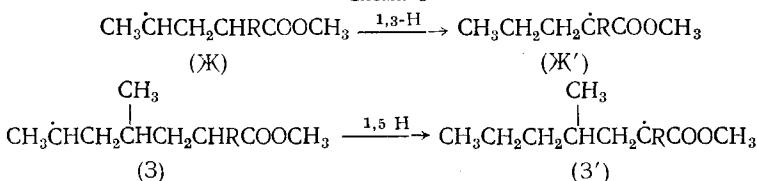
Однако это является необходимым, но не достаточным условием. Так, значения  $C_{n \geq 3}$  для метилхлорацетата (№ 5) и метилпропионата (№ 8) больше, чем для метилацетата (№ 3), и степень перегруппировки здесь также выше (см. табл. 3). В данном случае существенную роль играет разница в стабильности исходного и перегруппированного радикалов, причем, естественно, она существенно выше при наличии заместителя  $R=\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ , отличного от водорода, у радикального центра перегруппированного радикала ( $E$ ) (схема 8). При этом полярная природа заместителя  $R$  не играет принципиальной роли: как в случае электронодонорного ( $\text{CH}_3$ ), так и в случае электроноакцепторного ( $\text{Cl}$ ) заместителя степень перегруппировки выше, чем для  $R=\text{H}$ .

С другой стороны, увеличение длины цепи заместителя в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе (см. табл. 3, № 10) приводит к снижению степени перегруппировки, что можно объяснить возникновением пространственных затруднений на стадии внутримолекулярной передачи цепи. В то же время природа инициирующей системы (перекиси, комплексные инициаторы на основе  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) практически не влияет на ход перегруппировки с миграцией водорода в процессе теломеризации [36, 62, 82].

### 3. Теломеризация пропилена

Переход от этилена к пропилену открыл новые перспективы в исследовании теломеризации (схема 9). При изучении теломеризации пропилена карбоновыми кислотами и их производными было показано [11], что наряду с 1,5-миграцией водорода в радикале (3) имеет место и идущая в высокой степени 1,3-миграция водорода в радикале (Ж), содержащем одно мономерное звено. В результате резко увеличивается содержание теломеров с двумя заместителями в  $\alpha$ -положении, среди высших теломеров практически отсутствуют соединения неперегруппированного ряда [112—114] (см. табл. 3, № 23, 24, 26).

Схема 9



Сопоставление данных для реакции пропилена с различными телогенами типа  $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  ( $\text{R}=\text{H, Cl, CH}_3$ ) [115, 112, 113] показывает, что в этой серии наименьшая относительная степень перегруппировки соответствует метилацетату ( $\text{R}=\text{H}$ ), где разница в стабильности перегруппированного (3') и неперегруппированного (3) радикалов наименьшая (см. схему 9). На примере теломеризации пропилена метилхлорацетатом (табл. 3, № 24) было показано [114, 116], что снижение температуры реакции от 150° до 25° приводит к исчезновению теломеров, образование которых связано с 1,3-миграцией водорода, тогда как на более выгодную с точки зрения конформации переходного состояния 1,5-миграцию атома Н изменение температуры оказалось значительно меньшее влияние. Это еще один довод в пользу того, что мы имеем дело именно с миграцией водорода, поскольку в случае вторичной реакции теломеров  $\text{T}_n$  вида  $\text{H}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n\text{CHRCOOCH}_3$  с пропиленом нет оснований ожидать резко различной реакционной способности для  $\text{T}_1$  и  $\text{T}_2$ .

Появление в случае пропилена перегруппировки радикалов с 1,3-миграцией водорода, связано, на наш взгляд, с благоприятным сочетанием полярных факторов — нуклеофильный радикальный центр атакует на стадии внутримолекулярной передачи электрофильную часть радикала.

### 4. Другие мономеры

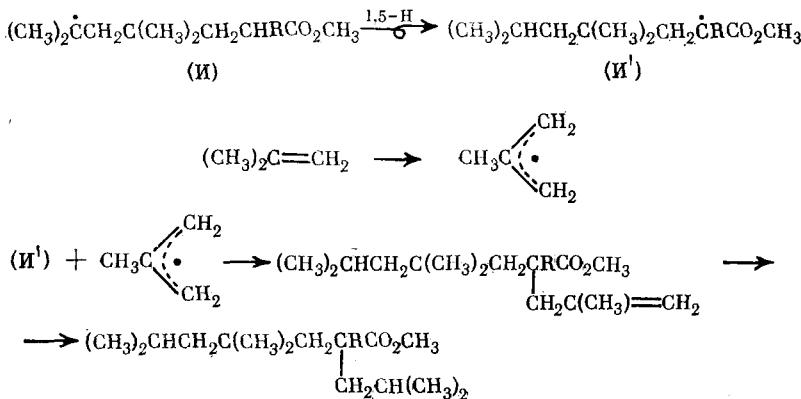
Существенная роль полярных характеристик растущего радикала для протекания перегруппировки нашла свое подтверждение при исследовании теломеризации винилхлорида (табл. 3, № 27, 28), где растущие радикалы имеют ярко выраженный электрофильный характер. В этом случае перегруппировка радикалов  $\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{CHClCH}_2)_n\text{CHRCOOCH}_3$ , где  $n=0,1$ , не идет [117, 118].

Влияние природы мономера на ход реакции проявилось и при сопоставлении результатов, полученных в реакциях метилпропионата с винилашетатом [119] и аллилацетатом [120] (табл. 3, № 33 и № 34). В первом случае имеет место лишь 1,5-миграция атома водорода, тогда как в реакции с  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}_2\text{CCH}_3$ , который можно рассматривать как замещенный аналог пропилена, идет 1,3-миграция водорода. Образование двух различных по структуре теломеров с двумя мономерными звеньями отмечено также в случае теломеризации гексена-1, [121] (табл. 3, № 31, 32) и trimетилвинилсилаана [122] (№ 35).

Ряд интересных особенностей отличает теломеризацию изобутилена [24, 123]. В этом случае 1,3-миграция водорода в радикале  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CHRCOOCH}_3$  не идет, хотя полярные факторы этому благоприятствуют (схема 10). По-видимому, отсутствие перегруппировки свя-

зано с наличием пространственных трудностей, которые особенно скаживаются на стадии образования энергетически невыгодного четырехчленного переходного состояния; в то же время 1,5-миграция водорода в радикале (И) идет в высокой степени.

Схема 10

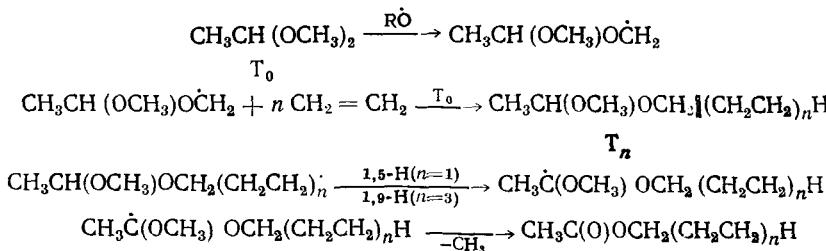


При этом поведение радикала (И') необычно. В силу особенностей строения он практически не участвует в реакциях роста и передачи цепи, а в основном рекомбинирует с изобутенильными радикалами, давая непредельное соединение. Гидрирование двойной связи позволяет легко получить затем насыщенный аналог.

### 5. Теломеризация олефинов ацеталиями

В процессе исследования теломеризации этилена [124] и пропилена [125] линейными ацеталиями было открыто новое сочетание перегруппировок с 1,5- и 1,9-миграцией атома водорода (табл. 3, № 18). Реакция развивается по С—Н-связи метоксильной группы с образованием длинноцепочечных ацеталей  $T_n$ . Промежуточные растущие радикалы (схема 11) с одним и с тремя мономерными звеньями перегруппированы, соответственно, с 1,5- и 1,9-миграцией водорода. В то же время радикал с двумя мономерными единицами не перегруппированывается с 1,7-миграцией водорода. Такая селективность является существенным доводом в пользу внутримолекулярного характера миграции водорода, поскольку во вторичных реакциях в равной степени могут участвовать все три теломера  $T_n$ , где  $n=1, 2$  и  $3$ . Отметим, что 1,9-миграция водорода соответствует по конформации переходного состояния двум 1,5-переходам, что, вероятно, и облегчает протекание этой перегруппировки [126].

Схема 11



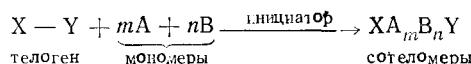
### 6. Использование ЯМР $^{13}\text{C}$ для изучения структуры теломеров

В описанных выше и аналогичных им процессах образуются весьма сложные соединения разветвленной структуры, относящиеся к различным классам — карбоновые кислоты, их эфиры, нитрилы, галогенпроизводные, замещенные циклические и линейные ацетали и их гетероаналоги и т. д. Для установления структуры таких соединений был широко и успешно использован метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  [121, 127—131]. На большом числе модельных соединений были выявлены характеристичные группиров-

ки и соответствующие им химические сдвиги сигналов, а также законо-мерности изменения химических сдвигов в зависимости от структуры со-седних звеньев. Так, например, сигналы  $^{13}\text{COO}$  и  $^{13}\text{CH}_3-\text{C}$  смещаются в слабое поле по мере увеличения числа заместителей у соседнего атома углерода; накопление заместителей у  $\beta$ -атома С ведет к смещению сигнала  $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$  в сильное поле. Для отнесения сигналов были широко использованы расчеты по аддитивной схеме с учетом поправок [128], а также предложенного нами уравнения регрессии с соответствующими коэффициентами, которое связывает химические сдвиги ключевых сигналов исследуемых соединений, в частности эфиров полиразветвленных кислот, с химическими сдвигами сигналов соответствующих атомов углерода в изоструктурных углеводородах [121, 129].

## VI. СОТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ДВУХ МОНОМЕРОВ С ОДНИМ ТЕЛОГЕНОМ

Сотеломеризация может означать реакции двух мономеров с одним телогеном, двух телогенов с одним мономером или двух мономеров с двумя телогенами [4, 12]. Исследование сотеломеризации начато лишь в последние годы и в основном касается вариантов реакций мономеров с одним телогеном. Трудности исследования сложной смеси гомо- и сотеломеров ограничивают развитие этой области. Из рассмотрения простейшей схемы сотеломеризации



видно, что для каждого значения суммы  $m+n$  можно ожидать образования  $2^{m+n}$  разных структур, если рост цепи радикалов осуществляется только по механизму «голова к хвосту». При  $m+n=1 \div 3$  может образоваться 14 соединений; при этом предполагается отсутствие асимметрических атомов в молекулах образующихся продуктов.

В связи с трудностями исследования сотеломеризации на первых порах использовалась лишь с целью получения смесей олигомеров с полезными свойствами — огнестойкостью, термостойкостью, высокой кроющей способностью, совместимостью с полимерами. В [4] приводятся многочисленные примеры получения олигомеров; для ряда из них указаны молекулярные массы, которые менялись в пределах от 400 до 10 000.

Большой научный интерес представляет изучение строения низших сотеломеров и определение соотношения их выходов и выходов гомотеломеров в зависимости от условий реакции и природы компонентов. Такое исследование позволяет изучить сравнительную реакционную способность мономеров и радикалов в конкурентных реакциях, установить порядок последовательного включения мономерных звеньев в цепь радикала, обнаружить влияние полярных свойств мономеров, телогенов и растущих радикалов на ход реакций. По-видимому, сотеломеризация может быть использована как модель для решения некоторых вопросов сополимеризации.

В лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР впервые на девяти примерах (табл. 4) изучена сотеломеризация различных пар мономеров с телогенами, реагирующими как по С—Cl-связи (табл. 4, № 1, 4, 6, 7, 8), так и по связи С—Н (№ 2, 3, 5) либо по связи S—Cl (№ 9), с идентификацией всех образующихся гомотеломеров и сотеломеров, содержащих от одного до трех звеньев мономеров в молекулах. В примерах № 1—3 оба мономера — олефины и характеризуются одноименным полярным эффектом; в остальных примерах каждые два мономера сильно отличаются по полярному эффекту.

Как видно из табл. 4, во всех случаях, кроме № 7 и № 9, реализовались оба возможных сотеломера, содержащих два мономерных звена; при этом с большим выходом получался сотеломер, образование которого благоприятствует полярный эффект на стадии передачи цепи, а также большая реакционная способность радикального центра в  $\text{T}_2$ . При одноименном полярном эффекте двух мономеров и слабоэлектрофильном

ТАБЛИЦА 4

## Сотеломеризация двух мономеров \* с одним телогеном

№ п/п	Мономер	Телоген	Инициатор	Идентифицированные сотеломеры $T_n$		Ссылки
				$n=2$	$n=3,4$	
1	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	$\text{CCl}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ПЭ}}, T_2^{\text{ЭП}}$	$T_3^{\text{ПЭЭ}}, T_3^{\text{ЭЭП}}, T_3^{\text{ПЭП}}$	[143]
2	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ПЭ}}, T_2^{\text{ЭП}}$	**	[144]
3	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ЭИ}}, T_2^{\text{ИЭ}}$	**	[145]
4	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CCl}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ВЭ}}, T_2^{\text{СВ}}$	$T_3^{\text{ВЭЭ}}, T_3^{\text{СВЭ}}$	[146, 147]
5	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CHCl}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ВП}}, T_2^{\text{ПВ}}$	$T_3^{\text{ВПВ}}, T_3^{\text{ПВП}}$	[148]
6	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CCl}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ВП}}, T_2^{\text{ПВ}}$	$T_3^{\text{ПВП}}, T_3^{\text{ППВ}}, T_3^{\text{ВВП}}, T_3^{\text{ВПВ}}$	[149, 150]
7	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}$	$T_2^{\text{ВП}}$	Не исследовано	[151]
8	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CHCN}$	$\text{CCl}_4$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2\text{O}_2$	$T_2^{\text{ПА}}, T_2^{\text{АП}}$	Не исследовано	[152]
9	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$	$\text{FSO}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	Не образуются	$T_3^{\text{ФЭ}}, T_4^{\text{ФФЭ}}$	[153]

\* Условные обозначения:  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (Э),  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$  (П),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (И),  $\text{CH}_2\text{CHCl}$  (В),  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  (В'),  $\text{CH}_2\text{CHCN}$  (А),  $\text{CF}_2\text{CFCF}_3$  (Ф).

\*\* Получены все возможные теломеры.

телогене реализуются все шесть возможных сотеломеров, содержащих три мономерных звена (№ 2, 3). Во всех остальных случаях не реализуются те сотеломеры  $T_3$ , для которых полярный эффект неблагоприятен на стадии роста или передачи цепи (№ 1, 4—6). Пример № 9 представляет собой особый случай, когда два мономера не только сильно отличаются по своей полярности, но один из мономеров ( $CF_2=CF-Cl$ ) крайне инертен в радикальных реакциях; в этот процесс все же удалось вовлечь перфторпропилен. И в этом случае легко можно обнаружить влияние полярных эффектов — отсутствие группировок вида  $FSO_2\Phi_n$ ,  $FSO_2\Phi\Phi$ .

## VII. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

Изучение химических превращений тетрахлоралканов  $CCl_3(CH_2CH_2)_nCl$  показало возможность использования их для синтеза  $\omega$ -хлоркарбоновых кислот, на основе которых были разработаны пути получения нового полиамидного волокна и синтетических душистых веществ [1, 154]. Реакция этилена с тетрахлорэтиленом дала возможность получить 1,1,2-трихлорбутадиен, который легко полимеризуется по радикальному механизму; его полимеры хорошо растворимы в органических растворителях, стойки к действию минеральных кислот на холоду, негорючи; пленки из них обладают хорошей адгезией к металлам, резине, искусственным материалам [155].

Теломеризация этилена эфирами галогенуксусных кислот легла в основу метода получения  $\gamma$ -аминомасляной и  $\varepsilon$ -аминокапроновой кислот; первая является активным психотропным препаратом (Гаммалон), вторая — кровостанавливающим средством ( $\varepsilon$ -капрон) [156, 157].

Теломеризация ДДТ в присутствии комплексных инициаторов с образованием производных тетра- и дигидрофталлина — один из возможных путей химической переработки ДДТ [158]. Алкилхлориды, необхо-

ТАБЛИЦА:  
Примеры теломеризации непредельных соединений галогенсодержащими телогенами, инициированной органическими радикалобразователями

№	Телоген (разрываемая связь)	Мономер	Инициатор и условия реакции	Идентифицированные теломеры и $(C_n)$	$n$	Ссылки
1	$CHCl_3(C-Cl, C-H)$	$CH_2=CHC_3H_7$	ПТБ; 3 ч, 130—150°	$CCl_3(CH_2CHC_3H_7)_nH$ $CCl_3CH_2CHClC_3H_7$ $CHCl_2CH_2CH_2C_3H_7$ $CHCl_2CH_2CHClC_3H_7$	1—2	[166]
2	$CHBr_3(C-Br)$	$CH_2=CH_2$	ПБ; 4 ч, 100°	$CHBr_2(CH_2CH_2)_nBr$	1—2	[56]
3	$CHBr_3(C-Br)$	$CH_2=CHCl$	ПБ; 4 ч, 100°	$CHBr_2(CH_2CHCl)_nBr$	1—3	[57]
4	$CHCl_2COOCH_3 (C-H, C-Cl)$	$CH_2=CHCH_3$	ПТБ; 1 ч, 150°	$C_1=0,74; C_2=1,77$ $H(CH_3CHCH_2)_n \times$ $\times CHClCOOCH_3$ $H(CH_3CHCH_2)_n \times$ $\times CCl_2COOCH_3$ $Cl(CH_3CHCH_2)_n \times$ $\times CCl_2COOCH_3$ $Cl(CH_3CHCH_2)_n \times$ $\times CHClCOOCH_3$	1—3	[168]
5	$CCl_3COOCH_3 (C-Cl)$	$CH_2=CHCH_3$	ПТБ; 1 ч, 150	$Cl(CH_3CHCH_2)_n$ $CCl_2COOCH_3$ $(C_1=2,1; C_2=29,1; C_3=28,2)$	1—3	[169]
6	$CCl_2(COOC_2H_5)_2 (C-Cl)$	$CH_2=CH_2$	ПБ; 5 ч, 100°; ПТБ; 5 ч, 130°	$Cl(CH_2CH_2)_n \times$ $\times CCl_2(COOC_2H_5)_2$	1—4	[54]
7	$FSO_2Cl(S-Cl)$	$CH_2=CH_2$	ПБ; 25 мин, 90°	$FSO_2(CH_2CH_2)_nCl$	1—4	[170]
8	$FSO_2Cl(S-Cl)$	$CH_2=CHCl$	ПБ; 45 мин, 90°	$FSO_2(CH_2CHCl)_nCl$	1—3	[171]
9	$FSO_2Cl(S-Cl)$	$CH_2=CF_2$	ПБ; 2,5 ч, 90°	$FSO_2(CH_2CF_2)_nCl$ $FSO_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2 \times$ $\times CF_2Cl$	1—3	[171]

ТАБЛИЦА

## Примеры теломеризации, инициированной карбонилами металлов

№	Телоген (разрываемая связь)	Мономер	Инициатор и условия реакции	Идентифицированные теломеры	<i>n</i>	Ссылки
1	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> *; 2 ч, 120°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-3	[80]
2	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub> или Cr(CO) <sub>5</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]; 1 ч, 120°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-5	[70]
3	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	Mo(CO) <sub>6</sub> , W(CO) <sub>6</sub> ; 120°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-3	[69]
4	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub> **; 1 ч, 120—140°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-3	[71]
5	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> , Cr(CO) <sub>6</sub> ; 1 ч, 120°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-3	[72]
6	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CClCH <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH; 4 ч, 120°	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CClCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CClCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub>	1-3	[172]
7	CHBr <sub>3</sub> (C—Br)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +ДМФА, ГМФА; 4 ч, 100°	CHBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Br	1-2	[56]
8	CHBr <sub>3</sub> (C—Br)	CH <sub>2</sub> =CHCl	Fe(CO) <sub>5</sub> ; 4 ч, 80°	CHBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCl) <sub><i>n</i></sub> Br	1-3	[57]
9	CHBr <sub>3</sub> (C—Br)	CH <sub>2</sub> =CHCl	Fe(CO) <sub>5</sub> +ДМФА; 4 ч, 60°	CHBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCl) <sub><i>n</i></sub> Br	1-2	[57]
10	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> (C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH; 30 мин, 130—140°	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-2	[62]
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CCl <sub>3</sub> (C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CHCl	Fe(CO) <sub>5</sub> +изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH; 3 ч, 145°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCl) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-2	[61]
12	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> (C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +ГМФА; 2 ч, 120°	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-2	[80]
13	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> (C—Cl, C—H)	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +ГМФА; 1 ч, 130—135°	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> H CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> H	1-2	[62]
14	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> (C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +ДМФА; Fe(CO) <sub>6</sub> Mo(CO) <sub>6</sub> , Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ***	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCOOCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCHOOCH <sub>3</sub> ) <sub><i>n</i></sub> H	1-2	[59]
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl(C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> +ГМФА, ДМФА; 4 ч, 145°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-2	[55]
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> =CHCl	Fe(CO) <sub>5</sub> +ДМФА; 4 ч, 145°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CHCl) <sub><i>n</i></sub> Cl	1-4	[173]
17	ClCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> (C—H)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ; 2 ч, 120°	H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> CHClCOOCH <sub>3</sub> H(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> C(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )ClCOOCH <sub>3</sub>	1-3	[81]
18	CCl <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (C—Cl)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> , Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> +ДМФА; 1 ч, 140°	Cl(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> CCl <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	1-4	[38]

19	$\text{CCl}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (C—Cl)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_5+\text{ДМФА}; 5 \text{ ч}, 100-125^\circ$	[54]
20	$\text{CCl}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{C}-\text{Cl})$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_5+\text{ДМФА}; 4 \text{ ч}, 175^\circ$	[54]
21	$\text{FSO}_2\text{Cl}(\text{S}-\text{Cl})$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5+\text{ДМФА}; 1 \text{ ч}, 90^\circ$	[170]
			* Без соинициатора или в сочетании иэо- $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ , ДМФА, ГМФА (ГМФА—гексаметиофотриамид, ДМФА—диметилформамид).	
			** Без соинициатора или в сочетании с ГМФА, ДМФА, $\text{CH}_3\text{CN}$ .	
			*** В сочетании с циклогексанолом.	

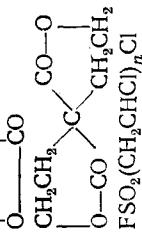
димые для производства биоразлагаемых ПАВ, получаются теломеризацией этилена хлористым водородом. Этот процесс подготовлен к реализации в промышленных условиях [159].

Сочетание в одном процессе теломеризации и перегруппировки радикалов позволило при соответствующем подборе мономеров, телогенов и параметров процесса, создать простой, одностадийный метод синтеза разветвленных и полиразветвленных монокарбоновых кислот (ВИК, ПОРК), не дающий отходов и сточных вод. Метод позволяет получать кислоты с широким варьированием их структуры в рамках единой, универсальной технологии. Получение разветвленных кислот методом теломеризации осуществлено в промышленном масштабе [160, 161].

Кислоты ВИК являются высокоеффективными заменителями пищевых и технических растительных масел в лакокрасочной и в ряде других областей народного хозяйства. На их основе в ГИПИ ЛКП созданы полностью безмасляные, высококачественные автоэмали МЛ-1121, причем 1 т ВИК заменяет до 1 т растительных масел [162]. На основе ВИК получают в промышленных масштабах и безмасляные сиккативы [161]; использование ВИК позволяет при этом не только экономить, до 4 т пищевых масел на 1 т ВИК, но также существенно повысить активность сиккативов за счет более высокой концентрации соли металла и, соответственно, сократить их расход.

Кислоты ВИК и ПОРК являются также эффективными экстрагентами для цветных и редких металлов. Они позволяют существенно повысить производительность экстракционных процессов в гидрометаллургии [163]. Высшие фракции кислот ВИК и ПОРК являются базой для получения пеногасителей, дезмульгатора [164], а также служат флотореагентами, позволяющими повысить на 3–4%, извлечение ценных компонентов из минеральных руд, что весьма существенно, учитывая масштабы горноперерабатывающей промышленности [165]. Главный эффект этих работ — простота технологии, высокая квалификация получаемых продуктов теломеризации, возможность экономии значительных количеств пищевых и импортных технических растительных масел.

Являясь типовой реакций органической химии, теломеризация открывает широкие синтетические возможности. В табл. 5 и 6 представлены примеры те-



\* Без соинициатора или в сочетании иэо- $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ , ДМФА, ГМФА (ГМФА—гексаметиофотриамид, ДМФА—диметилформамид).

\*\* Без соинициатора или в сочетании с ГМФА, ДМФА,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

\*\*\* В сочетании с циклогексанолом.

ломеризации с учетом галогенсодержащих телогенов и различных по природе инициаторов, осуществленные в лаборатории элементоорганического синтеза ИНЭОС АН СССР в 1977–1982 гг.

Дальнейшее исследование этой продуктивной реакции, несомненно, приведет к реализации новых путей ее практического использования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдлина Р. Х., Карапетян Ш. А. Теломеризация и новые синтетические материалы. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Величко Ф. К. В кн.: Развитие органической химии в СССР. М.: Наука, 1967, с. 303.
3. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. Вестник АН СССР, 1980, № 9, с. 32.
4. Starks C. Free Radical Telomerisation. New York — London: Acad. Press, 1974.
5. Freidline R. Kh. Proc. VII World Petroleum Congress Mexico, 1967, p. 33.
6. Афанасьев И. Б., Самохвалов Г. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 687.
7. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. М.: Наука, 1973, гл. 5.
8. Plochocka K. Wiad. chem., 1973, т. 27, с. 45.
9. Freidline R. Kh., Chukovskaya E. C. Synthesis, 1974, p. 447.
10. Freidline R. Kh., Velichko F. K. Ibid, 1977, p. 145.
11. Freidline R. Kh., Terent'ev A. B. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 9.
12. Величко Ф. К., Васильева Т. Т., Петрова Р. Г., Терентьев А. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 181.
13. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Величко Ф. К. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. 3. М.: Советская Энциклопедия, 1977, с. 590.
14. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии, т. 2. М.: Химия, 1974, с. 509.
15. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3689.
16. Беляевский А. Б., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 838.
17. Фрейдлина Р. Х., Копылова Б. В., Яшкина Л. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 1113.
18. Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 179.
19. Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1972, с. 976.
20. Копылова Б. В., Достовалова В. И., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 612.
21. Фрейдлина Р. Х., Кузьмина Н. А., Яшкина Л. В., Копылова Б. В., Достовалова В. И., Чуковская Е. Ц. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 637.
22. Haszeldine R. J. Chem. Soc., 1953, p. 3761.
23. Koelman E., Farenhorst E. Rec. trav. chim., 1950, v. 70, p. 867.
24. Терентьев А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1539.
25. Фрейдлина Р. Х., Беляевский А. Б. Авт. свид. СССР, 126493 (1959); Бюл. изобр., 1960, № 5, с. 17.
26. Фрейдлина Р. Х., Беляевский А. Б. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 1027.
27. Чуковская Е. Ц., Гасанов Р. Г., Кандорп И. И., Фрейдлина Р. Х. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 161.
28. Бемфорд К. В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 67.
29. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
30. Asscher M., Vojsi D. J. Chem. Soc., 1961, p. 2261, Ibid, 1963, p. 1887.
31. Карапетян Ш. А., Беляевский А. Б., Кузьмина Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1272.
32. Pietrasanta Y., Bontevin B. Double liaison, 1980, т. 22, p. 305.
33. Лаврентьев И. П., Кораблева Л. Г., Кузаев А. И., Шульга Ю. М., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1995.
34. Abramson H. B., Wrighton M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5510.
35. Чуковская Е. Ц., Камышова А. А., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 602.
36. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Амриев Р. А. Там же, 1969, т. 187, с. 350.
37. Камышова А. А., Иванова Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1677.
38. Москаленко М. А., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1260.
39. Фрейдлина Р. Х., Григорьев Н. А., Онищенко Т. А., Энглин Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 602.
40. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Энглин Б. А. Там же, 1964, т. 159, с. 1346.
41. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Камышова А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1319.
42. Онищенко Т. А., Энглин Б. А. Там же, 1972, с. 1770.
43. Камышова А. А., Осипов Б. Н., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1972, с. 60.
44. Фрейдлина Р. Х., Осипов Б. Н., Энглин Б. А. Там же, 1970, с. 2511.
45. Фрейдлина Р. Х., Григорьев Н. А., Онищенко Т. А., Энглин Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 602.

46. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, т. 235, с. 1309.
47. Гасанов Р. Г., Васильева Т. Т., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 817.
48. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1011.
49. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с. 1441.
50. Рыбакова Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 249.
51. Величко Ф. К., Виноградова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1973, с. 181.
52. Григорьев Н. А., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 1333.
53. Величко Ф. К., Виноградова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1973, с. 1410.
54. Виноградова Л. В., Величко Ф. К., Амриев Р. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 203.
55. Васильева Т. Т., Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1979, с. 1290.
56. Васильева Т. Т., Трапезникова Г. А., Нелюбин Б. В. Там же, 1979, с. 635.
57. Васильева Т. Т., Трапезникова Г. А., Достовалова В. И., Нелюбин Б. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 1584.
58. Васильева Т. Т., Германова Л. Ф., Достовалова В. И., Нелюбин Б. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1983, с. 2759.
59. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1582.
60. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1973, с. 1782.
61. Фрейдлина Р. Х., Кузьмина Н. А., Камышова А. А., Пилищук С. Д., Чуковская Е. Ц. Там же, 1977, с. 174.
62. Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, с. 921.
63. Беляевский А. Б., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 589.
64. Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 468.
65. Фрейдлина Р. Х., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц. Там же, 1976, с. 588.
66. Рожкова М. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 382.
67. Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 489.
68. Фрейдлина Р. Х., Рожкова М. А., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц. Там же, 1975, с. 374.
69. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 2583.
70. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 199.
71. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1981, с. 1515.
72. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 1673.
73. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц. См. [7], с. 229.
74. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 111.
75. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, т. 235, с. 1309.
76. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, т. 254, с. 113.
77. Камышова А. А., Иванова Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1677.
78. Терентьев А. Б., Москаленко М. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 1406.
79. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Рожкова М. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1345.
80. Москаленко М. А., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1981, с. 637.
81. Терентьев А. Б., Москаленко М. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1981, с. 374.
82. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1983, с. 1122.
83. Москаленко М. А., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1983, с. 877.
84. Кацобашвили В. Я., Сафоненко Е. Д., Афанасьев И. Б. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 823.
85. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Виноградова Л. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 625.
86. Беляевский А. Б., Кост В. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1514.
87. Moore L. O. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2633.
88. Nakada Y., Yura Y., Muraoka K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1072.
89. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2474.
90. Величко Ф. К., Амриев Р. А., Пудова Т. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, с. 369.
91. Vasil'eva T. T., Velichko F. K. III int. Symp. on Organic Free Radical. Abstracts of Papers. Freiburg, 1981, S. 254.
92. Velichko F. K., Dostovalova V. I., Kuzmina N. A., Fedin E. I., Freidlina R. Kh. Org. Magnet. Reson., 1975, v. 7, p. 46.
93. Velichko F. K., Chukovskaya E. C., Dostovalova V. I., Kuzmina N. A., Freidlina R. Kh. Ibid., 1975, v. 7, p. 361.
94. Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц., Достовалова В. И., Кузьмина Н. А., Васильева Т. Т., Фрейдлина Р. Х. Тезисы докл. I Всесоюз. науч.-техн. конф. «Состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». Баку, 1975, с. 148.
95. Velichko F. K., Chukovskaya E. C., Dostovalova V. I., Vasil'eva T. T., Kuzmina N. A., Freidlina R. Kh. VI Tagung Physical Gesellschaft DDR, «Polymerphysik 1978». Leipzig, 1978, KVL 9, S. 74.
96. Величко Ф. К., Достовалова В. И., Виноградова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 734.

97. *Velichko F. K., Dostovalova V. I., Vinogradova L. V., Freidlina R. Kh. Org. Magnet. Reson.*, 1980, v. 13, p. 442.
98. *Dostovalova V. I., Velichko F. K., Vasil'eva T. T., Kruglova N. V., Freidlina R. Kh. Ibid.*, 1981, v. 16, p. 251.
99. *Достовалова В. И., Величко Ф. К., Васильева Т. Т., Круглова Н. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, с. 213.
100. *Freidlina R. Kh., Terent'ev A. B.* In: *Advances in Free-Radical Chemistry*, v. 6. London: Heiden, 1980, p. 1.
101. *Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Хорлина М. Я., Аминов С. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1966, т. 11, с. 211.
102. *Фрейдлина Р. Х., Аминов С. Н., Терентьев А. Б. Докл. АН СССР*, 1964, т. 156, с. 1133.
103. *Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Иконников Н. С., Чурилова М. А. Там же*, 1973, т. 208, с. 1366.
104. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б., Чурилова М. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 2497.
105. *Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Иконников Н. С. Докл. АН СССР*, 1970, т. 193, с. 605.
106. *Терентьев А. Б., Иконников Н. С., Фрейдлина Р. Х. Там же*, 1971, т. 196, с. 1373.
107. *Фрейдлина Р. Х., Загорец П. А., Брянцев И. Н., Терентьев А. Б. Там же*, 1971, т. 197, с. 105.
108. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б., Чурилова М. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 2479.
109. *Терентьев А. Б., Чурилова М. А., Достовалова В. И., Сворень В. А. Там же*, 1974, с. 1814.
110. *Терентьев А. Б., Чурилова М. А. Там же*, 1972, с. 2593.
111. *Загорец П. А., Брянцев И. Н., Терентьев А. Б. Там же*, 1976, с. 909.
112. *Терентьев А. Б., Иконников Н. С., Достовалова В. И., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, с. 1354.
113. *Терентьев А. Б., Чурилова М. А., Иконников Н. С., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, с. 439.
114. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б. Там же*, 1975, с. 371.
115. *Терентьев А. Б. Там же*, 1977, с. 2614.
116. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б. Там же*, 1979, с. 2148.
117. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б. Там же*, 1976, с. 2813.
118. *Терентьев А. Б. Там же*, 1973, с. 2537.
119. *Москаленко М. А., Достовалова В. И., Терентьев А. Б. Там же*, 1980, с. 1327.
120. *Терентьев А. Б. Там же*, 1981, с. 1670.
121. *Терентьев А. Б., Иконников Н. С., Достовалова В. И. Там же*, 1983, с. 1546.
122. *Терентьев А. Б. Там же*, 1983, с. 2645.
123. *Терентьев А. Б., Иконников Н. С., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР*, 1978, т. 238, с. 870.
124. *Сафиев О. Г., Имашев У. Б., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2499.
125. *Сафиев О. Г., Имашев У. Б., Терентьев А. Б. Там же*, 1980, с. 1590.
126. *Терентьев А. Б., Сафиев О. Г., Имашев У. Б. Там же*, 1980, с. 2643.
127. *Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Достовалова В. И. Там же*, 1972, с. 2125.
128. *Terent'ev A. B., Dostovalova V. I., Freidlina R. Kh. Org. Magnet. Reson.*, 1977, v. 9, p. 301.
129. *Dostovalova V. I., Terent'ev A. B., Ikonnikov N. S., Freidlina R. Kh. Ibid.*, 1983, v. 21, p. 11.
130. *Терентьев А. Б., Достовалова В. И., Иконников Н. С., Москаленко М. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, с. 558.
131. *Гермаш А. В., Зорин В. В., Достовалова В. И., Терентьев А. Б. Там же*, 1983, с. 173.
132. *Терентьев А. Б., Чурилова М. А., Достовалова В. И., Сворень В. А. Там же*, 1974, с. 1814.
133. *Терентьев А. Б., Чижов Ю. П., Брахме П. Там же*, 1970, с. 176.
134. *Napier D. R. J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1305.
135. *Терентьев А. Б., Аминов С. Н., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1965, с. 2042.
136. *Kaefter P., Saus A., Dederichs B. Z. Naturforsch.*, 1977, B. 32b, S. 53, 58.
137. *Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 1527.
138. *Петренко О. Н., Виноградов М. Г., Веренчиков С. П., Штейншнейдер А. Я., Терентьев А. Б., Никишин Г. И. Ж. орг. химии*, 1978, т. 14, с. 1386.
139. *Наинов В. П., Зорин В. В., Терентьев А. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Там же*, 1976, т. 12, с. 461.
140. *Huggert C., Walton T. R., Midkiff C. R. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1964, v. 5, p. 106.
141. *Чурилова М. А., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, с. 121.
142. *Чурилова М. А., Терентьев А. Б. Там же*, 1975, с. 2497.
143. *Григорьев Н. А., Фрейдлина Р. Х. Там же*, 1980, с. 625.
144. *Иконников Н. С., Ламова Н. И., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Там же*, 1981, с. 2751.
145. *Иконников Н. С., Терентьев А. Б., Фрейдлина Р. Х. Там же*, 1982, с. 137.

146. Онищенко Т. А., Жук Б. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, с. 2297.
147. Жук Б. Л., Мицхахов Т. Т., Онищенко Т. А., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 581.
148. Фрейдлина Р. Х., Онищенко Т. А., Жук Б. Л., Елецкая О. А. Там же, 1976, т. 227, с. 108.
149. Онищенко Т. А., Жук Б. Л., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1374.
150. Фрейдлина Р. Х., Онищенко Т. А., Жук Б. Л. Там же, 1974, с. 2250.
151. Григорьев Н. А., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 1333.
152. Онищенко Т. А., Плеханова Н. П., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1978, с. 1351.
153. Григорьев Н. А., Герман Л. С., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1979, с. 809.
154. Несмиянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Белов В. Н., Карапетян Ш. А. Авт. свид. СССР 113687 (1956); Бюл. изобр. 1958, № 6, с. 26.
155. Супрун А. П., Соболева Т. А. Авт. свид. СССР 439493 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 30, с. 56.
156. Фрейдлина Р. Х., Васильева Т. Т., Величко Ф. К., Терентьев А. Б. Авт. свид. СССР 545635 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 5, с. 89.
157. Терентьев А. Б., Величко Ф. К., Васильева Т. Т. Авт. свид. СССР 540861 (1975); Бюл. изобр., 1976, № 48, с. 69.
158. Кузьмина Н. А., Карапетян Ш. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1814.
159. Поволоцкая Е. С., Хейфец Л. И. Хим. пром-сть, 1983, с. 13 (141).
160. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Чижов Ю. П., Иконников Н. С. Авт. свид. СССР 633854 (1966); Бюл. изобр., 1978, № 43, с. 76.
161. Фрейдлина Р. Х., Поволоцкий Д. И., Терентьев А. Б., Михайлов В. М. Авт. свид. СССР 615059 (1975); Бюл. изобр. 1978, № 26, с. 74.
162. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. Пат. Франции 2091907/74.
163. Асланов Н. Н., Барышева К. Ф., Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. Авт. свид. СССР 392126 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 32, с. 60.
164. Аминов С. Н., Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. Авт. свид. СССР, 445444 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 37, с. 16.
165. Соколова В. И., Рыгалов В. А. Авт. свид. СССР 818654 (1979); Бюл. изобр. 1981, № 13, с. 26.
166. Круглова Н. В., Скокова Т. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 867.
167. Фрейдлина Р. Х., Васильева Т. Т., Трапезникова Г. А., Немобин Б. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1429.
168. Москаленко М. А., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2150.
169. Чурилова М. А., Терентьев А. Б. Там же, 1977, с. 1167.
170. Григорьев Н. А., Герман Л. С., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1978, с. 865.
171. Григорьев Н. А., Герман Л. С., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1979, с. 918.
172. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Камышова А. А. Там же, 1979, с. 1903.
173. Васильева Т. Т., Достовалова В. И., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 2541.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР, Москва