

УДК 541.64 : 547.41

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

Трофимов Б. А., Михалева А. И., Морозова Л. В.

Систематизированы и обобщены данные по полимеризации N-винилпирролов, в последние годы ставшие легко доступными благодаря открытию прямой реакции их получения из кетоксимов и ацетилена. Рассмотрены особенности их радикальной полимеризации и сополимеризации, а также сополимеризации с мономерами — электроноакцепторами; обсуждены механизм и своеобразие процессов катионной полимеризации.

Особое внимание уделено новым представителям класса N-винилпирролов, их реакционной способности и структуре полимеров.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1034
II. Методы синтеза	1035
III. Радикальная полимеризация	1036
IV. Сополимеризация	1040
V. Сополимеризация N-винилпирролов с мономерами — электроноакцепторами	1042
VI. Катионная полимеризация	1044
VII. Применение поли-N-винилпирролов	1047

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы заметно возрастает интерес к химии пиррола. Вышли в свет две обстоятельные монографии [1, 2], обзор [3], непрерывно увеличивается число журнальных статей [2], относящихся к различным аспектам химии соединений пиррольного ряда. Это стимулируется рядом факторов, например наличием в природных объектах различных производных пиррола [1, 2, 4], таких, как антибиотики, феромоны, токсины, а также открытием новых возможностей полимеризации пиррольного ядра [5, 6] и использованием полипирролов, обладающих металлоподобной электропроводностью, в процессах преобразования солнечной энергии [7—10].

N-Винилпирролы можно рассматривать как весьма интересные мономеры для полимеризации и исходные соединения для органического синтеза, позволяющие получать пирролсодержащие продукты. Однако еще недавно они считались недоступными и почти не известными соединениями [1]. Несмотря на очевидную практическую ценность поли-N-винилпирролов (в частности — это потенциальные полупроводниковые и фоточувствительные материалы для электрофотографии, голографии и т. п.) их получение и исследование до недавнего времени сдерживалось трудностями синтеза исходных мономеров. Разработка нового общего метода получения N-винилпирролов по реакции кетоксимов с ацетиленом [11, 12], которую предложено [13, 14] называть реакцией Трофимова, открыла сейчас практически неограниченные возможности для получения мономеров этого класса.

Характерные особенности полимеризации N-винильных мономеров рассмотрены в монографиях [15, 16], обзорах [17—20] и диссертациях, например [21—23]. Однако в них мало сведений о полимеризации N-винилпирролов, за исключением диссертации [21], в которой этому вопросу посвящен большой раздел. Значительно более изучена полимеризация N-винилиндолов [18, 24, 25], главным образом, в систематических работах Скворцовой [26—31].

Наиболее активным и хорошо изученным мономером N-винильного ряда является N-винилкарбазол [15, 18], однако ни индол, ни карбазол не относятся к типичным пирролам.

К настоящему времени по полимеризации N-винилкарбазолов опубликовано настолько большое количество работ, что их достаточно пол-

ное обобщение возможно лишь в самостоятельной обзорной статье. Поэтому в данном обзоре не будут затрагиваться вопросы полимеризации N-винилкарбазола. В нем освещаются наиболее существенные аспекты и некоторые противоречивые моменты полимеризации N-винилпирролов и N-винилиндолов с учетом выводов более ранних работ.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

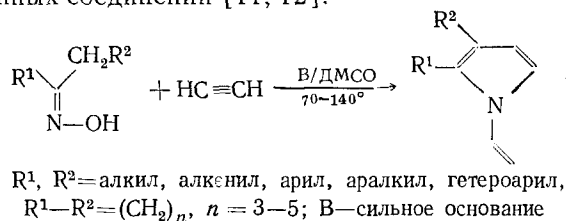
Все существующие до недавнего времени способы получения N-винилпирролов были основаны на введении винильной группы в соединения, содержащие пиррольное кольцо [15—18 и ссылки в них].

Прямое винилирование NH-гетероциклов ацетиленом обычно осуществляется при повышенных температурах (150—200°С) и давлении 15—20 атм в присутствии катализаторов основного характера [15—18]. Один из вариантов винилирования основан на применении винилацетата [18].

Дегидратация N-β-оксиэтильных производных, получаемых обычно из соответствующих гетероциклов и окиси этилена, в N-винильные протекает в присутствии едкого кали, под уменьшенным давлением и при повышенных температурах [18].

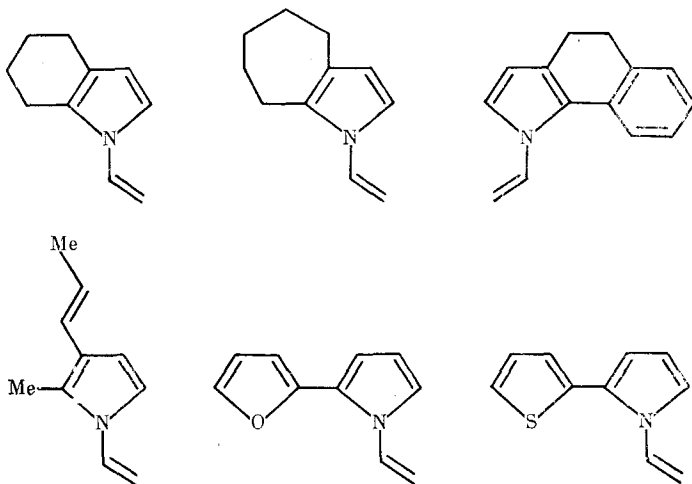
Отщепление галогеноводородов от N- α - и β -галогенэтильных производных под действием оснований также используется для синтеза N-винильных мономеров [18].

Наиболее интенсивно развивающийся сейчас метод получения N-винилпирролов основан на реакции циклизации кетоксимов с ацетиленом в системе сильное основание — диметилсульфоксид (ДМСО). По этой реакции N-винилпирролы можно получать, минуя сами пирролы, из дешевых и доступных соединений [11, 12].



Выходы N-винилпирролов в оптимальных условиях составляют 70—95%.

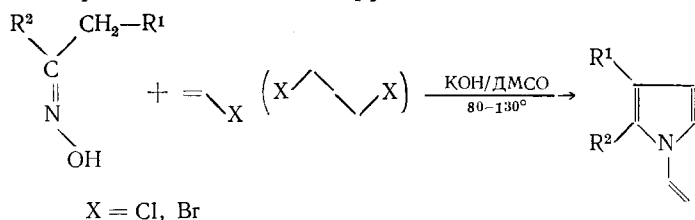
Наряду с простыми алкил- и арилзамещенными N-винилпирролами стали доступными и такие, для которых даже исходные пирролы ранее трудно получались обычными методами или вообще не были известны, например, аннелированные пирролы из оксимов циклогексанона, суберона, тетралонов или различные алкенил-, фурил- и тиенилпирролы [12, 32—36].



В реакцию вступают практически все кетоксимы, имеющие в α -положении к оксимной функции хотя бы одну метильную или метиленовую реакционную группу.

Разработан новый эффективный способ прямого винилирования пирролов в системе сильное основание — ДМСО [37, 38]. N-Винилпирролы этим способом получают с высоким выходом в мягких условиях при атмосферном давлении и температуре 80—100° (ранее винилирование NH-гетероциклов осуществляли под давлением 10—20 атм).

В работах [39—41] впервые показано, что взаимодействие кетоксимов с винилгалогенидами или галогенэтанами в той же системе KOH—ДМСО также приводит к N-винилпирролам.



В зависимости от строения реагентов и условий, реакция может быть направлена в сторону преимущественного образования винилированных или невинилированных пирролов [39—41].

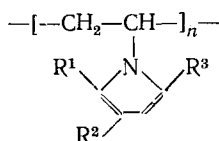
Таким образом, к настоящему времени разработаны эффективные, безопасные и технологичные методы синтеза N-винилпирролов, основанные на использовании дешевого и доступного сырья — кетоксимов, в конечном счете, кетонов, а также ацетилена, винилгалогенидов и галогенэтано, что создает предпосылки для широкого использования их в качестве мономеров.

III. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

В работах [21, 42—44] предпринято изучение радикальной гомополимеризации ряда N-винилпирролов. Целью этих исследований был поиск оптимальных условий синтеза полимеров, анализ их структуры, а также оценка реакционной способности мономеров и свойств полимеров.

Предварительно было установлено, что перекись водорода и перекись бензоила не инициируют полимеризацию N-винилпирролов, вызывая глубокое окрашивание мономеров. Возможно, что инертность перекиси водорода в данных условиях связана со склонностью N-винилпирролов, индола и некоторых их производных к окислению [45]. Неспособность перекиси бензоила инициировать полимеризацию некоторых винильных мономеров обычно объясняется быстрым разложением перекиси в присутствии этих соединений [46] или присоединением продуктов ее распада к мономеру, как это имеет место для енаминов [47], этилвинилсульфида [48] и простых виниловых эфиров [49].

Гомополимеры замещенных N-винилпирролов строения



где $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{COCF}_3$; $\text{R}^1\text{—R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ синтезированы в условиях радикального инициирования под влиянием динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) [42—44].

Доказательством протекания процесса полимеризации по винильной двойной связи служили данные ПМР и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полимеров исчезают полосы поглощения групп N—CH=CH_2 (582, 859, 946, 1582, 1640 см^{-1}), но сохраняются характерные полосы пиррольного кольца при 708, 1300, 1490, 1540 см^{-1} . Спектры ПМР полимеров не

имеют сигналов протонов винильной группы (4, 78 и 4, 30 м. д.), резонанс протонов пиррольных колец существенных возмущений не претерпевает, хотя наблюдается уширение сигналов, характерное для полимеров [42—44].

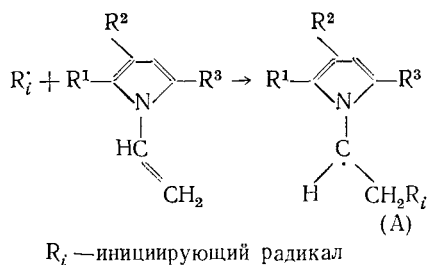
Растворы полимеров в хлороформе и четыреххлористом углероде интенсивно окрашены, что связано, вероятно, со способностью исследуемых соединений давать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с различными галогенами, галогеноводородами, галогеноуглеводородами, как это имеет место для N-винилиндола [26] и N-винилкарбазола [20]. Возможность образования подобных комплексов показана на примере поли-N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола [44]. Этот полимер, обработанный при нагревании 1%-ным водным раствором HCl, дает в спектре ЭПР синглет шириной 22 Гс, который может быть обусловлен центрами типа КПЗ (концентрация неспаренных электронов $3 \cdot 10^{17}$ спин/г). Появление окрашивания при длительном контакте с воздухом дает основание предположить возможность образования комплексов этих полимеров с кислородом воздуха. Свежеприготовленный полимер в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) практически диамагнитен и содержит лишь следы парамагнитной примеси. Прогрев образца при 150°C в течение 5 ч не дает изменений в спектре ЭПР. Однако полимер, подвергнутый аналогичной обработке на воздухе после вакуумирования, дает в спектре малоинтенсивный синглет шириной около 10 Гс (концентрация парамагнитных центров $4,5 \cdot 10^{16}$ спин/г) [44]. Следовательно, комплекс образуется именно с кислородом, а не за счет температурных изменений в структуре полимера, приводящих к углублению системы сопряжения. Такого типа КПЗ легко разрушаются при нагревании в высоком вакууме. При этом интенсивность сигнала ЭПР падает почти до нуля.

Результаты исследования полимеризации N-винилпирролов дают основание расположить их по убывающей активности в следующий ряд: N-винил-2-метилпиррол (I) > N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол (II) > N-винил-2,3-диметилпиррол (III) > N-винил-2-фенил-5-трифторацетилпиррол (IV) > N-винил-2-фенилпиррол (V) [42, 43].

В ряду N-винилпирролов доказано наличие сопряжения между пиррольным кольцом и N-винильной группой методами ИК-[50], УФ-спектроскопии [51], спектроскопии ЯМР [52, 53], а также при изучении их относительной основности [54].

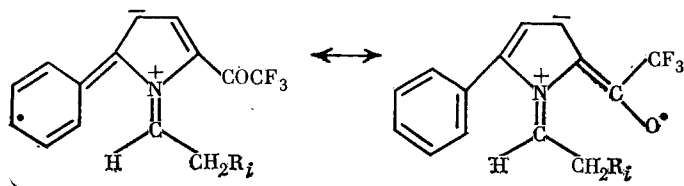
По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C [52, 53], интенсивность p - π -сопряжения в N-винильной группе для основного состояния исследуемого ряда соединений снижается в последовательности: (II) > (III) > (I) > (V) > (IV). Следовательно, наблюдаемый порядок активности мономеров в радикальной полимеризации не связан непосредственно с эффектом сопряжения. По-видимому, важную роль на стадии роста цепи играют пространственные факторы: уменьшение вероятности соударения с растущим радикалом, стерическое блокирование активного радикального центра для менее компактных мономеров (III), (IV), (V).

Другим важным фактором, влияющим на характер полимеризации, должна быть относительная стабильность радикала (A), ответственного за рост цепи



Стабилизация, а стало быть и потеря активности, радикала (A) за счет взаимодействия с соседней гетероатомной системой будет тем значительнее, чем больше электронодонорных или способных к сопряжению

заместителей находится в кольце, что и наблюдается в действительности. Так, в N-винил-2-фенил-5-трифторацетилпирроле (IV) возможно эффективное распределение неспаренного электрона по механизму сопряжения с участием обоих заместителей. Например, можно привести две из большого числа возможных канонических структур:



Таким образом, соединения (IV) и (V) должны быть склонны к образованию наиболее стабильных, а стало быть и наименее реакционноспособных радикалов, чем, по всей вероятности, и объясняется их низкая активность в радикальной полимеризации [44].

Оценка кинетических параметров полимеризации N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола выполнена в работе [55]. Установлено, что полимеризация в массе и в растворе бензола на начальных стадиях протекает как стационарный процесс, со скоростями, зависящими от концентрации реагентов и температуры процесса, и описывается уравнением:

$$\lg V_0 = (-3,75 \pm 0,05) + (0,52 \pm 0,02) \lg [I]$$

$$\lg V_0 = (-5,22 \pm 0,02) + (0,98 \pm 0,03) \lg [M]$$

где $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера.

Определены кинетические порядки по мономеру и инициатору и эффективная константа скорости полимеризации $K_{эф}$, которая по величине практически совпала с $K_{эф}$ для полимеризации в массе, найденной из зависимости $\lg [M]$ от продолжительности реакции. Таким образом, начальная скорость полимеризации описывается концентрационной зависимостью, типичной для полимеризации винильных мономеров с бимолекулярным обрывом кинетических цепей.

При полимеризации в массе температурная зависимость эффективной константы скорости хорошо подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\lg K_{эф} = (9,5 \pm 0,4) - (4635 \pm 152) T^{-1}$$

Значения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя соответственно равны: $88,7 \pm 2,9$ кДж/моль и $(3,0 \pm 1,1) \cdot 10^9$ л^{1/2} моль^{-1/2} · с⁻¹. Средняя величина скорости иницирования равна $2,16 \cdot 10^{-7}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹.

По данным кинетических расчетов [55], сравнительно невысокие константы скорости роста цепи в радикальной полимеризации N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола по сравнению с другими винильными мономерами при приблизительно равных значениях энергии активации обусловлены влиянием энтропийных факторов, а именно стерическими затруднениями, вызванными наличием объемных тетрагидроиндольных заместителей.

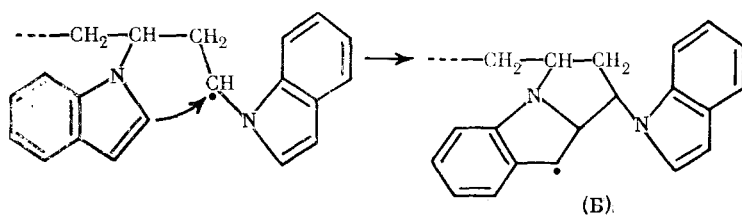
Средняя длина кинетической цепи ($\bar{\nu} = 42 - 107$) значительно превосходит экспериментально найденную длину полимерной цепи ($\bar{P} = 20 - 33$) при той же скорости иницирования.

Это свидетельствует о существенной роли в обрыве растущей цепи процессов передачи. При этом специальными опытами было доказано отсутствие передачи цепи на бензол.

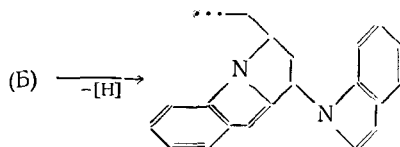
На основании полученного значения константы самопередачи цепи, равного $1,49 \cdot 10^{-2}$, сделан вывод, что при 60°С невозможно получить полимеры N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с $M_n > 10000$ [55].

Возможной причиной олигомерного характера продуктов полимеризации является внутримолекулярная циклизация макрорадикала за счет атаки винильного радикального центра на соседнее пиррольное кольцо

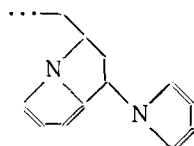
с его деароматизацией и потерей водорода и последующей передачей цепи на мономер, аналогично N-винилиндолу [56].



Основываясь на анализе спектров ЯМР ^{13}C с привлечением модельных соединений, авторы [56] пришли к заключению, что радикальная полимеризация N-винилиндола частично протекает с вовлечением связи C(2)—C(3) индольного цикла и образованием трициклических конденсированных индолиновых структур, содержание которых в полимере составляет около 25%, судя по интенсивности соответствующих сигналов ^{13}C . Полициклические радикалы типа (Б), очевидно, должны обладать пониженной активностью вследствие стабилизации π -системой, а также повышенной склонностью к обрыву цепи за счет отрыва атома водорода и ароматизации.



Обычные полимеры линейной структуры получены лишь в случае N-винильных производных 2-метил- и 2,3-диметилиндолов, т. е. с замещенным положением 2. В этих полимерах так же, как и в макромолекулах из N-винил-3-метилиндола, были обнаружены аномальные индолиновые структуры [56]. В то же время в спектре ЯМР ^{13}C поли-N-винилпиррола аномальных сигналов нет [56]. Однако, учитывая ограниченную чувствительность метода, нельзя полностью исключить возможность присутствия в полимере (хотя бы в качестве концевых фрагментов) небольших количеств соответствующих бициклических структур:



Образование дополнительных циклических структур при полимеризации N-винилпирролов согласуется с данными, полученными при изучении циклополимеризации как явления [57]. Подобного рода внутримолекулярная циклизация в ряде случаев может оказаться термодинамически более выгодным процессом, чем межмолекулярные реакции роста цепи.

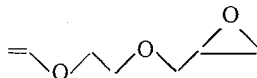
Максимальный выход для радикальной полимеризации N-винилиндолов достигает 79% (N-винил-2-метилиндол), минимальный — 6% (N-винил-2,3-диметилиндол). Величина молекулярной массы полимеров составляет 4000—10100 [46].

Таким образом, реакционная способность мономеров и структура образующихся полимеров сильно зависят от положения и количества метильных групп в пиррольном кольце. Однако, как и в случае ряда N-винилпирролов (I)—(V), установить четкую зависимость реакционной способности мономеров от их строения в настоящее время не представляется возможным, поскольку ее определяют не только различные электронные и стерические эффекты, но и принципиально различные пути роста и обрыва цепи.

IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

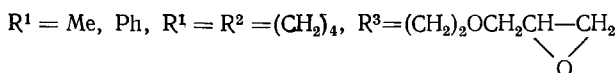
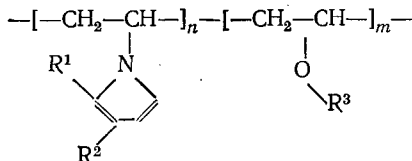
Большинство известных полимеров, полученных на основе мономеров с пиррольными ядрами (в основном в составе карбазольной и индольной систем), не содержит функциональных групп, позволяющих направленно модифицировать их свойства. Интересные возможности в этом плане открывает сополимеризация N-винилпирролов с винильными соединениями, имеющими в своем составе такие реакционноспособные группы, как эпоксидное кольцо.

К настоящему времени исследована сополимеризация ряда замещенных N-винилпирролов, а именно N-винил-2-метилпиррола [58, 59], N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола [60, 61] и N-винил-2-фенилпиррола [58, 59] с винилглицидиловым диэфиром этиленгликоля, получившим тривиальное название винилокс [11]:



В литературе имеются сведения о том, что в некоторых случаях при сополимеризации N-винилиндола [28] и N-винилкарбазола [20] с различными мономерами наряду с сополимерами образуются гомополимеры исходных соединений. Однако характер кривых турбидиметрического титрования продуктов сополимеризации свидетельствует об образовании в данном случае истинных сополимеров [58, 59]. В пользу такого заключения говорят и данные фракционирования сополимеров, при котором все фракции имели одинаковый состав, близкий к составу исходного сополимера [58, 59].

Спектры ИК и ПМР продуктов сополимеризации подтверждают исчезновение винильных групп пирролов и винилокса, при этом сигналы эпоксидных групп и пиррольных колец остаются неизменными [58, 61]. Таким образом, доказано, что сополимеризация идет по двойным связям винилокси- и N-винильной групп



Сополимеры образуются при любом исходном соотношении мономеров и всегда обогащены пиррольными звеньями. Исходный состав является главным фактором, определяющим общую скорость реакции и характеристики полимеров.

Для количественной оценки состава сополимеров разработан метод определения содержания пиррольных групп в сополимерах по данным спектроскопии ПМР [62].

С целью количественной оценки реакционной способности N-винилпирролов в рамках схемы $Q-l$ определены факторы удельной активности и полярности (таблица). Для расчета использованы значения

Константы сополимеризации (r), параметры удельной активности (Q) и полярности (l) N-винилпирролов [62]

M_1	r_1	r_2	Q_1	l_1
N-Винил-2-метилпиррол	6,5	0,05	0,024	-2,86
N-Винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол	5,2	0,06	0,020	-2,45
N-Винил-2-фенилпиррол	3,4	0,32	0,013	-1,59

Примечание. M_1 — N-винилпиррол, M_2 — винилокс, $Q_2 = 0,21$, $l_2 = -1,44$ [63].

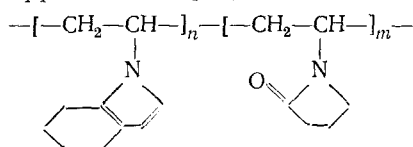
$Q_2=0,021$ и $I_2=-1,44$ для винилокса [63]. Отрицательная величина полярности N-винилпирролов говорит об электронодонорном характере атома азота в образующемся радикале. В рамках схемы $Q-I$ полученные величины указывают на меньшее (по сравнению с винилоксигруппой) сопряжение двойной связи с гетероатомом.

В процессе разделительной хроматографии установлено, что все сополимеры имеют унимодальное распределение и достаточно однородны по молекулярной массе [59].

«Предел сополимеризации», рассчитанный по [64], для сополимеров N-винилтетрагидроиндола и винилокса наступает при израсходовании индольного мономера, независимо от состава исходной смеси, однако конверсию определяет начальный состав [66].

Расчет распределения звеньев сополимера по методу [65] показал, что при любом первоначальном содержании N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола в цепи преобладают крупные блоки данного мономера, разделенные одним или двумя звеньями винилокса.

Разработан способ получения сополимеров N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с N-винилпирролидоном [44, 67]:



Сополимеризацию осуществляли в растворителе или без него, в присутствии ДАК, выход сополимеров достигал 66—94%.

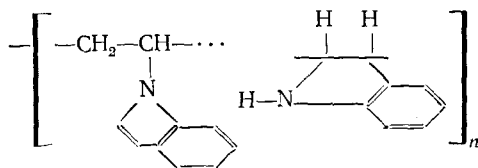
Ранее была показана возможность использования полосы поглощения карбонильной группы N-винилпирролидона при 1690 см^{-1} для количественного определения состава его сополимеров [68]. Указанная методика использована и для оценки состава сополимеров N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола [44].

В изучаемых условиях максимальное содержание тетрагидроиндольных фрагментов в сополимерах составляет 68%, молекулярная масса понижается с ростом доли индольного компонента с 20000 до 2000. Использование в качестве растворителя бензола приводит к уменьшению молекулярной массы продуктов, не сказываясь существенно на составе сополимеров [44, 67, 69, 70].

Сополимеры, как и гомополимер N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола, способны к образованию комплексов типа КПЗ с кислородом воздуха и соляной кислотой [44].

Авторы работ [71—73], исследуя полимеризацию N-винилиндола, его 2- и 2,3-метилированных аналогов, установили, что все мономеры легко полимеризуются под действием свободных радикалов, катионных катализаторов, катион-радикалов, катализаторов Циглера — Натта и термически, без добавления катализаторов.

В условиях термического инициирования получены сополимеры с индолом, метилиндолом, инденом, кумарином с эквимольным соотношением мономерных фрагментов [71—73].



Выход полимеров составляет 45 (индол) — 78% (кумарин), характеристическая вязкость не превышает 0,2 дл/г.

Попытки синтезировать гомополимеры указанных сомономеров в идентичных условиях (термополимеризация при $150\text{—}200^\circ\text{C}$) были безуспешны [71].

По данным гель-хроматографии, все сополимеры имеют унимодальное молекулярно-массовое распределение [71].

Структура сополимеров доказана на основании данных ИК-спектроскопии [71]. Интенсивность полос индольного кольца (1539 и 714 см^{-1}) в ИК-спектрах сополимеров понижена, имеется полоса N—H-связи (3448 см^{-1}), характерные частоты C=C-связи N-винилиндола (1612 , $850\text{—}820\text{ см}^{-1}$) исчезают.

Спектры ПМР в дейтеробензоле вследствие плохой растворимости сополимеров дают минимум информации, однако соотношение интенсивностей сигналов ароматических и алифатических протонов подтверждает предложенную структуру [71].

V. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С МОНОМЕРАМИ — ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАМИ

Сополимеризация N-винильных соединений с мономерами — электроноакцепторами обычно приводит к сополимерам со специфической структурой и свойствами, а также дает интересную информацию об образовании комплексов с переносом заряда и об их роли в процессах полимеризации. К сожалению, каких-либо сведений о поведении простых N-винилпирролов в сополимеризации такого рода в литературе до сих пор нет. В сообщениях [74, 75] указывается, что сополимеризация N-винилкарбазола с малеиновым ангидридом невозможна, так как ион-радикалы, образующиеся в результате взаимодействия мономеров, индуцируют кинетически более выгодную гомополимеризацию N-винилкарбазола. Однако позднее было показано, что сополимеризация этих мономеров возможна в присутствии свободнорадикальных инициаторов, хотя те или иные количества поли-N-винилкарбазола все-таки всегда образуются [76].

Недавно опубликовано детальное исследование сополимеризации N-винилиндола с малеиновым ангидридом [77]. Ранее было сообщение [51] о получении чередующихся сополимеров N-винилиндола с указанным акцептором, однако каких-либо структурных характеристик продукта не приводилось.

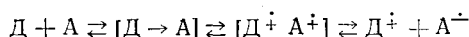
Сообщалось также, что в ацетонитриле при 40°C в присутствии небольших количеств малеинового ангидрида N-винилиндол не полимеризуется [25]. С другой стороны, под влиянием свободнорадикальных инициаторов N-винилиндол сополимеризуется с фумаронитрилом и диэтилфумаратом, причем сополимеры имеют явно выраженную чередующуюся структуру [78, 79]. Как правило, в макромолекулах таких сополимеров преобладают мономерные единицы акцептора в результате побочных реакций в положение 3 индольного кольца.

При растворении N-винилиндола и малеинового ангидрида в хлороформе появляется бледно-желтое окрашивание, которое, по данным работы [77], свидетельствует об электронном взаимодействии мономеров. К сожалению, это не сопровождается появлением в УФ-спектре раствора новой отчетливой полосы поглощения, которую можно было бы отнести к комплексу с переносом заряда. Наблюдается лишь уширение и коротковолновый сдвиг полосы поглощения N-винилиндола [77]. Однако в спектре ПМР раствора малеинового ангидрида отмечается четкий сдвиг сигнала его протонов в сторону сильного поля при добавлении к нему N-винилиндола. Этот сдвиг отнесен [77] к равновесному комплексообразованию между N-винилиндром и малеиновым ангидридом. Константа равновесия (K_p), найденная [77] методом Ханна [80], равна $0,25\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$, (хлороформ, 25°C), что весьма близко к значению $K_p = 0,28\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$, полученному для системы малеиновый ангидрид — индол [81] (хлороформ, 20°C). Интересно, что то же значение константы равновесия ($0,28$) было найдено [77] и для системы N-метилиндол — малеиновый ангидрид. Этот факт свидетельствует о комплексообразовании главным образом за счет индольного кольца. Сравнение [77] полученных данных с величинами K_p , относящимися к сополимеризации малеинового ангидрида со стиролом, винилацетатом, триметилвинилсиланом, этилвиниловым эфиром и этилвиниловым сульфидом приводит к

выводу, что по отношению к малеиновому ангидриду донорные свойства N-винилиндола и стирола [82] похожи, следовательно, можно ожидать чередующихся сополимеров с данным акцептором и для N-винилиндола. Это и происходит в действительности. Если сополимеризация проводится без инициатора, то для достижения приемлемых конверсий требуется термо- или фотоактивация [77]. Полимеры, полученные в присутствии свободнорадикальных инициаторов, имеют сравнительно высокие молекулярные массы (порядка 56000).

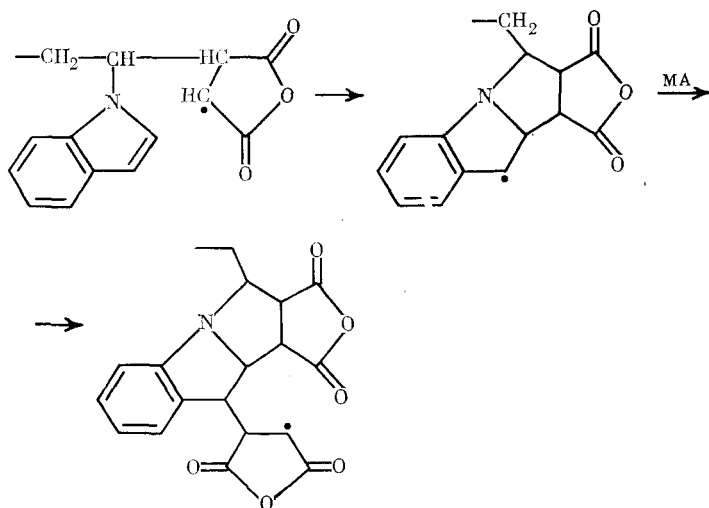
Спонтанная сополимеризация N-винилиндола в отсутствие свободнорадикальных инициаторов или кислот Льюиса предполагает, что на стадии инициирования мономеры могут образовывать КПЗ.

Конверсия, молекулярные массы и состав сополимеров заметно зависят от типа растворителя, в котором проводится сополимеризация. Высокополярные растворители, такие как ацетонитрил или диметилформамид, способствуют исключительно образованию гомополимера N-винилиндола. Это объясняется тем, что равновесие:



где D — мономер-донор, A — мономер-акцептор, сдвигается вправо по мере увеличения способности растворителя сольватировать ионы [77].

На основании анализа спектров ЯМР ^{13}C и состава сополимеров сделано заключение [77], что сополимеризация осложняется циклизацией с участием положения 2 индольного кольца и вовлечением дополнительных молекул малеинового ангидрида (МА) по схеме:



Возможность участия связи C(2)—C(3) индольного кольца в сополимеризации с малеиновым ангидридом подтверждается синтезом чередующихся сополимеров незамещенного индола с тем же сомономером-акцептором [81].

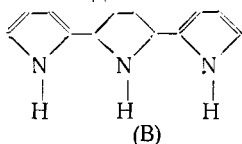
Изучена также сополимеризация малеинового ангидрида с метильными производными индола [77]. Тот факт, что состав сополимеров существенно не меняется с изменением состава исходной смеси, рассматривается как доказательство механизма чередующейся сополимеризации N-винилиндола, его 2-, 2,3- и 3-метилированных производных. Интересно, что N-винил-2,3-диметилиндола, для которого реакции с участием связи C(2)—C(3) должны быть затруднены, образует сополимеры состава 1:1. В то же время зависимость конверсии и значений характеристической вязкости от состава исходной смеси весьма сложны и не могут быть интерпретированы только исходя из представлений о гомополимеризации образующегося КПЗ.

VI. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

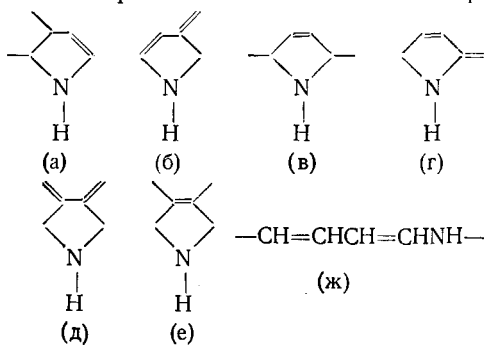
В сравнении с радикальной катионная полимеризация N-винилпирролов изучена значительно хуже. Если не считать винильных производных карбазола и индола, то о полимеризации собственно пирролов, имеется, по-видимому, всего лишь два кратких упоминания [17, 83]. В одном из них [83], N-винилпиррол и винилиндола названы среди большого ряда виниламинов, подвергнутых полимеризации в присутствии кислот Льюиса и их комплексов с эфирами, таких как $ZnCl_2$, BF_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $AlCl(Et_2)$. Полимеризацию ведут без растворителя или в среде органического растворителя, предпочтительно ароматического углеводорода или эфира в интервале от -100 до 100° и при концентрации катализатора 10^{-3} моля на 1 моль мономера.

В работе [25] описано приготовление образца поли-N-винилпиррола катионной полимеризацией в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$ для сравнения с полимером, полученным под влиянием избытка CCl_4 (по ИК-спектрам полимеры оказались идентичными). Условия катионной полимеризации и выход не приводятся.

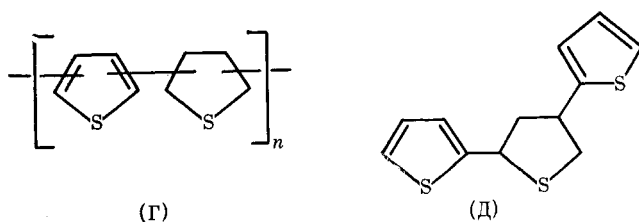
В общем, учитывая высокую чувствительность пиррольного кольца к действию различных кислотных агентов, едва ли можно надеяться на гладкую полимеризацию N-винилпирролов в условиях катионного катализа. В самом деле, олигомеры и полимеры пиррола, получаемые под влиянием сильных кислот, известны уже более 100 лет (цит. по [84]). В частности, пиррол с помощью HCl тримеризовали еще в 1888 г. Хотя образуемому тримеру приписывались различные структуры [84], только формула (B), предложенная в 1957 г. [85], удовлетворяет всем имеющимся экспериментальным данным.



Изучена полимеризация пиррола под влиянием трихлоруксусной кислоты [86]. Однако никаких данных о структуре нерастворимого полимера не приведено. Позже для пиррольного олигомера, полученного с тем же катализатором, предложено несколько неароматических структур (a) — (ж) в качестве повторяющихся звеньев олигомерной цепи [87]:

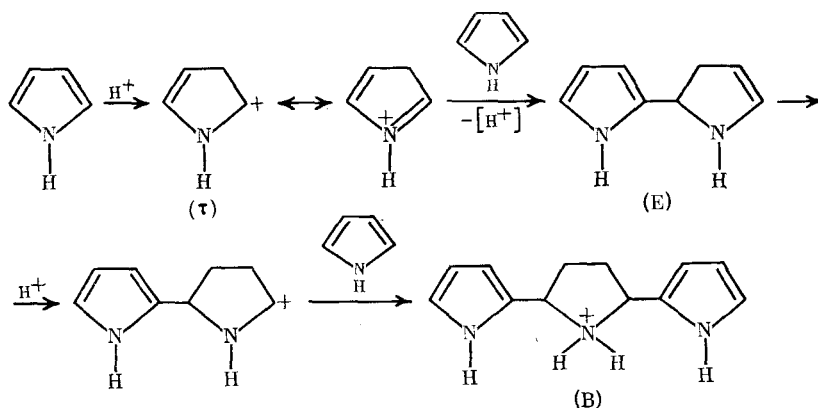


Известно, что тиофен при обработке хлористым алюминием или трифторуксусной кислотой превращается в полимерный продукт, характеристики которого ближе всего соответствуют формуле (B) [88, 89]:



Жидкий тример (Д) может быть получен при контакте тиюфена с фосфорной кислотой [90, 91]. Эти данные, а также структура пиррольного тримера (В) дают основание полагать, что при олигомеризации пиррола в катионных условиях формирующаяся цепь имеет чередующиеся ароматические и неароматические структуры по аналогии с олигомерами тиюфена.

Основываясь на данных ЯМР (^{13}C , ^1H), ИК- и УФ-спектроскопии, а также на результатах масс-спектрометрических исследований и определении молекулярных масс, авторы работы [84] недавно подтвердили, что основная часть олигомера пиррола, получаемого в присутствии кислот, имеет строение тримера (В). Как известно, протонирование пиррольного кольца идет преимущественно в положение 2 [1, 2]. Этот факт вызывает определенные трудности при объяснении образования тримера указанной структуры. Для того чтобы их обойти, допускается [85], что хотя 2-протонированный пиррол и превалирует в реакционной смеси, его 3-протонированный изомер является более активным электрофилом. Протонирование в положение 3 ведет к катиону (τ), который в свою очередь, реагируя с пирролом, образует димер (Е). Последующая атака его протонированной формы на пиррольное кольцо приводит к протонированному тримеру (В) [84]:



Положительный заряд на атоме азота пирролидинового кольца снижает реакционную способность соседних пиррольных колец к последующей электрофильной атаке. Этим объясняется относительная устойчивость тримера по сравнению с другими продуктами тримеризации [85].

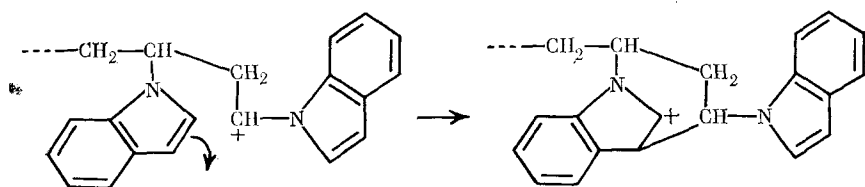
Наряду с тримером А при действии на пиррол сильных кислот всегда образуется также окрашенный нерастворимый полимер, издавна известный как красный пиррол [84]. Состав его непостоянен, так как на воздухе он непрерывно окисляется. Своей нестабильностью он напоминает тример. Полагают, что при образовании «красного пиррола» может происходить и раскрытие кольца [84].

Вовлечение пиррольного кольца в формирование макромолекулы обнаружено недавно при полимеризации N-винилиндола и его метилзамещенных в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [56]. Как и в случае радикальной полимеризации, метильные группы в пиррольном кольце весьма существенно влияют на выход, молекулярную массу и строение образующихся полимеров.

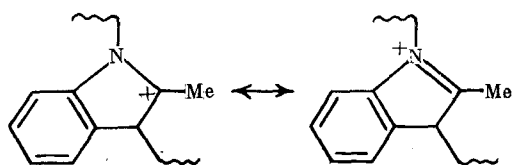
По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , здесь также имеет место циклизация, хотя по своему механизму она отличается от таковой, наблюдаемой при радикальной полимеризации [56]. Характер реакционной способности метильных производных N-винилиндола прямо противоположен тому, который зафиксирован для полимеризации в присутствии радикальных инициаторов. Среди метилированных N-винилиндолов 2-метильное производное дает только следы полимера, тогда как 3-метил- и 2,3-диметилпроизводные являются очень реакционноспособными и легко

образуют полимеры регулярной поливинильной структуры при отсутствии побочной реакции циклизации [56]. Полимеризация незамещенного N-винилиндола приводит к продуктам с частично циклизованной структурой, при этом их молекулярная масса и степень превращения значительно меньше, чем у 3-метил- и 2,3-диметилпроизводных.

Авторы работы [56] полагают, что в случае катионной полимеризации N-винилиндола реакция циклизации идет за счет атаки растущего катиона на углеродный атом С(3) индольного кольца с образованием шестичленного кольца, согласно следующей схеме:



Причиной атаки в положение 3 является высокая электронная плотность на этом углеродном атоме, типичная для индольных соединений. Поэтому все реакции электрофильного замещения обычно идут именно по этому положению [92]. Очень низкая активность N-винил-2-метилиндола в катионной полимеризации может быть объяснена тем, что в результате внутримолекулярной циклизации он образует более стабильный третичный катион, который, следовательно, должен обладать меньшей активностью на стадии роста цепи [56].



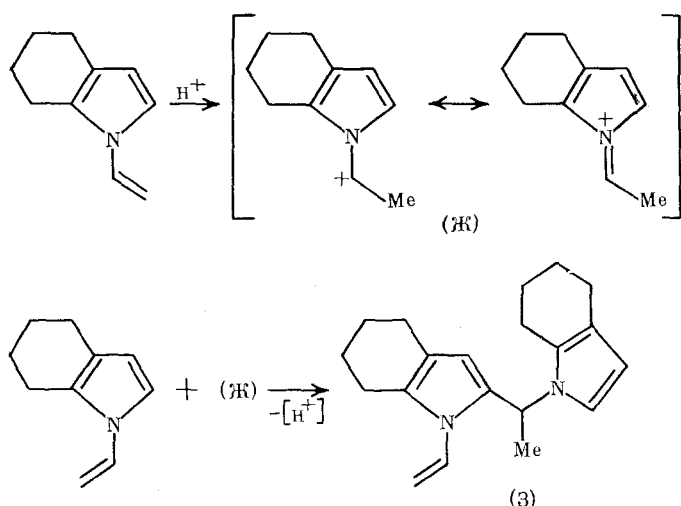
Хорошо известно, что N-винилиндол в присутствии галогенов, галогеноводородов, алкилгалогенов, органилхлорсиланов и других акцепторов электронов полимеризуется по двойной связи или образует полимерные комплексы с переносом заряда [18, 26, 93, 94].

Согласно данным [25], порядок активности N-винильных мономеров при полимеризации под влиянием акцепторов электронов следующий: N-винилкарбазол, N-винилиндол, N-винилпиррол. В таком порядке снижаются и значения потенциалов ионизации этих мономеров, а следовательно, повышается легкость окисления, что, очевидно, не согласуется с механизмом иницирования, предполагающим в качестве ключевой стадии перенос электронов. В то же время по активности при полимеризации электроноакцепторы располагаются в следующий ряд: дихлордициано-бензохинон > *n*-хлоранил > дихлор-*n*-бензохинон > тетрацианэтилен > малеиновый ангидрид. Такая последовательность акцепторов соответствует порядку их сродства к электрону и, следовательно, предполагаемому механизму полимеризации.

Полимер N-винилпиррола удалось получить в избытке CCl_4 . ИК-спектр продукта соответствовал спектру поли-N-винилпиррола, синтезированного в присутствии эфира трехфтористого бора [25].

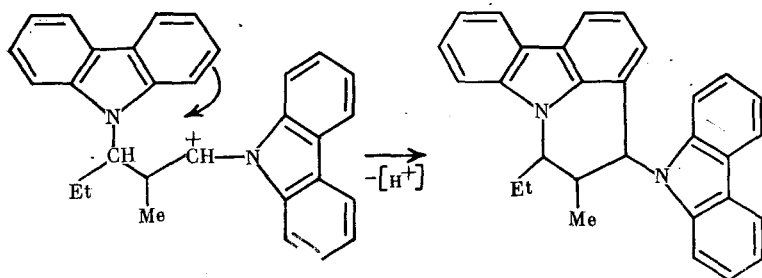
Следует подчеркнуть, что механизм полимеризации в присутствии четыреххлористого углерода не считается до конца понятным даже для N-винилкарбазола, несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу [20].

При действии соляной кислоты на N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол наряду с полимером был получен димер — продукт электрофильной атаки иммониевого катиона на пиррольное кольцо [95].



При замене соляной кислоты на триметилхлорсилан выход димера повышается до 70%. Эта реакция открывает интересные возможности для синтеза новых N-винилпирролов.

Внутримолекулярной атаке растущим катионом могут быть подвержены даже бензольные фрагменты карбазольного ядра. Это было показано [22] на примере N-алкенилкарбазолов, которые под влиянием кислот (H_2SO_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) не образуют высокомолекулярных продуктов, а в основном димеризуются. Таким образом димер N-транс-пропенилкарбазола дает циклический продукт следующего строения:



VII. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

N-Винилкарбазол до недавнего времени был единственным широко доступным представителем ряда N-винилпирролов. Уже выявлен целый ряд перспективных областей применения этого полимера: изоляционные материалы для электротехнической промышленности, особенно для высокочастотной техники, компоненты для модификации синтетических каучуков [15].

Поли-N-винилкарбазол — одна из первых и наиболее активно исследуемых фоточувствительных полимерных систем, интерес к которым обусловлен в первую очередь возможным техническим применением в бесчернильных процессах регистрации изображения — электрофотографии, фототермопластической записи и т. д. [96, 97].

Поток публикаций по свойствам и применению N-винилкарбазола настолько велик (см., например, обзорные работы [96—99]), что указанный вопрос, по-видимому, требует специального рассмотрения и, таким образом, не будет анализироваться в данной работе.

Фотопроводящий полимерный материал получен на основе сополимеров N-винилиндола, его 2- и 3-метилированных производных с N-винилкарбазолом или стиролом [72]. Эти сополимеры могут быть использованы в виде растворов или расплавов, образующих фоточувствительные слои для электрофотографии.

Термическая сополимеризация N-винилиндола с индолом или другими гетероциклическими соединениями с эндоциклической связью приводит к сополимерам, содержащим 2,3-индоленовые фрагменты в основной и индольные циклы в боковой цепи [71—73]. Эти полимеры также могут быть использованы в электрофотографии.

Поли-N-винилпирролы с высокой температурой плавления синтезированы в жидком SO₂ при —10—70° С [100].

Поливинилиндол исследовали в качестве катализатора фотохимической полимеризации, используя его способность к образованию ион-радикалов [101].

В патентах [102, 103] описаны полимеры N-винилпирролов, обладающие устойчивой окраской. Сенсibilизированные тринитрофлуореном сополимеры N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с винилоксом обладают фоточувствительностью и способны отверждаться полиаминами как обычные эпоксидные смолы [61, 66].

Изучение термостойкости этих сополимеров методами дифференциального термического анализа доказывает возможность расширения температурных границ эксплуатации сополимеров за счет введения индольного компонента [60].

С целью увеличения ассортимента полимерных реакционноспособных материалов для синтеза лекарственных препаратов разработан способ получения сополимеров N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с N-винилпирролидоном [44, 67]. Водорастворимые сополимеры, обогащенные N-винилпирролидоном, проявляют противосиликотическое действие при моделированных пневмокониотических процессах [70], тогда как гомополимер N-винилпирролидона этой активности не проявляет [104].

Продукты на основе аннелированных пирролов использованы для флотационного обогащения полиметаллических руд [69]. Полимерный флотореагент проявляет высокие вспенивающие свойства уже при расходе 10 г на тонну руды, при этом суммарное извлечение цинка и свинца достигает 175%, тогда как в аналогичных условиях промышленные вспениватели извлекают лишь 90% металлов [69].

В целом же химия N-винилпирролов слишком молода, чтобы успешно конкурировать в практической области с химией других пирролов и даже с химией N-винилкарбазола. Приведенные примеры иллюстрируют только первые успехи использования N-винилпирролов в области прикладных исследований.

Таким образом, из приведенных литературных данных следует, что область химии N-винилпирролов интенсивно развивается.

Вместе с тем некоторые области химии N-винилпирролов только намечены для исследования. Среди них — катионная полимеризация, ключевой стадией которой является электрофильное замещение водорода в пиррольном кольце иммониевым катионом. Эта реакция может привести к новым конденсированным полициклическим системам.

Характерной особенностью сегодняшнего состояния химии N-винилпирролов является практически полное отсутствие количественных данных о протекании процесса полимеризации, отсюда — отсутствие четкой корреляции между структурой мономеров и их реакционной способностью.

В ближайшие годы следует ожидать получения новых поливинилпирролов с практически ценными свойствами как за счет использования новых мономеров этого ряда, так и в результате химической модификации высокоактивного пиррольного цикла в уже известных полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gossauer A. In: Die Chemie der Pyrrole, Berlin — Heidelberg — New York: Springer, 1974, S. 433.
2. Jones R. A., Bean G. P. In: The Chemistry of Pyrroles, London — New York — San Francisco: Acad. Press, 1977, p. 525.
3. Patterson J. M. Synthesis, 1976, v. 5, p. 281.
4. Барбье М. В кн.: Введение в химическую экологию, М.: Мир, 1978, с. 230.

5. *Petruso S., Lamartina L., Migliara O., Sprio V. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1981, v. 10, p. 2642.
6. *Wegner G. Angew. Chem., Intern. Ed.*, 1981, v. 20, p. 361.
7. *Skothheim T., Lundstrom I., Prejra J. J. Electrochem. Soc.*, 1981, v. 128, p. 1625.
8. *Chem. Eng. News*, 1982, v. 60, p. 19.
9. *Simon R. A., Ricco A. J., Wrighton M. S. J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 2032.
10. *Noufi R., Frank A. G., Nozik A. J. Ibid.*, 1981, v. 103, p. 1948.
11. Трофимов Б. А. В кн.: Гетероатомные производные ацетиленов, М.: Наука, 1981, с. 319.
12. Трофимов Б. А., Михалева А. И. *Химия гетероцикл. соед.*, 1980, с. 1299.
13. Страдынь Я. П. Там же, 1979, с. 1567.
14. Страдынь Я. П. Там же, 1981, с. 1412.
15. Вацулик П. В кн.: Химия полимеров. М.: Изд-во ин. лит., 1960, с. 738.
16. *Miller S. A. In: Acetylene. Its Properties, Manufacture and Uses*, v. 2, London: Ernest Benn Ltd, 1966, p. 406.
17. *Reppe W. Lieb. Ann.*, 1956, B. 601, S. 128.
18. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. *Успехи химии*, 1969, т. 38, с. 892.
19. *Bisvas M., Chakravarty D. J. J. Macromolec. Sci.*, 1972, v. 7C, p. 189.
20. *Bisvas M. Ibid.*, 1976, v. 14C, p. 1.
21. Тандура Т. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ, 1979.
22. Горбачев С. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1978.
23. Розачева С. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1981.
24. Домнина Е. С., Скворцова Г. Г., Глазкова Н. П., Шостаковский М. Ф. *Химия гетероцикл. соед.*, 1966, с. 390.
25. *Notogi H., Hatanjo M., Kambara S. J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 1966, v. 4, p. 623.
26. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Фролов Ю. Л., Глазкова Н. П., Кравченко Г. А. *Химия гетероцикл. соед.*, 1968, с. 1025.
27. Домнина Е. С., Махно Л. П., Чипанина Н. Н., Таряшинова Д. Д., Скворцова Г. Г. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 1837.
28. Домнина Е. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИрИОХ, 1967.
29. Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. *Высокомолек. соед.*, 1966, т. 8, с. 1268.
30. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Глазкова Н. П., Махно Л. П. *Авт. свид. СССР 384834 (1973); Бюл. изобр.*, 1973, № 25, с. 83.
31. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Глазкова Н. П., Кашик Т. В. *Высокомолек. соед.*, 1967, т. 9, с. 2161.
32. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Нестеренко Р. Н. *Журн. орг. химии*, 1978, т. 14, с. 1119.
33. Трофимов Б. А., Воронов В. К., Михалева А. И., Половникова Р. Н., Нестеренко Р. Н., Сигалов М. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2372.
34. Михалева А. И., Трофимов Б. А., Васильев А. Н. *Химия гетероцикл. соед.*, 1979, с. 197.
35. *Mikhaleva A. I., Sigalov M. V., Kalabin G. A. Tetrahedron Letters*, 1982, v. 23, p. 5063.
36. Собенина Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ, 1983.
37. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Коростова С. Е., Васильев А. Н., Балабанова Л. Н. *Химия гетероцикл. соед.*, 1977, с. 213.
38. Михалева А. И., Трофимов Б. А., Коростова С. Е., Васильев А. Н., Балабанова Л. Н. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1979, № 4, с. 105.
39. Трофимов Б. А., Михалева А. И. *Журн. орг. химии*, 1980, т. 16, с. 672.
40. Трофимов Б. А., Михалева А. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2840.
41. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Васильев А. Н. *Авт. свид. СССР 840038 (1980); Бюл. изобр.*, 1981, № 23, с. 93.
42. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Михалева А. И., Коростова С. Е. *Высокомолек. соед.*, 1980, т. 22Б, с. 103.
43. *Trofimov B. A., Minakova T. T., Tandura T. A., Mikhaleva A. I., Korostova S. E. J. Polym. Sci.*, 1980, v. 18C, p. 1547.
44. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Тандура Т. А., Вакульская Т. П., Михалева А. И. *Высокомолек. соед.*, 1980, т. 22Б, с. 803.
45. Джозуль Дж., Смит Г. В кн.: Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975, с. 398.
46. Сюй Юй-у, Скороходов С. С., Ванштейн А. А. *Высокомолек. соед.*, 1964, т. 4А, с. 1286.
47. *Augustine R. L. J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, p. 521.
48. Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Герштейн Н. А., Караваева В. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1959, с. 904.
49. Шостаковский М. Ф., Герштейн Н. А., Нотерман В. А. Там же, 1959, с. 1839.
50. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Коростова С. Е., Голованова Н. И., Васильев А. Н., Балабанова Л. Н. *Химия гетероцикл. соед.*, 1977, с. 910.
51. Трофимов Б. А., Голованова Н. И., Михалева А. И., Коростова С. Е., Атавин А. С. Там же, 1975, с. 1225.
52. Трофимов Б. А., Калабин Г. А., Михалева А. И., Атавин А. С., Чеботарева Е. Г. Там же, 1975, с. 360.
53. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Васильев А. Н., Сигалов М. В. Там же, 1978, с. 54.

54. Трофимов Б. А., Голованова Н. И., Михалева А. И., Васильев А. Н., Балабанова Л. Н. Там же, 1977, с. 915.
55. Круглова В. А., Изыкенова Г. А., Калабина А. В., Трофимов Б. А., Михалева А. И. Высокомолек. соед., 1982, т. 24Б, с. 691.
56. Priola A., Gatti G., Cesca S. Macromolec. Chem., 1979, v. 180, p. 1.
57. Guaita M. Ibid., 1972, v. 157, p. 111.
58. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Михалева А. И. Деп. № 4243-80; РЖХим., 1981, 1С405.
59. Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Михалева А. И., Трофимов Б. А. Деп. № 4330-80; РЖХим., 1981, 2С29.
60. Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Михалева А. И., Станкевич В. К., Трофимов Б. А. Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 2123.
61. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Михалева А. И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 162.
62. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Михалева А. И. Деп. № 4244-80; РЖХим., 1980, 24С152.
63. Минакова Т. Т., Атавин А. С., Якубов Р. Д., Вялых Е. П., Морозова Л. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 116.
64. Прокофьев Я. Н., Фарберов М. И., Шадричева В. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, с. 185.
65. Гиндин Л. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1947, т. 56, с. 177.
66. Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Усманова Т. А., Михалева А. И., Трофимов Б. А. Авт. свид. СССР 653269 (1978); Бюл. изобр. 1979, № 11, с. 85.
67. Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Михалева А. И., Трофимов Б. А. Авт. свид. СССР 539901 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 47, с. 80.
68. Шостаковский М. Ф., Свидельковская Ф. П., Атавин А. С., Минакова Т. Т., Кельман Е. П., Морозова Л. В. Высокомолек. соед., 1971, т. 13Б, с. 847.
69. Леонов С. Б., Рогинская Л. В., Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Михалева А. И., Трофимов Б. А. Авт. свид. СССР 923624 (1981); Бюл. изобр., 1982, № 16, с. 45.
70. Морозова Л. В., Трофимов Б. А., Михалева А. И., Тизенберг Г. М. Тез. докл. II Всесоюзн. конф. Водорастворимые полимеры и их применение. Иркутск, 1982, с. 154.
71. Gipslein E., Hewett W. A. Macromolecules, 1969, v. 2, p. 82.
72. Пат. ФРГ 1906831 (1969); С. А. 1970, т. 72, 13375.
73. Пат. ФРГ 1917747 (1969); С. А. 1970, v. 72, 7945.
74. Ellinger L. P. Polymer, 1964, v. 5, p. 559.
75. Ellinger L. P. Ibid., 1965, v. 6, p. 549.
76. Bevington J. C., Dyball C. J. Ibid., 1976, v. 17, p. 742.
77. Priola A., Gatti G., Santi G. Macromolec. Chem., 1979, v. 180, p. 13.
78. Oshiro Y., Shirata Y., Mikava H. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 2199.
79. Oshiro Y., Shirata Y., Mikava H. Polym. J., 1974, v. 6, p. 364.
80. Hanna M. W., Ashbaugh A. L. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 811.
81. Goethals E. J., Cardon A., Grosjean R. J. Macromolec. Sci. Chem., 1973, v. 7, p. 1265.
82. Tsuchida E., Tomono T. Macromolec. Chem., 1971, v. 141, p. 265.
83. Пат. ФРГ 1152547 (1964); РЖХим., 1965, 8С229.
84. Lamb B., Kovacic P. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 1759.
85. Potts H. A., Smith G. F. J. Chem. Soc., 1957, p. 4018.
86. Brown C. P., Mathieson A. R. Ibid., 1957, p. 2608.
87. Armour M., Davies A. G., Upadhyay J., Wasserman A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1967, v. 5, p. 1527.
88. Kovacic P., McFarland K. N. Ibid., 1979, v. 17, p. 1963.
89. Margosian D., Kovacic P. Ibid., 1979, v. 17, p. 3695.
90. Curtis R. F., Jones D. M., Thomas W. A. J. Chem. Soc., 1971, p. 234.
91. Meisel S. L., Johnson G. C., Hartonyk N. D. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1910.
92. Sundberg R. J. In: The Chemistry of Indoles, London: Acad. Press, 1970, p. 520.
93. Сковорцова Г. Г., Домнина Е. С., Фролов Ю. Л. Химия гетероцикл. соед., 1968, с. 673.
94. Сковорцова Г. Г., Домнина Е. С., Глазкова Н. П. Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига: Зинатне, 1976, с. 140.
95. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Морозова Л. В., Васильев А. Н., Сигалов М. В. Химия гетероцикл. соед., 1983, с. 269.
96. Мильников В. С. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1821.
97. Блюмбергас Р., Гайдалис В., Кавалюнас Р. В кн.: Применение полимерных материалов в народном хозяйстве. Вильнюс, 1975, с. 103.
98. Пономарев О. А., Сабиров З. М. В кн.: Химия и физическая химия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1976, с. 82.
99. Tiener S. R., Pai D. M. Macromolecules, 1979, v. 2, p. 1.
100. Англ. пат. 624819 (1949); С. А. 1950, v. 44, 2283.
101. Kossmehl V. I., Manecke G. Macromolec. Chem., 1968, v. 115, p. 285.
102. Пат. США 3654221 (1972); РЖХим., 1974, 14С324.
103. Пат. США 3899338 (1975); РЖХим., 1976, 11Н297.
104. Разводовский Е. Ф. В сб.: Успехи физики и химии полимеров. М.: Химия, 1973, с. 302.