3. *Халилев В. Д., Петровская М. Л., Николина Г. П.*—Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 508.
4. *Черчес Г. Х., Печковский В. В., Кузьменков М. И., Бараникова Т. А.* — Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 233.
5. *Тарлаков Ю. П., Халилев В. Д., Погосян М. А.* — Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 175.
6. *Almeida R. M., Mackenzie D. J.* — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 40, p 535.
7. *Пронкин А. А., Ильин А. А., Макеев А. А., Торлаков Ю. П., Осипов Н. В.* — Физ и хим. стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 20—31, (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66.095.25+661.528+678.6

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. О. ТОРОСЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1984

В обзоре рассмотрены и систематизированы литературные данные по применению межфазного катализа в синтезе полимеров. Основное внимание уделено процессу катализа: выяснению влияния катализаторов, органических растворителей, щелочи на реакцию поликонденсации.

Метод межфазного катализа нашел широкое применение во многих областях органической химии. Он успешно применяется в синтезе симметричных и несимметричных эфиров и тиоэфиров, сложных эфиров, амидов и аминов, множества других органических реагентов [1—5]. При помощи межфазного катализа осуществляются реакции окисления, отщепления, силилирования, ряд именных реакций—Рейсерта, Михаэля, Дарзана, Виттига, Хорнера, Кори и т. д. В последнее время начались исследования по применению метода межфазного катализа в реакциях поликонденсации.

Межфазная поликонденсация известна давно. Еще в 1898 году ее принципиальную возможность описал Айнхорн [6]. Он получил поликарбонаты взаимодействием толуольного раствора фосгена с водно-щелочным раствором гидрохинона или резорцина. В 50 годы появились патенты по использованию четвертичных аммониевых солей в синтезе полимеров [7—9]. При обсуждении влияния третичных аминов на поликонденсацию фосгена с жирноароматическими гликолями высказано предположение, что третичные амины образуют с фосгеном соли аммония, которые, переходя из водной фазы в органическую, взаимодействуют с гликолем [10]. Систематические исследования по межфазной поликонденсации проведены Коршаком с сотр. [11]. С целью увеличения межфазной поверхности многие исследователи применяли различные эмульгаторы, например, Коршак с сотр. [12] предлагают применять катамин А (алкилбензилдиэтиламмонийхлорид, алкил —C_{10}—C_{16}), широко из-

вестный в настоящее время катализатор межфазного переноса [13, 14]. Считалось, что если поликонденсация имеет место на границе раздела фаз, то эмульгатор увеличивает поверхность раздела несмешивающихся жидкостей. Интересно отметить, что в описании эксперимента межфазной поликонденсации Коршак предлагает наряду с эмульгатором применять в качестве катализатора ТЭБАХ (триэтилбензиламмонийхлорид) — известный катализатор Макоши в реакциях межфазного катализа [15]. Катализ в реакциях поликонденсации обсуждался в недавнем обзоре [16], отдельная глава отводится катализу с помощью третичных аминов.

Каталитическое влияние четвертичных аммониевых солей на поликонденсацию фосгена с 2,2-ди(4-окси-3-метилфенил)пропаном отмечено Колесниковым с сотр. [17]. Авторы предполагают, что каталитическим действием обладают третичные амины и четвертичные аммониевые соли (ЧАС), не образующие нерастворимых продуктов при действии фосгена. Предполагается, что активны те ЧАС, которые способны претерпевать перегруппировки Стивенса и превращаться в третичные амины [17].

При исследовании поликонденсационных процессов модельной может служить реакция дигалоалканов с органическими кислотами в двухфазных каталитических системах [18—28] которую можно представить общей схемой:

$$m\mathrm{AH_2} + m\mathrm{Cl(CH_2)_nCl} \xrightarrow[2m\mathrm{HCl}]{} -[\mathrm{A(CH_2)_n}-]_m-$$

Применение гликолей или тиогликолей наряду с дигалоалканами открывает возможность синтеза продуктов поликонденсации.

Имаи с сотр. при изучении поликонденсации бисфенола А с 4,4-дифенилоксиддисульфохлоридом сделано предположение, что в условиях межфазного катализа бисфенол образует ионную пару с четвертичным аммониевым катионом, которая лучше растворяется в органической фазе, чем бисфенолят любого щелочного металла [29]. Это приводит к улучшению контакта мономеров в органической фазе и увеличению молекулярной массы полимеров. В синтезе полисульфонатов высокую активность проявляют бромистый тетрабутиламмоний и дициклогексил-18-краун-6 (табл. 1). Высокую молекулярную массу обеспечивает применение хлорированных углеводородов, а также нитробензол, анизол (табл. 2). В системах с краун эфирами лучше работать с едким кали, а в случае четвертичных аммониевых солей тип гидроокиси почти не влияет на ход реакции [29] (табл. 1).

Имаи с сотр. осуществили синтез эластомерных полисульфидов в условиях межфазного катализа по схеме [30]:

$$n\mathrm{BrRBr} + n\mathrm{HSR'SH} \longrightarrow -[-\mathrm{R}-\mathrm{S}-\mathrm{R'}-\mathrm{S}-]_n-$$

где $\mathrm{R}=(\mathrm{CH_2})_4$, $(\mathrm{CH_2})_6$, $-\mathrm{CH_2}-C_6H_4-\mathrm{CH_2}-$; $\mathrm{R'}=(\mathrm{CH_2})_6$, $(\mathrm{CH_2})_{10}$

В качестве катализатора применяли краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли. Наличие катализатора не влияет на выход полимера, однако увеличивает его вязкостные характеристики. Особенное увеличение молекулярной массы наблюдается в случае 18-членных краун-эфиров с

дибензо- и дициклогексано-группами, а также в присутствии симметричной четвертичной аммониевой соли—тетрабутиламмонийхлорида. Наивысшая молекулярная масса (50000—75000) получается при 80° в отсутствие растворителя. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 1

Синтез ароматических полисульфонатов и полифосфонатов с различными катализаторами в системе CH_2Cl_2—вода*

Катализатор	[η]**, *дл/г*			
	полисульфонаты		полифосфонаты	
	NaOH	KOH	NaOH	KOH
—***	0,20	—	0,05	0,05
Тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ)	1,44	—	0,58	0,36
Триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ)	1,02	—	0,21	0,21
Цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТМАХ)	1,19	—	0,60	0,70
Цетилтрибутилфосфоний бромид (ЦТБФБ)	—	—	0,33	0,28
15-Краун-5 (15-К-5)	1,31	1,28	0,09	0,21
18-Краун-6 (18-К-6)	0,99	1,11	0,14	0,30
Дибензо-18-краун-6 (ДБ-18-К-6)	0,95	1,02	0,09	0,59
Дициклогексано-18-краун-6 (ДЦ-18-К-6)	1,28	1,48	0,19	0,64
Дибензо-24-краун-8 (ДБ-24-К-8)	1,03	1,09	0,10	0,17
Дициклогексано-24-краун-8 (ДЦ-24-К-8)	0,80	1,13	0,24	0,50

* Поликонденсация проводится взаимодействием 2,5 ммол реагентов и 0,05 ммол катализаторов в 3,5 *мл* CH_2Cl_2 и 5 *мл* NaOH при 20° за 2—3 ч.

** [η] измерены в 1,1,2,2-трихлорэтане при 30°.

*** За 24 ч.

Таблица 2

Синтез ароматических полиэфиров в различных органических растворителях в присутствии ДЦ-18-К-6

Растворитель	T, °C	Время, ч	[η]*, *дл/г*
CH_2Cl_2	20	24	0,84
$CHCl_3$	20	24	0,53
1,2-Дихлорэтан	20	24	0,42
Нитробензол	20	24	0,47
»	80	2	0,51
»	100	1	0,42
Ацетофенон	20	24	0,33
Анизол	20	24	0,31

* [η] измерены в 1,1,2,2-тетрахлорэтане при 30°.

Синтез полисульфидных эластомеров из тех же реагентов в неводных средах приводит к более низкомолекулярным полимерам [31, 32].

Почти одновременно с этими сообщениями появились и другие работы о синтезе полисульфидов [33, 34], взаимодействием полисульфида натрия в 10—15% водном растворе NaOH с дихлорэтаном. В качестве катализатора применяется гидроокись тетрабутиламмония. Полиреакция в присутствии межфазного катализатора длится всего 5 *мин*, а в отсутствие его—45 *мин*. В качестве растворителя применяется дихлорметан, продукты поликонденсации которого не обнаружены. В связи с этим следует отметить, что при проведении ряда реакций алкилирования в двухфазной каталитической системе, где в качестве растворителя применяется дихлорметан, обнаруживаются и продукты его конденсации [18, 20].

Таблица 3

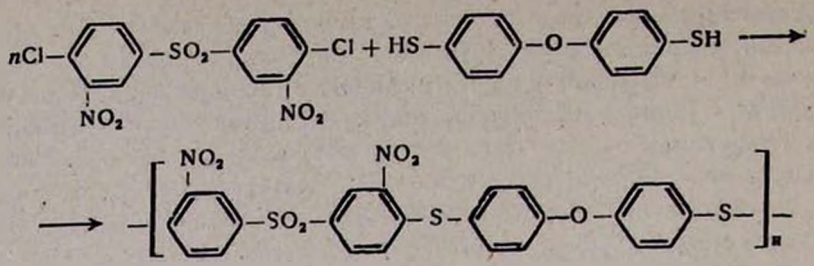
Влияние катализаторов на вязкостные характеристики полисульфидов [30], образованных поликонденсацией* 1,4-дибромбутана с 1,6-гександитиолом

Катализатор (условные обозначения)	Выход полимера, %	$[\eta]$**, *дл/г*
15-К-5	99	0,73
18-К-6	88	0,73
ДБ-18-К-6	94	0,93
ДЦ-18-К-6	95	0,84
ДБ-24-К-8	92	0,63
ДЦ-24-К-8	90	0,49
ТБАХ	99	0,83
ЦТМАХ	83	0,58
ПЭГ-2000	93	0,55
Без катализатора	99	0,51

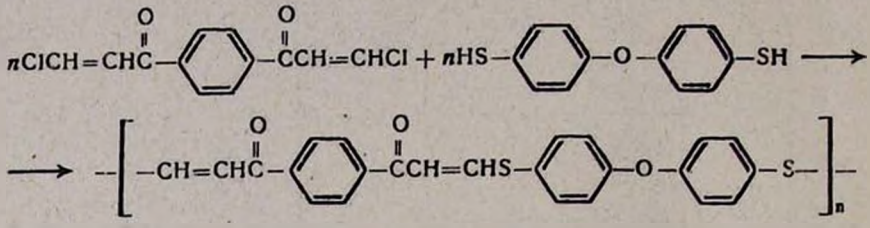
* Поликонденсация проводится взаимодействием 2,5 ммол мономеров и 0,05 ммол катализатора в 5 *мл* 1,01 *н* водного раствора едкого кали при 80° за 24 *ч*.

** $[\eta]$ измерены в хлороформе при 30°.

Известно, что нуклеофильное замещение в ароматическом кольце катализируется в условиях межфазного катализа [15, 35, 36]. В качестве модели такой реакции можно рассматривать нуклеофильное замещение 4-бромнитробензола под действием фенолята натрия [35]. Скорость реакции зависит от растворителя. Так, в неполярных растворителях реакция протекает значительно медленнее, чем в полярных. При добавлении краун-эфиров к неполярным растворителям скорость арилирования резко возрастает. Это использовано в синтезе полимеров, содержащих ароматические кольца в цепи [37]. Показано, что в реакцию поликонденсации с 4,4′-димеркаптодифенилоксидом успешно вступают соединения типа *бис*(4-хлор-3-нитрофенил)сульфона.

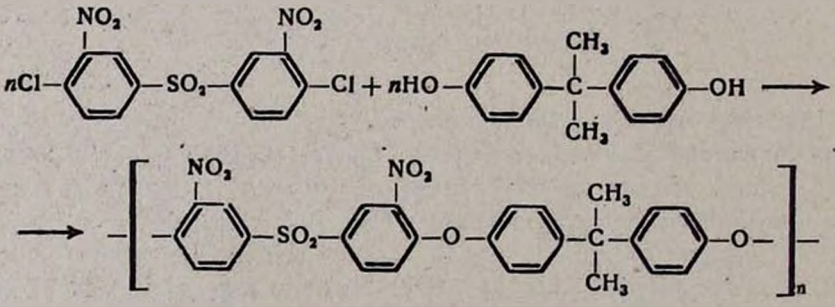


В качестве катализаторов применяются краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли, соли фосфония. Та же реакция в апротонных растворителях осуществляется при более высокой температуре (80°), а молекулярная масса полученного полимера уступает таковой при межфазной поликонденсации. Теми же авторами осуществлено нуклеофильное замещение у кратной связи.



Если процесс осуществляется в двухфазной системе хлороформ—водный раствор едкого кали, то влияние катализатора незначительно. Однако присутствие краун-эфиров увеличивает начальную скорость процесса.

Известно, что ароматические полиэфиры (полифениленоксиды) с высокой молекулярной массой получаются взаимодействием активированных ароматических дигалогенидов с бисфенолом А в полярных растворителях [38—40]. Иман с сотр. описывает аналогичную конденсацию в условиях межфазного катализа, приводящую к образованию соответствующего полимера с более высокой молекулярной массой [41]:



По результатам работы установлено, что дихлорметан эффективнее многих испробованных растворителей—хлороформа, нитробензола, анизола, 1,2-дихлорэтана. Следует отметить, что в этом случае не отмечены продукты поликонденсации дихлорметана. Испытан широкий спектр катализаторов—краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли, полиэтиленгликоли, самый эффективный—дициклогексано-18-краун-6. Показа-

но, что наибольшая молекулярная масса полиэфира получается с едким кали (табл. 4).

Ароматические полиэфиры синтезированы и другими авторами [42—44]. Так, исследована поликонденсация щелочной соли бисфенола А с эпихлоргидрином в водном диоксане в присутствии катализаторов фазового переноса [42]. По мнению авторов, катализаторы обеспечивают переход бисфенолятного аниона в органическую фазу в высокореакционноспособной форме.

Таблица 4

Влияние катализатора и щелочи на выход и вязкостные характеристики ароматических полиэфиров* [41]

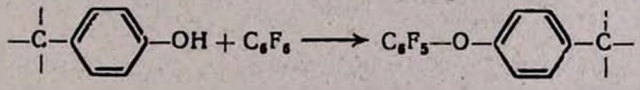
Катализатор	Щелочь	Время, ч	Выход полимера, %	$[\eta]^{**}$, *дл/г*
ТБАХ	NaOH	2	99	0,42
ЦТМАХ	NaOH	6	95	0,26
ТЭБАХ	NaOH	6	80	0,15
15-К-5	KOH	6	99	0,36
ДБ-18-К	KOH	4	99	0,37
ДЦ-18-К	KOH	1	99	0,84
ДЦ-18-К	NaOH	6	99	0,31

* Поликонденсация проводится взаимодействием 2,5 ммол реагентов и 0,05 ммол катализатора в 3,5 *мл* CH_2Cl_2 и 5 *мл* водной щелочи при 20°.

** $[\eta]$ измерены в ДМФ при 30°.

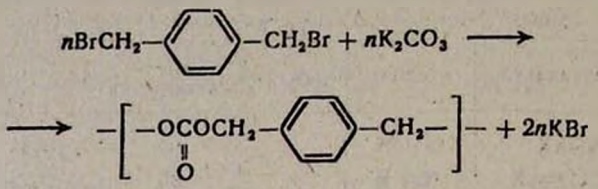
Здесь эффективен ТЭБАХ, хотя авторы предпочитают работать с полиэтиленгликолем, считая его менее токсичным и дешевым. Интересно, что, вопреки установившемуся мнению, в этом случае рост длины углеродной цепи алкильного радикала в четвертичной аммониевой соли приводит к уменьшению ее каталитической активности. На выход и молекулярную массу полимера влияет и противоион фенолятного аниона. Так, при переходе от Na^+ к K^+ выход и молекулярная масса полимера увеличиваются.

Ароматическое нуклеофильное замещение осуществлено в синтезе фторированных полимеров на базе гексафторбензола [43, 44]. Вначале авторами было изучено замещение в гексафторбензоле 4-изопропилфенолом и 4-*трет*-бутилтиофенолом в двухфазной каталитической системе твердая фаза-жидкость [43].



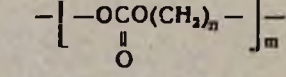
Так, осуществлена и полиреакция гексафторбензола с бисфенолами (бисфенол А, 4, 4-диоксидифенилсульфид). Изучена скорость поликонденсации в зависимости от растворителя, типа катализатора и наличия следов воды в органической фазе, которая повышает выход полимера. Наилучшие выходы получаются в диметилацетамиде при 80° в присутствии 18-краун-6.

До последнего времени применение поташа в реакциях алкилирования ограничивалось лишь его щелочной функцией. Рядом японских авторов показана возможность использования поташа и в качестве мономера [45, 46]. В принципе применение поташа исключает синтез поликарбонатов с применением ядовитого фосгена. Оказалось, что поташ способен реагировать с 1,4-*бис*-бромметилбензолом и образовать полимер с относительно высокой молекулярной массой. Реакция имеет место в присутствии 18-краун-6 в бензоле и диоксане. Процесс исследован довольно детально. Наивысший выход (50—60%) и молекулярную массу (12000) получают в диглиме с каталитическим количеством 18-краун-6.



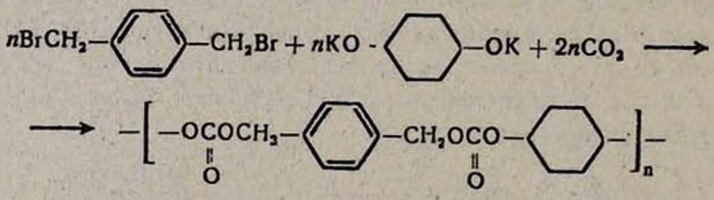
В этом случае полиэтиленгликоль является малоэффективным катализатором. Важно учитывать соотношение катализатор: поташ, наилучшие выходы получаются при соотношении 1 : 10. Следует отметить, что карбонаты лития и натрия малоэффективны, а карбонаты других металлов (Ag, Zn, Ba, Sr, Ca) совершенно неэффективны.

В случае 1,2-дибромэтана и 1,3-дибромпропана, как и следовало ожидать, получаются поликарбонаты с хорошими выходами и молекулярными массами (25000—30000).

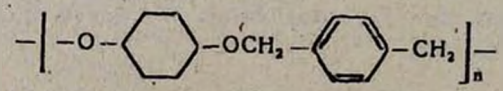


Интересно, что в обычном межфазном катализе применение поташа в синтезе эфиров угольной кислоты без использования фосгена, предложено значительно позже [47]. Однако здесь реакция идет лишь в присутствии кислого углекислого калия. В качестве катализатора применяется метилтриоктиламмонийхлорид.

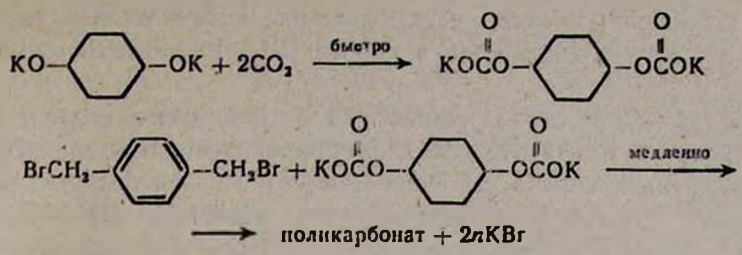
Предлагается синтез линейных поликарбонатов взаимодействием CO_2 с 1,4-дибромметилбензолом и дикалий гликолятом [48, 49].



Реакция осуществляется в среде диоксана, катализатор—18-краун-6. Очевидно, что в этом случае реализуется трехфазная каталитическая система газ—жидкость—твердое тело, которая не часто встречается на практике. В отсутствие катализатора получаются следы поликарбоната, а без CO_2 образуется.



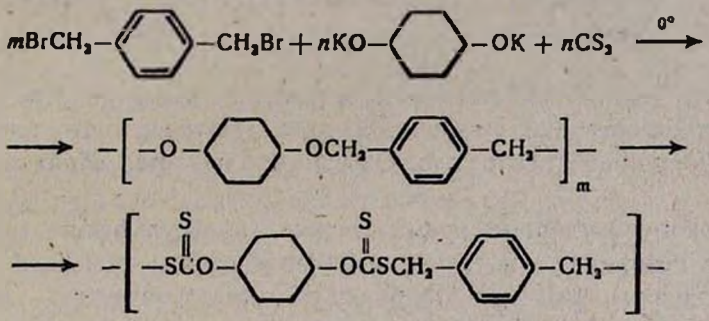
Авторами предлагается следующий механизм полиреакции.



Вторая стадия протекает медленнее в отсутствие катализатора. Авторами выявлено влияние различных краун-эфиров на реакцию поликонденсации [49].

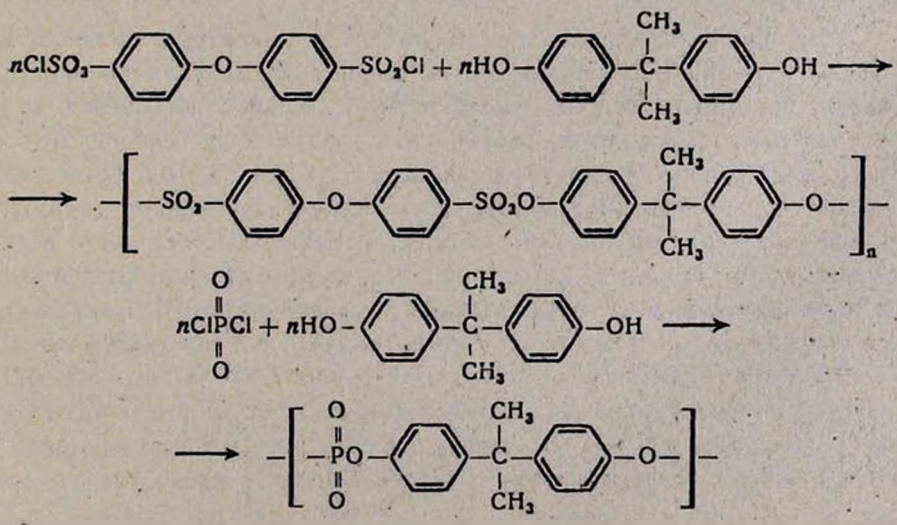
Поликарбонаты получаются также при замене дикалиевой производной 1,4-циклогексадиола аналогичными производными 1,4-диоксиметилбензола и бисфенола А.

Замена двуокиси углерода на сероуглерод приводит к синтезу интересных серусодержащих полимеров [50].



Предполагается, что одновременно имеют место нуклеофильная атака аниона алкоголята на бромпроизводное и присоединение тиокарбоната. Реакция осуществляется как в апротонных диполярных растворителях, так и в диоксане, бензоле и т. д. в присутствии 18-краун-6.

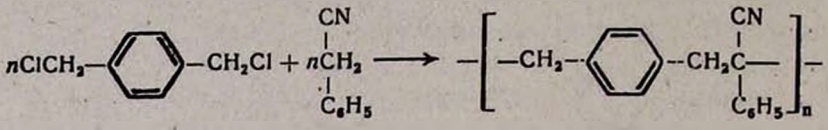
В условиях межфазного катализа синтезированы полисульфонаты и полифосфонаты [29, 51—54].



В отсутствие катализаторов получаются низкомолекулярные продукты. Прекрасно иллюстрируется влияние катализаторов на молекулярную массу поликонденсата в работе [51]. Результаты приведены в табл. 1.

При синтезе сложных полиэфиров из дикалиевых солей дикарбоновых кислот и алифатических дибромидов проводится сравнение процесса поликонденсации в условиях межфазного катализа с таковыми в диполярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО, ГМФТА). Однако для этого конкретного случая преимущества межфазного катализа не обнаружены [54].

Рассмотренные нами выше работы посвящены синтезу гетероцепных полимеров. Однако метод межфазного катализа можно распространить и на карбоцепные полимеры [55—57]. Синтез осуществляется поликонденсацией 1,4-*бис*-хлорметилбензола с фенилацетонитрилом и родственными соединениями.



В этом случае наибольшая молекулярная масса получается в присутствии четвертичной аммониевой соли. Интересно, что здесь едкий натр эффективнее едкого кали. Обычно наблюдается обратный эффект [2—5].

Высокомолекулярные ароматические полисульфиды получены в условиях межфазного катализа поликонденсацией сульфида натрия с дибромалканами [51, 58] Наибольшую каталитическую активность проявляет цетилтрибутилфосфонийхлорид.

$$n\mathrm{Br(CH_2)_mBr} + n\mathrm{Na_2S} \longrightarrow -[-(\mathrm{CH_2})_m\mathrm{S}-]_n-$$

$$m = 6-10$$

Полиэфиры синтезированы взаимодействием бисфенола А с 1,4- или 1,3-*бис*-бромметил (хлорметил) бензолами в условиях межфазного катализа [59].

Установлено, что природа растворителя, температура процесса, количество применяемой гидроокиси не влияют на молекулярную массу и выход полимера. Авторы отмечают относительное повышение выходов в случае применения бромметильных производных бензола. Эти же авторы синтезировали полимеры на базе 1,4- или 1,3-*бис*-бромметилбензолов и себациновой кислоты. *пара*-Изомер проявляет меньшую активность по сравнению с *мета*-изомером. Реакция имеет место в смеси ацетонитрил: бензол (1 : 1) при 80°. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора аликвота-336. Однако следует отметить, что молекулярная масса полученных продуктов невысока—около 4000 [60].

Иман с сотр. изучали поликонденсацию 1,4-*бис*-хлорметилбензола с бензолсульфамидом [61]. Из широкого спектра применяемых растворителей наиболее эффективным оказался бензол, в среде которого по-

лучаются полимеры с наибольшим выходом и наибольшей вязкостью. Из катализаторов эффективными оказались ТЭБАХ, ЦТМАХ.

Попытка исследовать механизм поликонденсации в условиях межфазного катализа сделана в сообщениях [62, 63]. Изучены поликонденсации 2,2-*бис*(4-оксифенил)-1,1-дихлор-этана и бисфенола-А с изофталоилхлоридом в системе дихлорметан—вода—гидроокись натрия в присутствии каталитических количеств ТЭБАХ или гидроокиси тетрабутиламмония. Для доказательства протекания процесса поликонденсации в органической фазе через образование устойчивой ионной пары бисфенолятного аниона с катионом аммония авторами синтезированы и идентифицированы элементным анализом, ИК и ПМР спектральными методами бисфеноляты тетрабутиламмония и триэтилбензиламмония.

Установлено, что из водных растворов в дихлорметан экстрагируется ионная пара бисфенолятного аниона с тетрабутиловым катионом. Проведена оценка влияния на скорость реакции интенсивности перемешивания, типа катализатора, строения бисфенола и температуры реакционной смеси. Молекулярная масса возрастает с увеличением скорости перемешивания, а потом начинает падать. Это, по мнению авторов, связано с переходом процесса поликонденсации из диффузионной области в кинетическую. В результате последнего увеличивается выход продуктов побочной реакции гидролиза COCl-группы. Следует отметить, что Коршак считает характерной особенностью межфазной поликонденсации ее гетерогенность [11], а в таких процессах, как известно, главная роль принадлежит диффузионным факторам.

Применение катализатора увеличивает скорость взаимодействия в 2—5 раз. Следует отметить, что менее липофильный триэтилбензиламмониевый катион не обеспечивает переход бисфенолятного аниона из водной фазы в органическую. Однако и в этом случае образуется полимер с большей молекулярной массой. Это ввело авторов в заблуждение при выяснении вопроса, где происходит реакция—в водной фазе или органической? Сложность механизма межфазной поликонденсации отмечал Коршак. Разбирая результаты собственных исследований, а также работы других авторов [11], он приходит к заключению, что каждый конкретный случай имеет свою зону протекания поликонденсации—водная, органическая фаза или же граница раздела фаз. По-видимому, это имеет место и в поликонденсации в условиях межфазного катализа, что отличается от обычной межфазной поликонденсации лишь применением фазовых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Compendium of phase transfer reactions and related sinthesis methods listed according to type of compound formed. Keller W. F., Switzeland, Fluka Ag. 1979, p. 165.
2. *Dehmlow E. V., Dehmlow S. S.* — Phase transfer catalysis Veinheim, Deerfild. Beach Basel, Verlog Chemie, 1979, p. 316.
3. *Starks Ch. M., Liotta Ch.* — Phase transfer catalysis. principles and techniques, New York, San Francisko. Academic press, 1978, p. 373.

4. *Вебер В., Гокель Г.*—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 327.
5. *Яновская Л. А., Юфит С. С.* — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с. 184.
6. *Einhorn A.* — Lieb. Ann., 1898, Bd. 300, s. 35—36.
7. *Kohler R., Pielsch H.* — Germ. pat. 944995 (1956); C. A.. 53, 1831 (1959).
8. *Boffenbruch Z., Schnell H.* — Germ. pat. 959497 (1957); C, A., 53, 13665 (1959).
9. *Conix A., Laridon U. L.* — Belg. pat. 563173 (1958); C. A., 55, 25356 (1961).
10. *Schnell H.* — Angew. Chem., 1961, v. 73, № 17—18, p. 629.
11. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* — Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, с. 295.
12. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* — Полиарилаты. М., Наука, 1964, с. 125.
13. *Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 708—711.
14. *Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т.* — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 8, с. 1628—1632.
15. *Макоша М.* — Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 12, с. 2174—2202.
16. *Коршак В. В.*—Усп. хим., 1982, т. 51, вып. 12, с. 2096—211.
17. *Колесников Г. С., Эль Саид Али Хасан, Смирнова О. В.* — ВМС, 1965, т. 7, № 1, с. 129—134.
18. *Dehmlow E. V., Schmidt J.* — Tetrah. Lett., 1976, № 2, p. 95—96.
19. *Bashall A. P.; Collins J. T.* — Tetrah. Lett., 1975, № 40, p, 3489—3490.
20. *Mckillop A., Flaud J. C., Hug R. P.* — Tetrah., 1974, v. 30, № 11, P. 1379—1382.
21. *Cabidds S., Maccoloni A., Secci M.* — Synthesis, 1976, № 12, p. 797—799.
22. *Вейганд-Хильгетаг.* — Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969, с. 354.
23. *Caudet G., Guillaument G., Laubinoux B.* — Synthesis, 1976, № 7, p. 541—542.
24. *Dou H. M., Ludwikow M., Hassanaly P., Kister J., Metzger J.* — Heteroc. Chem., 1980, v. 17, № 2, p. 393—395.
25. *Люшин М. М., Биманос Я. Б., Хамада Б.* — ХГС, 1983, № 8, с. 1040—1041.
26. *Makosza M., Serafinova B.* — Roczn. Chem., 1966, v. 40, F. 10, f. 1647—1956.
27. *Makosza M., Bialecka B., Ludwikow M.* — Tetrah. Lett., 1972, № 23, p. 2391—2394.
28. *Jonczyk A., Serafin B., Makosza M.* — Roczn. Chem., 1971, v. 45, F. 12, p. 2097—2105.
29. *Imai J.* — Macromol. Sci. Chem., 1981, v. A15, № 5, d. 833—852.
30. *Imai* J., *Kato A., Keda M.* — J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1979, v. 17, № 9, k, 579—583.
31. *Marrel C. S., Kotsh A.* — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 1, p. 481.
32. *Marvel C. S., Aldrich P. M* — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 1, p. 1978—1981;
33. *Petit C. R.* — J. Polym. Chem., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 345—354.
34. *Petit C. R., Petit C. R.* III — Chem. Ed., 1978, v. 85, № 3, p. 472.
35. *Литвак В. В., Шейн С. М.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 8, с. 1723—1727.
36. *Яновская Л. А.* — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1983, № 9, вып. 4, с. 11—20.
37. *Imai J., Ueda M., Komatsu M., Urushibata H.* — Macromol. Chem., Rapid. Co m mun, 1980, v.1, № 10, p. 681—685.
38. *Johnson R. N., Tarnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F. Merriam C. N.* — Polym. Sci., 1967, v. A1. № 5, p. 2375—2378.
39. *Rose J. B.* — Polymer, 1974, v. 15, № 3, p. 456—461.
40. *Riffle J. S., Freelin R. G., Banthia A. K., McGrath J. E.* — J. Macromol. Sci., 1981, v. A15, № 5, p. 967—993.
41. *Imai J., Ueda M., Ii M.* — J. Polymer. Sci., Polym. Lett. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 85—89,
42. *Bantia A. K., Lansford D., Webster D. C., McGraft J. E.* — J. Macromol. Sci. Chem., 1981, v. A15, № 5, p. 943—946.
43. *Kellman R., Gerby D. I., Williams J. C., Wellians R. F., Bates R. B.* — Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1982, v. 23, № 1 c. 174—176.

44. *Kellman R., Gerby D. J., Williams R. F., Morgan J, L.* — Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1980, v. 21, № 2, p. 264—165.
45. *Soga K., Hosoda S., Ikega S.* — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979, v. 17, p. 517—529.
46. *Soga K., Hosoda S., Jkeda S.*, — J, Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 611 –612.
47. *Lissel M., Dehmlow E. V.* — Chem. Ber., 1981, v. 114, № 3, p. 1210—5215.
48. *Soga K., Toshida Y., Hosoda S., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1977, v. 178, № 11, p. 2747—2751.
49. *Soga K., Toshida Y., Hosoda S., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1978, v. 179, № 10, p. 2379—2386.
50. *Soga K., Toshida Y., Hattory, Nagata K., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1980, v. 181, № 5, p. 949—984.
51. *Imai J., Ueda M., Ii M.* — Macromol. Chem., 1978, v. 179, № 9, p. 2085—2087.
52. *Imai J., Sato M., Ueda M.* — Macromol. Chem., Rapid. Commun., 1980, v. 3, № 1, p. 905—908.
53. *Ueda M., Takasava R., Imai J.* — Macromol. Chem., Rapid. Commun., 1982, v. 3, № 12, p. 905—908.
54. *Ueda M., Sakui N., Imai J.* — Кобунси Робунси, 1981, v. 38, № 6, p. 443—445, РЖХ, 1983, 2С485.
55. *Imai J., Nguen T. Q., Ueda M.* — J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1981, v. 16, № 4, p. 205—210.
56. *Imai J., Komeyama A., Nguen T. Q., Ueda M.* — J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1981, v. 19, № 18, p. 2997—3003.
57. *Imai J., Ueda M.* — Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1982. v. 23, № 1, d. 164—165.
58. *Ueda M., Oishi Y., Sakai J. N.* — Macromolecyles, 1982, v. 15, № 2, p. 248—251
59. *Gameron G. G., Low K. S.* — Macromol. Chem., Rapid. Commnn., 1982, v. 3, № 2, p. 99—102.
60. *Gameron G. G., Low K. S.* — Polymer, 1981, v. 22, № 2, p. 272—275.
61. *Imai J., Komata H.* — Кобунси Ромбунси, 1983, v. 40, № 3, p. 165—165, РЖХ, 1983, 18С, 313.
62. *Brzozowski Z. K., Petrus J., Dubczynski J.* — Macromol. Sci., 1979, v. A13, № 7, p. 887—897.
63. *Brzozowski Z. K., Dubczynski J., Petrus J.* — Macromol. Sci., 1979, v. A13, № 7, с. 875—886.