

УДК 541.64:542.952:547.588.141

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ, N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ¹

© 2011 г. И. В. Татарина, Л. В. Морозова, М. В. Маркова, А. М. Васильцов,
А. В. Иванов, Г. Ф. Мячина, С. С. Хуцишвили, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

Учреждение Российской академии наук
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 04.05.2010 г.

Принята в печать 15.09.2010 г.

Полифункциональные реакционноспособные сополимеры ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля получены в присутствии ДАК (2 мас. %, 80°C, 50 ч) с выходом до 98% и ММ до 4800. Синтезированные сополимеры парамагнитны ($N = 2.0 \times 10^{15} - 2.0 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$) и проявляют свойства органических полупроводников ($\sigma = 0.9 \times 10^{-11} - 2.8 \times 10^{-7} \text{ См/см}$ после допирования I_2).

Интерес к исследованию пиррольных структур поддерживается их широким распространением в природных объектах (хлорофилл, гемоглобин, гемин, витамин B_{12} , цитохромы, антибиотики, феромоны, токсины) [1–4]. Возрастающее в последние десятилетия внимание к полимерам N-винилпирролов, а также N-винилгетероциклов с аннелированным пиррольным кольцом (N-винилиндол, N-винилкарбазол) обусловлено их использованием в дизайне полупроводников с заданными характеристиками и применением в высоких технологиях — оптоэлектронике и спинтронике [5–8].

Пиррол-2-карбальдегиды являются интермедиатами и строительными блоками в синтезе различных олигопиррольных систем [9], анионных рецепторов для биомедицинского анализа, порфиринов [10, 11], лигандов для металлокомплексов [12–14] и сопряженных полимеров [15, 16]. Они также находят применение для модификации протеинов [17] и липидов [18].

Недавно ставшие доступными N-винилпиррол-2-карбальдегиды [19, 20] привлекают особое внимание вследствие практически неограниченных возможностей, которые они предоставляют для полимераналогичных превращений макромолекул, полученных на их основе. Ранее [21] нами исследована радикальная гомополимеризация

(ДАК, 2 мас. %, 60–80°C, 24–50 ч) ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов и получены парамагнитные олигомеры ($10^{17} - 10^{18} \text{ г}^{-1}$) с выходом до 27% и ММ около 3200. Проиллюстрирована [21] также способность поли-N-винилпиррол-2-карбальдегидов вступать в реакцию с анилином (1 мас. % CF_3COOH , 20–80°C, 5 ч) с образованием оснований Шиффа (степень превращения 10–78%). Модификация олигомеров по альдегидной группе этантиолом (1 мас. % CF_3COOH , 20–60°C, 3–8 ч) приводила к образованию олигомеров, содержащих до 33% звеньев с тиацетальными группами [21].

В продолжение этих исследований с целью синтеза новых функционализированных сополимеров изучена радикальная сополимеризация N-винилпиррол-2-карбальдегидов с доступными сомономерами: стирол, N-винилпирролидон (**ВП**) и винилглицидиловый эфир этиленгликоля (**ВГЭ**) в присутствии ДАК (2 мас. %) при 80°C, 50 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные N-винилпиррол-2-карбальдегиды—N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид (**ВПК-1**), N-винил-5-(2-тиенил)пиррол-2-карбальдегид (**ВПК-2**), N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегид (**ВПК-3**), N-винил-4,5-дигидробензо[g]индол-2-карбальдегид (**ВПК-4**) получены модифицированной реакцией Вильсмайера—Хаака с использованием комплексов

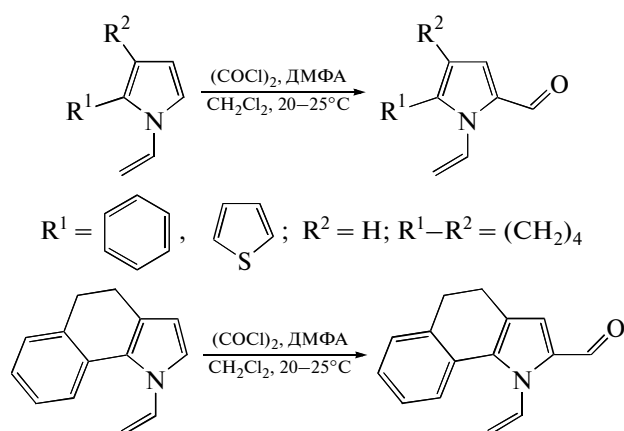
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-3230.2010.3).

E-mail: boris_trofimov@iioch.irk.ru (Трофимов Борис Александрович).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{\text{кип}} (T_{\text{пл}})$, °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	Литература
ВПК-1	—	1.6550	[19, 20]
ВПК-2	(34–35)	—	[19, 20]
ВПК-3	—	1.5762	[19, 20]
ВПК-4	(133–135)	—	[19, 20]
Стирол	145.2/760	1.5468	[22]
ВП	68/2	1.5132	[23]
ВГЭ	76/6	1.4480	[24]

ROCl₃–ДМФА или (COCl)₂–ДМФА (выходы до 97%) [19, 20]:



Для полимеризации использовали мономеры, очищенные колоночной хроматографией (основная окись алюминия, элюент *n*-гексан : эфир = 3 : 1), чистоту контролировали методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹H, константы мономеров (табл. 1) соответствовали литературным данным [19, 20]. Сомономеры стирол, N-винилпирролидон и ВГЭ [22–24] очищали дистилляцией (табл. 1).

Бензол, *n*-гексан, 1,4-диоксан очищали по общепринятым методикам [25]. В качестве инициатора использовали ДАК, дважды перекристаллизованный из этанола ($T_{\text{пл}} = 102^\circ\text{C}$).

ИК-спектры сополимеров N-винилпиррол-2-карбальдегидов в области 400–4000 см⁻¹ регистрировали на приборе “Bruker IFS25” в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР ¹H получали на приборе “Bruker DPX 400” (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан.

Электрическую проводимость измеряли с использованием стандартного тераомметра Е6-13А. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток путем прессования под давлением 70 МПа. Допирование полимеров йодом проводили диффузионным способом из газовой фазы.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре “ELEXSYS E-580 Bruker” на частоте 9.7 ГГц в непрерывном и импульсном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали методом двойного интегрирования с применением калиброванных стандартов (дифенилпикрилгидразил). Для определения релаксационных характеристик использовали стандартные импульсные последовательности. Для спин-решеточной релаксации (T_1) трехимпульсная последовательность π - T - $\pi/2$ - τ - π (стимулированное эхо), для спин-спиновой релаксации (T_2) – двухимпульсная последовательность $\pi/2$ - τ - π , где $\pi/2 = 20$ нс, $\tau = 250$ нс и $T = 750$ нс. Параметры T и τ подбирали таким образом, чтобы амплитуда сигнала эхо была максимальной и спад ее соответствовал максимальному выходу экспоненты на нулевую линию [26].

Кривые образцов ТГА и ДТА снимали на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия), максимальная температура 700°C, скорость нагревания на воздухе 5 град/мин, чувствительность ДТА 1/10.

ММ определяли изопиестическим методом в бензоле при 60°C, стандарт азобензол [27].

Кривые осаждения при турбидиметрическом титровании получали на фотоэлектрокалориметре ФЭК-М. Сополимеры растворяли в бензоле, в качестве осадителя использовали *n*-гексан.

Количественную оценку состава сополимеров N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида со стиролом проводили ИК-спектроскопически по интенсивности полосы 1667 см⁻¹, характерной для валентных колебаний карбонильной группы, по методике, описанной в работе [28]. Предварительно была доказана выполнимость закона Ламберта–Бугера–Бера для растворов этого сополимера в диоксане.

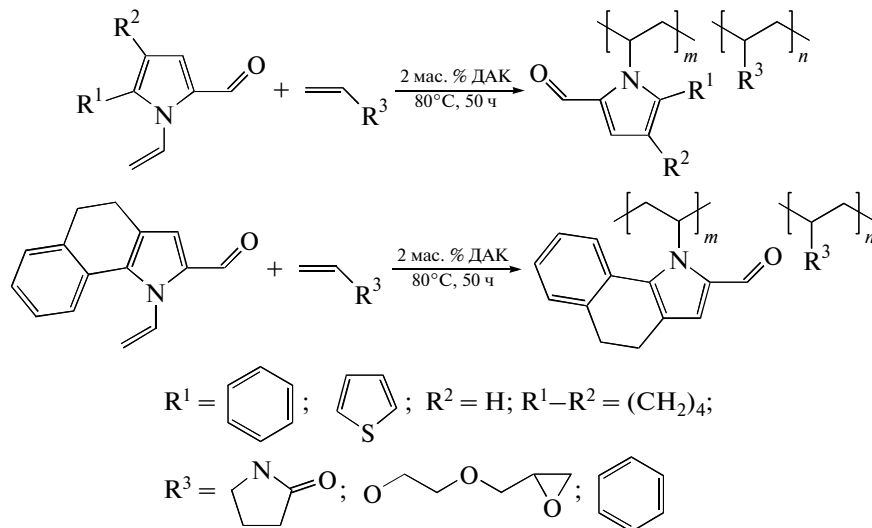
Сополимеризация N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегида (ВПК-3) и стирола (типовой опыт)

Сополимеризацию 0.36 г (2.06 ммоль) ВПК-3 и 0.64 г (6.17 ммоль) стирола в присутствии 0.02 г (0.12 ммоль, 2 мас. %) ДАК проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона (80°C, 50 ч). Сополимер растворяли в 1 мл бензола и осаждали в 30 мл *n*-гексана, промывали осадителем (3 × 20 мл) и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) до постоянной массы. Получили 0.50 г (выход 50%) сополимера в виде порошка бежевого цвета, $T_{\text{пл}} = 138\text{--}142^\circ\text{C}$. Состав сополимера рассчитывали по данным элементного анализа (содержание азота). Найдено, %: С 86.57; Н 8.00; N 2.28. Характеристики сополимера приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что N-винилпиррол-2-карбальдегиды легко вступают в сополимеризацию со стиролом, N-винилпирролидоном и ВГЭ (ДАК

2 мас. %, 80°C, 50 ч), образуя функционализированные линейные растворимые (бензол, хлороформ, диоксан) сополимеры (порошки или смолы) с выходом до 98% (табл. 2).



Структура и состав сополимеров подтверждены методами спектроскопии ИК и ЯМР 1H , а также данными элементного анализа.

В ИК-спектрах сополимеров исчезают полосы поглощения винильных групп (3100–3121, 1630–1643, 1620, 1204, 966–976, 865–877, 581–606 cm^{-1}). Полосы остальных групп и связей уширены, как это характерно для полимеров. Появляются полосы полимерной цепи (CH , CH_2): 2925, 2870 cm^{-1} . В спектрах сохраняются полосы поглощения пиррольного кольца в области 1539–1565, 1366–1387, 1300–1324, 704–724 cm^{-1} и карбонильной группы 1655–1670 cm^{-1} , для сополимеров с ВГЭ: 1096–1123 cm^{-1} ($C-O$); 3059, 911–920, 854–860 cm^{-1} (эпоксидное кольцо); для сополимеров со стиролом: 1580, 790, 760–765 cm^{-1} (бензольное кольцо); для сополимеров с N-винилпирролидоном: 1690 cm^{-1} ($C=O$) и 1500 cm^{-1} (колебания цикла).

В спектрах ЯМР 1H полимеров исчезают сигналы винильной группы 4.90–5.27 и 5.05–5.41 м.д. ($=CH_2$) и 7.19–7.54 м.д. ($CH=$), при этом появляются широкие сигналы в области 2.70 м.д. ($-CH_2-$ полимерной цепи) и 3.50 м.д. ($N-CH$). Сигналы пиррольного кольца (6.70–7.05, 6.54–6.80 м.д.) и формильной группы $HC=O$ (9.11–9.54 м.д.) остаются практически неизменными.

Данные турбидиметрического титрования – плавный ход зависимости оптической плотности от доли осадителя (система бензол–n-гексан) подтверждают получение сополимеров и отсут-

ствие примесей соответствующих гомополимеров.

Ранее нами было показано, что для N-винилпиррол-2-карбальдегидов характерна низкая активность в радикальной полимеризации [21]. В этом случае важную роль на стадии роста цепи играют пространственные факторы: большой объем замещенных пиррольных структур уменьшает вероятность соударения молекул с растущим макрорадикалом, к тому же и сам активный радикальный центр стерически заблокирован [1]. Ингибирующее влияние на процесс полимеризации также оказывает взаимодействие растущего радикала с соседними карбонильными заместителями через пространство как в одной макромолекуле, так и межмолекулярно [21].

Экспериментально установлено, что сополимеры N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и ВГЭ образуются при любом исходном соотношении сомономеров. Их состав и ММ определяются, как обычно, составом исходной мономерной смеси и строением (реакционной способностью) сомономера. Необходимо отметить, что во всех случаях (кроме ВГЭ) выход сополимеров падает с ростом доли карбальдегидного сомономера в реакционной смеси, а величина ММ не превышает 4800 и изменяется симбатно доли N-винилпиррольной компоненты в исходной смеси сомономеров, кроме сополимеризации с ВГЭ (табл. 2).

Ранее показано [21], что для поли-N-винилпиррол-2-карбальдегидов характерны низкие ММ (1800–3200). При сополимеризации с ВГЭ

Таблица 2. Сополимеризация N-винилпиррол-2-карбальдегидов (M_1) с виниловыми мономерами (M_2) (ДАК 2 мас. %, 80°C, 50 ч, в массе)

Состав исходной смеси, мол. доли		Выход, %	Состав сополимера, мол. доли*		$T_{пл}$, °C	ММ
M_1	M_2		m_1	m_2		
N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид–винилглицидиловый эфир этиленгликоля						
0.10	0.90	16	0.44	0.56	смола	1650
0.25	0.75	24	0.56	0.44	смола	1750
0.50	0.50	39	0.61	0.39	84–86	1900
0.75	0.25	46	0.66	0.34	85–87	1900
0.90	0.10	61	0.77	0.23	88–90	2300
N-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегид–стирол**						
0.10	0.90	98	0.17	0.83	120–124	4800
0.25	0.75	60	0.19	0.81	116–120	4700
0.50	0.50	57	0.49	0.51	108–112	4400
0.75	0.25	24	0.77	0.23	98–102	4100
0.90	0.10	22	0.88	0.12	95–98	3900
N-винил-5-(2-тиенил)пиррол-2-карбальдегид–N-винилпирролидон						
0.10	0.90	89	0.10	0.90	смола	2600
0.25	0.75	70	0.27	0.73	смола	2300
0.50	0.50	47	0.40	0.60	78–82	2100
0.70	0.30	36	0.53	0.47	81–85	2000
0.80	0.20	21	0.54	0.46	81–85	2000
N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегид–стирол						
0.10	0.90	90	0.14	0.86	140–144	4300
0.25	0.75	50	0.19	0.81	138–142	4200
0.50	0.50	26	0.36	0.64	134–138	3800
0.70	0.30	17	0.51	0.49	128–132	3400
N-винил-4,5-дигидробензо[g]индол-2-карбальдегид–стирол***						
0.10	0.90	72	0.11	0.89	142–146	3800
0.25	0.75	56	0.13	0.87	140–144	3800
0.50	0.50	23	0.27	0.73	132–136	3500
0.70	0.30	20	0.41	0.59	126–130	3000
0.80	0.20	16	0.43	0.57	124–128	3000
N-винил-4,5-дигидробензо[g]индол-2-карбальдегид–винилглицидиловый эфир этиленгликоля****						
0.10	0.90	10	0.10	0.90	смола	1600
0.25	0.75	19	0.16	0.84	смола	1650
0.50	0.50	38	0.23	0.77	94–96	1850
0.75	0.25	43	0.29	0.71	96–98	1900
0.90	0.10	59	0.34	0.66	98–100	2000

* Расчет по данным элементного анализа (содержание азота или серы).

** Расчет состава сополимера по данным ИК-спектров.

*** Полимеризация при 60°C в бензоле (мономеры : бензол = 1 : 1).

**** Полимеризация в бензоле (мономеры : бензол = 1 : 1).

дополнительный вклад в снижение ММ и выходов сополимеров вносит малая активность ВГЭ в радикальной полимеризации [1, 29]. Например, при сополимеризации ВПК-1 и ВГЭ с увеличени-

ем доли последнего выход сополимеров уменьшается от 61 до 16%, а ММ от 2300 до 1650 (табл. 2). При большом содержании ВГЭ сополимеры представляют собой смолы.

Таблица 3. Электропроводность сополимеров

Сополимер	σ , См/см		Содержание I ₂ , %
	недопированный	допированный I ₂	
ВПК-3 : стирол (0.14 : 0.86)	4.2×10^{-13}	0.9×10^{-11}	11
ВПК-3 : стирол (0.36 : 0.64)	3.7×10^{-13}	7.0×10^{-11}	31
ВПК-4 : ВГЭ (0.29 : 0.71)	3.5×10^{-13}	2.8×10^{-7}	62
ВПК-4 : ВГЭ (0.34 : 0.66)	6.6×10^{-14}	1.8×10^{-7}	61
ВПК-2 : ВП (0.54 : 0.46)	5.1×10^{-13}	2.5×10^{-7}	64

Таблица 4. Характеристики сигналов ЭПР сополимеров

Образец, №	Сополимер	N , г ⁻¹	ΔH , Гс	g -фактор	Параметр асимметрии А/В
1	ВПК-3 : стирол (0.36 : 0.64 мол. доли)	2.0×10^{17}	7.7	2.0051	1.23
2	ВПК-3 : стирол (допированный I ₂)	6.7×10^{17}	10.2	2.0055	0.84
3	ВПК-4 : ВГЭ (0.34 : 0.66 мол. доли)	2.0×10^{15}	8.0	2.0050	1.36
4	ВПК-4 : ВГЭ (допированный I ₂)	6.5×10^{17}	13.3	2.0060	0.97

Увеличение содержания ВПК-1 в исходной смеси при сополимеризации со стиролом приводит к снижению выхода сополимеров от 98% до 22% и ММ от 4800 до 3900 (табл. 2), что согласуется с относительно низкой активностью N-винилпирролов в радикальной сополимеризации со стиролом [30, 31]. При этом полученные сополимеры отличаются более высокой ММ (3000–4800) по сравнению с аналогичными гомополимерами N-винилпиррол-2-карбальдегидов [21].

Синтезированные сополимеры обладают электрической проводимостью порядка 10^{-13} – 10^{-14} См/см, которая после допирования образцов йодом возрастает до 10^{-7} – 10^{-11} См/см (табл. 3). Полученные значения электропроводности позволяют отнести сополимеры к классу высокоомных органических полупроводников. Согласно структуре полученных сополимеров можно предположить, что механизм генерации и транспорта носителей заряда в них аналогичен установленному для виниловых полимеров с насыщенной основной цепью и локализованными сопряженными фрагментами в боковой цепи [32, 33].

Сополимеры ВПК-3 : стирол = 0.36 : 0.64 мол. доли (образец 1) и ВПК-4 : ВГЭ = 0.34 : 0.66 мол. доли (образец 3) парамагнитны (табл. 4). Для полимеров, не имеющих развитой системы сопряженных связей, это может быть обусловлено поляронами (ион-радикалами), которые могут возникать за счет внутри- или межмолекулярного переноса электрона от донорной части молекулы (в данном случае пиррольного фрагмента) к акцепторной части (альдегидной группе) [34, 35]. Сигналы сополимеров характеризуются асиммет-

ричной формой линии, однако в отличие от гомополимеров ($A/B < 1$, 0.96 и 0.85 для ВПК-3 и ВПК-4 соответственно [21]) имеют параметр асимметрии сигнала больше единицы (табл. 4). Кроме того, по сравнению с гомополимерами (1.3×10^{18} и 2.7×10^{17} г⁻¹ для ВПК-3 и ВПК-4 соответственно [21]) концентрация парамагнитных центров сополимеров несколько ниже, а величина g -фактора заметно отличается от чисто спинового значения $g = 2.0023$ (табл. 4), что свидетельствует о наличии в исходном сополимере вклада спин-орбитальных взаимодействий. Асимметрия же сигнала ЭПР исходных образцов 1 и 3 ($A/B > 1$) может быть вызвана наложением нескольких сигналов от различных парамагнитных центров. Сигналы сополимеров достаточно узкие (7.7 и 8.0 Гс), что позволяет при комнатной температуре в импульсном режиме зарегистрировать спиновое эхо и узнать для этих образцов время релаксации (табл. 5), определяющее ширину резонансной линии. Каждый сополимер характеризуется временем спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций из двух составляющих (табл. 5). Это свидетельствует о сложном характере взаимодействий неспаренных электронов с окружением, а также согласуется с предположением о наличии в исследованных сополимерах нескольких (двух) типов парамагнитных центров. Как следует из табл. 5, $T_1 \gg T_2$, что характерно для магниторазбавленных парамагнетиков [36].

Допирование йодом сополимеров (ВПК-3 : стирол и ВПК-4 : ВГЭ) приводит к существенным изменениям характеристик сигнала ЭПР: изменению формы линии, увеличению g -фактора и уширению линий сигналов (табл. 4). Параметры

Таблица 5. Релаксационные характеристики T_1 и T_2 [37] сополимеров (комнатная температура)

Образец, №*	Время спин-решеточной релаксации (T_1)**, нс	Время спин-спиновой релаксации (T_2)***, нс
1	$T_1' = 13795$	$T_2' = 238$
	$T_1'' = 44897$	$T_2'' = 1453$
2	$T_1' = 8414$	$T_2' = 282$
	$T_1'' = 47626$	$T_2'' = 1101$
3	$T_1' = 21423$	$T_2' = 149$
	$T_1'' = 82390$	$T_2'' = 2023$

* По табл. 4.

** T_1' – вклад, обусловленный спин-решеточным взаимодействием; T_1'' – вклад в тепловое рассеяние энергии за счет дипольного спин-спиновой взаимодействия.*** T_2' – вклад в релаксацию обменного спин-спиновой взаимодействия; T_2'' – вклад, обусловленный процессами гомогенного уширения.

асимметрии становятся меньше единицы, увеличивается концентрация парамагнитных центров до $6.7 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Измерение релаксационных характеристик для допированных йодом сополимеров при комнатной температуре было выполнено только для образца 2, тогда как для образца 4 зарегистрировать сигнал электронного спиновой эха не удалось. Увеличение же значения g-фактора может быть обусловлено дополнительным взаимодействием неспаренного электрона с атомами йода.

Исследование термоокислительной деструкции на примере сополимера ВПК-3 : стирол (0.14 : 0.86, мол. доли) показало его стабильность до 30°C. При 320°C потеря массы составляет 20%, далее в интервале 330–345°C сополимер быстро теряет массу (до 90%). На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических пика при 330 и 350°C ($\Delta T = 55^\circ\text{C}$) и один экзотермический пик при 385°C ($\Delta T = 18^\circ\text{C}$). Распад сополимера завершается при 400°C.

Таким образом, в свободнорадикальных условиях получены новые полифункциональные реакционноспособные сополимеры ряда N-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, N-винилпирролидоном и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля, перспективные для дизайна органических полупроводников, в частности путем контролируемого допирования таким акцептором электронов, как I_2 . Такие сополимеры, содержащие высоко реакционноспособные альдегидные и эпоксидные группы, открывают широкие

возможности для направленной их модификации с целью синтеза новых полимерных материалов для оптоэлектроники и медицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
2. Trofimov B.A. Pyrroles / Ed. by A. Jones. New York: Wiley, 1992. P. 131.
3. Mikhaleva A.I., Schmidt E. Yu. // Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles / Ed. by V.G. Kartsev. Moscow: IBS Press, 2002. P. 331.
4. Romila D., Schlingmann G., Valerie S., Xidong F., Carter G. // J. Nat. Prod. 2005. V. 68. P. 277.
5. Brustolin F., Castelvetro V., Ciardelli F., Ruggeri G., Colligiani A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 253.
6. Wang G.X., Yang L., Chen Y., Wang J.Z., Bewlay S., Liu H.K. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 24. P. 4649.
7. Lasse B., Keld W., Bjorn W.-J., Torben J. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 3. P. 341.
8. Wang W., Yu D., Tian F. // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 717.
9. Krustalev V.N., Ustynyuk J.A. // Org. Lett. 2005. № 7. P. 5277.
10. Furuta H., Maeda H., Furuta T., Osuka A. // Org. Lett. 2000. № 2. P. 187.
11. Wiehe A., Rupp C., Senge M.O. // Org. Lett. 2002. № 4. P. 3807.
12. Yang L.-Y., Chen Q.-Q., Yang G.-Q., Ma J.-S. // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 10037.
13. Yang L., Zhang Y., Chen Q., Ma J.-S. // Monatsch. Chem. 2004. V. 135. P. 223.
14. Zhang G., Yang G., Chen Q., Ma J.-S. // Cryst. Growth Des. 2005. № 5. P. 661.
15. Simionescu C.I., Grovu-Ivanouiu M., Cianga I., Grigoras M., Duca A., Cocarla I. // Angew. Makromol. Chem. 1996. V. 239. P. 1.
16. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Berlin A., Pagani G., Canavesi A., Casalbore-Miceli G. // Synth. Met. 1996. V. 78. P. 51.
17. Hofmann T. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 3902.
18. Utzman C.M., Lederer M.O. // Carbohydr. Res. 2000. V. 325. P. 157.
19. Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Ivanov A.V., Schmidt E. Yu., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 3693.
20. Mikhaleva A.I., Ivanov A.V., Skital'tseva E.V., Ushakov I.A., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A. // Synthesis. 2009. № 4. P. 587.
21. Морозова Л.В., Татарина И.В., Маркова М.В., Васильцов А.М., Иванов А.В., Вакульская Т.И., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 11. С. 2134.
22. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. Полистирол. Физикохимические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975.

23. *Кири Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
24. *Трофимов Б.А.* Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
25. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Ридуак Дж., Тупс Э.* Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
26. *Салихов М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.* Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
27. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
28. *Шостаковский М.Ф., Сидельковская Ф.П., Атавин А.С., Минакова Т.Т., Кельман Е.П., Морозова Л.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 39. С. 847.
29. *Минакова Т.Т., Волков А.Н., Усманова Т.А., Морозова Л.В., Скворцов Ю.М., Трофимов Б.А.* // Журн. прикл. химии. 1977. № 11. С. 155.
30. *Даниловцева Е.Н., Анненков В.В., Домнина Е.С., Михалева А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1925.
31. *Маркова М.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
32. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
33. *Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
34. *Thakur M., Elman B.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 2042.
35. *Thakur M.* // J. Macromol. Sci., Chem. 2001. V. 38. № 12. P. 1337.
36. *Лебедев Ю.А., Косых Л.П., Чувывров А.Н., Феррер-Англада Н., Машкина Е.А.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 30. № 11. С. 72.
37. *Schweiger A., Jeschke G.* Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. London: Oxford Univ. Press, 2001.