

УДК 541.61 : 541.632

СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ НАБЛЮДЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР

Ф. А. Бовей*

Известно, что стереохимическая конфигурация цепей винильных полимеров тесно связана с их физическими свойствами, особенно с кристаллизуемостью, температурами размягчения или плавления и с механическими свойствами. За последнее десятилетие в химии полимеров произошла подлинная революция, связанная с открытием Циглером инициаторов — галогенидов металлов-металлалкилов для полимеризации этилена. Натта и его коллеги в Милане развили этот метод и показали, как подобные катализаторы могут быть использованы для получения полимеров с контролируемой стереохимией из широкого ряда виниловых и диеновых мономеров^{1, 2}.

Появление методов приготовления полимеров с контролируемой стереохимией привело к необходимости определения стереохимической структуры, с тем, чтобы можно было коррелировать физические свойства со структурой. Очень высокостереорегулярные полимеры обычно могут кристаллизоваться, и тогда может быть применен рентгенографический метод. Это был главный метод, использовавшийся школой Натта. Большинство полимеров, однако, не кристаллизуются, и даже для кристаллизующихся рентгенографические данные иногда являются сомнительными. Для подобных полимеров должны быть найдены другие методы исследования. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения является, по-видимому, наиболее эффективным методом из всех известных в настоящее время. В этой статье мы рассмотрим принципиальные основы изучения стереохимии полимеров методом ЯМР и затем покажем, как, применяя меченные атомы и статистическую обработку результатов, можно использовать информацию о стереохимии для объяснения механизма образования цепи.

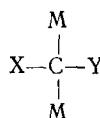
1. Наблюдение молекулярной симметрии методом ЯМР

Удобно начать с рассмотрения малых молекул, которые имеют структуру, аналогичную структуре винильных полимеров. ЯМР спектроскопия — очень мощный метод для получения информации о симметрии молекул, структура или стереохимическая конфигурация которых точно неизвестна. Наблюдение молекулярной симметрии или отсутствия симметрии зависит от того, что одинаковые ядра, которые занимают геометрически неэквивалентные места, являются в общем случае и магнитно-неэквивалентными **, имеют различные химические сдвиги и различные константы взаимодействия с соседними ядрами. Весьма малые различия в окружении ядра, которые не обнаруживаются другими методами, четко проявляются в спектре ЯМР.

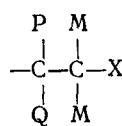
* Accounts Chem. Res., 1, 175 (1968). Перев. с англ. Т. С. Храмовой и И. Я. Слонима.

** Здесь у нас нет необходимости употреблять выражение «магнитно-неэквивалентные» в том смысле, в каком его часто применяют для метода ЯМР, т. е. называть так ядра одной группы, которые являются геометрически эквивалентными и поэтому имеют одинаковый химический сдвиг, но неодинаково взаимодействуют с ядрами другой группы. Так, например, в *цис*- и *транс*-НFC=CHF протоны и ядра фтора образуют группу неэквивалентных ядер, тогда как в CH₂F₂ члены каждой группы магнитноэквивалентны. В дальнейшем изложении некоторые ядра, которые в более строгом смысле следует назвать неэквивалентными, мы будем называть эквивалентными.

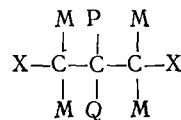
Проблемы симметрии, важные для структуры полимеров, мы рассмотрим на примере молекул типа



где X — группа, имеющая плоскость или ось симметрии, например: фенильная, метильная, галоген и т. д.; Y — группа, которая сама не имеет элементов симметрии. Буквой M обозначены атомы или группы, которые можно наблюдать в спектре ЯМР, например атомы водорода или фтора, фенильные, метильные, трифторметильные группы и т. д. В такой молекуле группы M неэквивалентны. Молекула как целое не обязательно асимметрична; так, если группа Y имеет структуру:



то вся молекула имеет плоскость симметрии:



Тем не менее такая молекула удовлетворяет требованиям необходимым, чтобы геминальные группы M в каждой паре были стереохимически различны. Чтобы упростить дальнейшее обсуждение, мы назовем все такие CM_2 -группы, в которых M -группы эквивалентны, гомостерическими, а группы, в которых M -группы неэквивалентны, — гетеростерическими*. Рассмотрим некоторые примеры, относящиеся к полимерам.

а. Y — асимметрический углеродный атом,

$CR_1R_2R_3$. Для каждого из оптических изомеров (обычно не различаемых методом ЯМР) существуют три заторможенные конформации (рис. 1) и в каждой из них окружения $M_{(a)}$ и $M_{(b)}$ неэквивалентны. Большинство наблюдаемых различий между $M_{(a)}$ и $M_{(b)}$ вероятно, возникает из-за того, что одна из конформаций энергетически более выгодна⁵, но из элементарных соображений симметрии видно, что в принципе некоторая степень неэквивалентности должна сохраняться, даже если населенности всех трех конформаций одинаковы и между ними быстро устанавливается равновесие⁶. Известные примеры такого типа слишком многочисленны, чтобы пытаться перечислить их здесь.

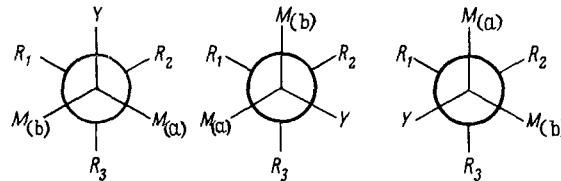
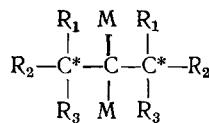


Рис. 1. Заторможенные конформации замещенного этана ($Y-CM_2-CH(R_1R_2R_3)$)

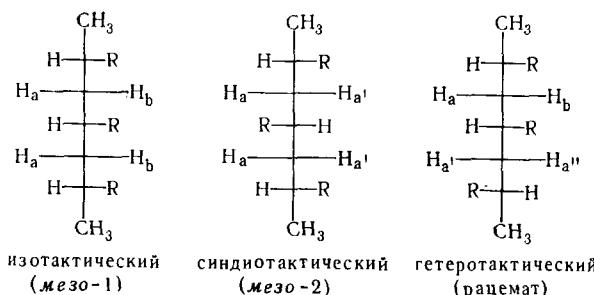
* Автор благодарит профессора Гудмана³ за эту предложенную им терминологию. Мислоу и Рэбен⁴ для описания гомостерических и гетеростерических групп предложили термины «энантиотропные» и «диастереотропные».

б. $X=Y=CR_1R_2R_3$, т. е. молекула имеет два похожих асимметричных центра:



Если X и Y имеют одинаковые конфигурации, получается либо d , либо l диастереоизомер; методом ЯМР обычно нельзя отличить рацемическую смесь d и l от отдельного стереоизомера. Энантиомеры — диссиметричны, но CM_2 -группа является гомостерической в каждом из них. Если X и Y обладают противоположными конфигурациями, получается *мезо*-диастереоизомер; он, конечно, имеет плоскость симметрии, но CM_2 -группа в нем — гетеростерична. Ясно, что молекулы этого типа близкородственны винильным полимерам. Лучше всего изучены рацемические и *мезо*-2,4-дизамещенные пентаны. Тирс и Бовей⁷ показали, что ядра фтора центральной CF_2 -группы в *мезо*- $CF_2ClCFClCF_2CFCICF_2Cl$ имеют различные химические сдвиги и константы взаимодействия, в то время как в рацемическом изомере они идентичны. Впоследствии в ряде лабораторий было изучено очень много молекул этого типа. Примером могут служить спектры *мезо*- и рацемического 2,4-дифенилпентанов (рис. 2), аналогов полистирола⁸. Анализ этих спектров на электронной вычислительной машине показывает, что химические сдвиги двух протонов метиленовой группы различаются на 0,21 м. д. в *мезо*-изомере, но одинаковы в рацемическом изомере; это различие ясно проявляется в большей сложности той части спектра с центром около τ 8,2, которая отвечает CH_2 -группе на рис. 2, б. В обоих спектрах сигнал из шести пиков в более слабом поле отвечает метиновым протонам (сигналы ароматических и метильных протонов на спектрах не показаны).

Подобные исследования были проведены и на 2,4,6-тризамещенных гептанах, для которых существуют три диастереоизомера, один из которых представляет собой рацемическую пару. Они, как мы увидим, близкородственны изотактическим, синдиотактическим и гетеротактическим триадам мономерных звеньев в полимерных цепях и поэтому они так и называются.



Все метиленовые группы являются гетеростерическими. Каждый *мезо*-изомер имеет две одинаковые гетеростерические метиленовые группы; рацемический изомер имеет две разные гетеростерические метиленовые группы; так что все четыре метиленовых протона неэквивалентны. Можно ожидать, что неэквивалентность протонов a' и a'' будет малой, а протонов a и b — большой; это предположение подтверждается⁹⁻¹³.

В предшествующем обсуждении сделано допущение о том, что молекулы могут существовать в некоторых или во всех из возможных кон-

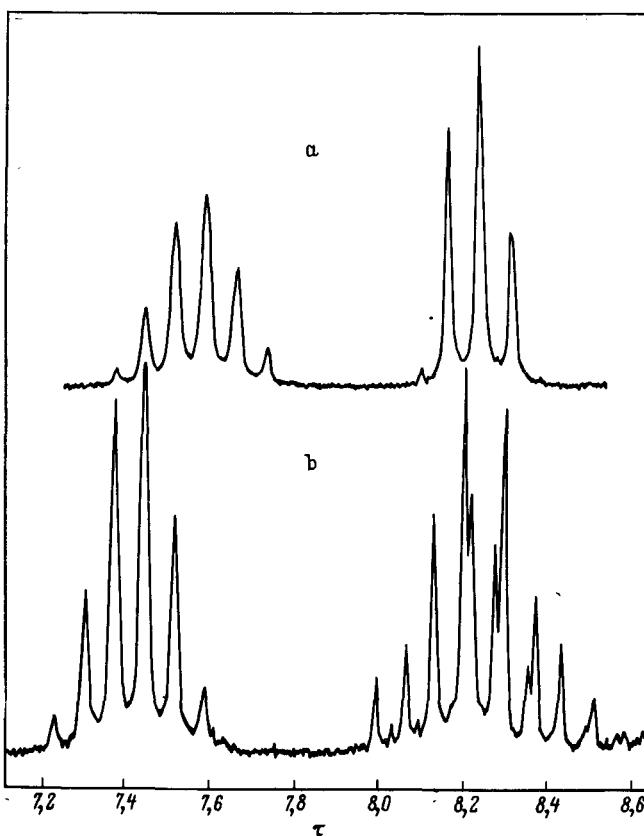


Рис. 2. Спектры растворов в хлорбензоле рацемического (a) и мезо-2,4-дифенилпентана (b), снятые при 35° на частоте 100 MГц . Концентрация 10 об. %

формаций и что скорость превращений из одной конформации в другую является быстрой в шкале времени, отвечающей методу ЯМР. В случае больших молекул (включая полимеры), так же, как для простейшего этианового ротатора, существование гетеростеричности или гомостеричности в принципе не зависит от того, что какая-либо конформация энергетически более выгодна, или от того, что происходит медленное выравнивание конформаций.

Спектры полимеров. Полиметилметакрилат. В настоящее время общепризнано, что эти представления о симметричности могут быть распространены на длинные цепи полимеров. В случае длинных цепей положение даже упрощается. Если степень полимеризации превышает 100, так что влиянием концов цепи можно пренебречь, то для чисто синдиотактической цепи H_a и $\text{H}_{a'}$ можно считать точно эквивалентными.

Рис. 3 показывает спектр на частоте 60 MГц (a) преимущественно изотактического и (b) преимущественно синдиотактического полиметилметакрилата в хлорбензольном растворе при 150° . Сигнал метиленовых групп в спектре (b), как и ожидалось, является приблизительно синглетом, хотя он несколько уширен и усложнен из-за примеси изотактического полимера, а также вследствие других причин, которые мы обсудим ниже. Метиленовый сигнал в спектре (a) является в основном ожидаемым квартетом типа AB ($J = -14,9\text{ Гц}$) с дополнительной структурой, обусловленной синдиотактическими последовательностями. *Вид этих муль-*

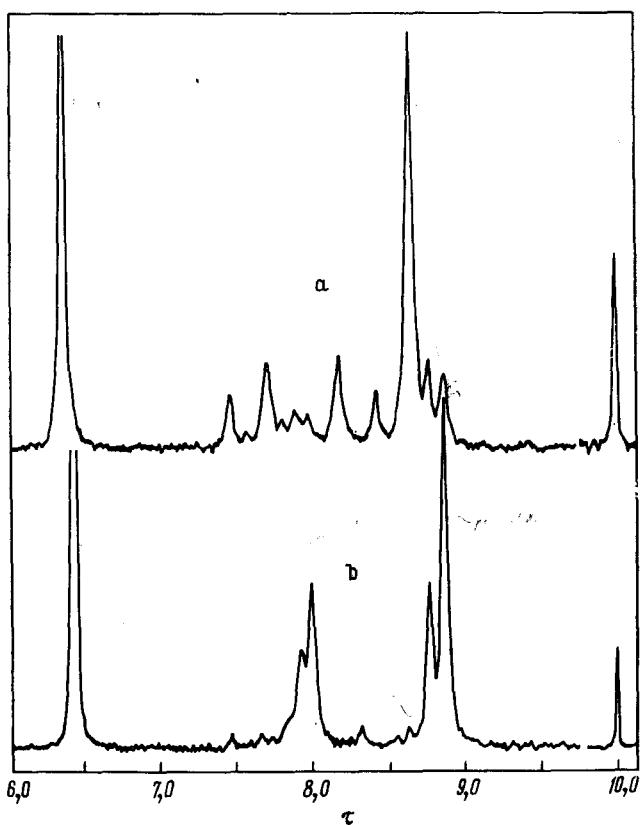


Рис. 3. Спектры 15%-ных растворов в хлорбензоле полиметилметакрилата, полученного (a) с анионным инициатором (фенил-магний бромидов) и (b) со свободно-радикальным инициатором. Сигнал эфирных метильных групп наблюдается при τ 6,5, сигнал β -метиленовых протонов при τ 8,0. α -Метильные протоны дают три пика между τ 8,5 и 9,0. (Сигнал тетраметилсилана находится при τ 10,00).

типлетов является абсолютным критерием для выявления преобладающей конфигурации полимера, и поэтому нет необходимости привлекать данные рентгенографического метода, даже если это было бы возможным.

Спектр α -заместителей сам по себе не дает абсолютного указания на конфигурацию, но может быть скоррелирован с сигналом β -метиленовых протонов или с какими-то другими абсолютными измерениями. Если это сделано, то спектр α -заместителя может дать более детальную информацию о конфигурации, чем β -метиленовый спектр. Химические сдвиги α -заместителей обычно заметно зависят от конфигурации ближайших соседних мономерных звеньев, но это наблюдается не во всех случаях. Например, сигнал α -метильной группы в полиметилметакрилате сильно зависит от конфигурации (рис. 3), в то время как сигнал эфирной метильной группы — не зависит. Когда подобное деление возможно, наблюдаются три вида α -заместителей в полимере, не являющимся стереохимически чистым: заместители в центральных звеньях изотактических, синдиотактических и гетеротактических триад мономерных звеньев. Обозначения их соответствуют конфигурациям, показанным выше для 2,4,6-

тризамещенных гептанов. Простейшие обозначения этих триад *i*, *s* и *h*¹⁴. Более общие обозначения приведены ниже *. На рис. 3 *α*-метильные сигналы типа *i*, *s* и *h* видны в обоих спектрах при 8,67; 8,90 и 8,79 τ соответственно; их относительные интенсивности, конечно, сильно различаются и служат мерой средней конфигурации цепей.

Таблица

α -заместитель			β -СМ ₂		
Обозначение	Проекция	Вероятность поbernулли	Обозначение	Проекция	Вероятность поbernулли
Триада Изотактическая, <i>ttt</i> (<i>i</i>)		p_m^2	Диада мезо, <i>t</i>		p_m
Гетеротактическая, <i>tm</i> (<i>h</i>)		$2p_m(1-p_m)$	Рацемическая, <i>r</i>		$(1-p_m)$
Синдиотактическая, <i>tr</i> (<i>s</i>)		$(1-p_m)^2$			
Пентада <i>ttttt</i> (изотактическая)		p_m^4	Тетрада <i>tttt</i>		p_m^3
<i>ttttr</i>		$2p_m^3(1-p_m)$	<i>tttr</i>		$2p_m^2(1-p_m)$
<i>rmmtr</i>		$p_m^2(1-p_m)^2$	<i>rmtt</i>		$p_m(1-p_m)^2$
<i>ttmrt</i>		$2p_m^3(1-p_m)$	<i>trtt</i>		$p_m^2(1-p_m)$
<i>ttmrg</i>		$2p_m^2(1-p_m)^2$	<i>rrtt</i>		$2p_m(1-p_m)^2$
<i>rtgtt</i> (гетеротактическая)		$2p_m^2(1-p_m)^2$	<i>rrrr</i>		$(1-p_m)^3$
<i>rtgrg</i>		$2p_m(1-p_m)^3$			
<i>mrrtt</i>		$p_m^2(1-p_m)^2$			
<i>rrrrt</i>		$2p_m(1-p_m)^3$			
<i>rrrrg</i> (синдиотактическая)		$(1-p_m)^4$			

В таблице приведены обозначения диад и триад мономерных звеньев. Мезо-диада обозначается буквой *t* и рацемическая диада — буквой *r*. Эта система обозначений может быть распространена на последовательности любой длины. Так, изотактическая триада обозначается *ttt*, гетеротактическая — *tm* и синдиотактическая — *rr*. Допустим, что вероятность образования мезо-последовательности, когда новое мономерное звено образуется на конце растущей цепи, может быть охарактеризо-

* Обозначение конфигурации винильного мономерного звена в полимерной цепи буквами *d* или *l*, хотя иногда и используется, но вызывает возражения. Это обозначение предполагает различие, которое не проявляется в эксперименте, потому, что винильные полимеры обычно не обладают оптической активностью, так как *α*-углеродный атом является псевдоасимметричным. Более серьезное возражение против этих обозначений то, что они противоречат обозначениям, принятым при описании аналогичных малых молекул. Так, метиленовую группу в изотактической цепи можно рассматривать как центральную в мезо-диаде мономерных звеньев, имеющих одинаковую конфигурацию, и такую диаду можно обозначить *dd* (или *ll*), но в аналогичной малой молекуле, 2,4-дизамещенном пентане, два асимметричных углеродных атома имеют противоположную конфигурацию и их принято обозначать *d* и *l*. Аналогично для рацемических диад в синдиотактических цепях мономерные звенья рассматриваются в химии полимеров как находящиеся в противоположной конфигурации, в то время как в аналогичном пентане они имеют одну и ту же конфигурацию. Поэтому следует использовать обозначения *d* и *l* для малых молекул и для полимеров, имеющих не псевдоасимметричные, а истинно асимметричные центры, — для таких, как полипентиды, полилпропилен-оксид и виниловые полимеры с асимметричными боковыми цепями.

вана одним параметром, который мы назовем P_m ¹⁵ (этую вероятность ранее обозначали также буквами α ¹⁶ и σ ¹⁴.) В этом случае образование цепи является процессом Бернулли. Делая это допущение, мы не обязаны рассматривать в деталях каждый акт присоединения мономера, но должны допустить, что вероятность образования t - или r -последовательности не зависит от стереохимической конфигурации уже сформированной цепи.

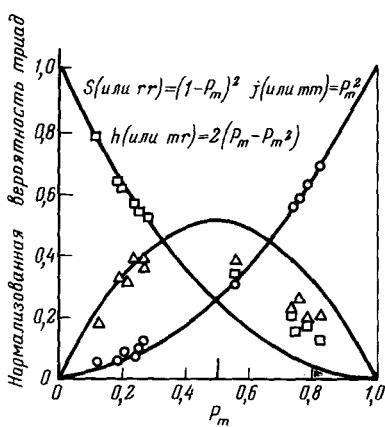
Вероятность образования r -последовательности равна тогда $1-P_m$. Для образования триады нужно два последовательных присоединения мономерного звена; вероятности tt -, tr - и rr -триад равны P_m^2 , $2P_m(1-P_m)$ и $(1-P_m)^2$ (см. 4-й столбец таблицы). Кривые для этих соотношений показаны на рис. 4. Заметим, что доля звеньев tr достигает максимума при $P_m=0,5$, что соответствует росту цепи по закону случая. Для полимера со случайнм распределением звеньев отношение триад $tt : tr : rr$ будет равно 1 : 2 : 2. (Аналогичный график зависимости частоты диад от P_m , очевидно, будет представлять собой две прямые линии с наклоном +1 для t и -1 для r .) Для любого данного полимера, если он подчиняется статистике Бернулли, частоты tt -, tr - и rr -последовательностей, определенные из относительных площадей соответствующих пиков (α-метильные пики для полимеров метилметакрилата) должны лежать на одной вертикальной линии (рис. 4), отвечающей одному значению P_m . Если этого нет, то последовательность звеньев в полимере отклоняется от

Рис. 4. Зависимость вероятностей изотактических (tt), гетеротактических (tr) и синдиотактических (rr) триад от P_m , вероятности образования изотактической t -последовательности во время роста цепи. Точки на левой стороне рисунка — для полимеров метилметакрила, полученных со свободнорадикальными инициаторами, справа — точки для полимеров, полученных при помощи различных анионных инициаторов. (Более подробные данные приведены в¹⁴)

распределения Бернулли. Полимер, спектр которого показан на рис. 2, б, удовлетворяет этой простой статистике в пределах экспериментальной ошибки, $P_m=0,20 \pm 0,01$. Анализ спектра на рис. 2, а показывает, что этот полимер не удовлетворяет статистике Бернулли. Как указано в подписи к рис. 4, полимеры метилметакрилата, полученные со свободнорадикальными инициаторами, обычно следуют статистике Бернулли в пределах экспериментальной ошибки, в то время как полученные при помощи анионных инициаторов — не следуют.

2. Наблюдение более длинных последовательностей конфигураций

К настоящему времени во многих лабораториях, включая и нашу, изучено методом ЯМР очень большое число виниловых и родственных полимерных систем; их спектры обычно интерпретировались только что описанным способом. Подробное перечисление изученных систем здесь не имеет смысла. Несколько ниже мы опишем спектры еще двух винильных полимеров и их интерпретацию. Прежде, однако, мы должны рассмотреть последовательности более длинные, чем диады и триады, так как их экспериментальное наблюдение стало возможным в результате улучшения методики и успехов в конструкции приборов, особенно с увеличением магнитного поля в спектрометре. При наблюдении сигналов



β -метиленовых групп (или, в более общем случае, β -СМ₂-групп) можно ожидать разрешения последовательностей из четырех звеньев — тетрад, проявляющегося в тонкой структуре *m*- и *r*-сигналов. Как показано в таблице, *m*-сигнал должен быть разрешен на три сигнала разных тетрад. Все СН₂-группы являются гетеростерическими и дают шесть различных химических сдвигов. *r*-Сигнал должен быть расщеплен на два гомостерических сигнала и один гетеростерический. В общем, в полимере, который не является высокостереорегулярным, должно наблюдаться десять химических сдвигов β -СМ₂-групп. Можно также ожидать, что сигнал α -заместителя будет разрешен на десять пиков, соответствующих десяти различным последовательностям конфигураций пяти звеньев — пентадам. Если при получении полимера рост цепи подчиняется статистике Бернулли, то частоты последовательностей будут такими, как приведены в столбцах 4 и 8 таблицы. Эти величины изображены для тетрад на рис. 5 и для пентад на рис. 6. Так как *m* и *r* являются сопряженными членами в этих выражениях, кривые являются симметричными, как указано в подписях к этим рисункам. Для шести типов тетрад приведены три кривые, и для 10 типов пентад — четыре кривые, так как существуют четыре пары последовательностей, в которых члены каждой пары имеют равную вероятность.

Как мы покажем ниже, при достижимых в настоящее время магнитных полях эти последовательности являются предельными, и мы не будем детально описывать более длинные последовательности. Однако полезно показать¹⁵, что если $N(n)$ есть число различаемых n , то получаются значения:

n	2	3	4	5	6	7	8
$N(n)$	2	3	6	10	20	36	72

или в общем случае $N(n) = 2^{n-2} + 2^{m-1}$, где $m = n/2$, если n четное и $m = (n-1)/2$, если n нечетное. Ясно, что независимо от статистики образования число возможных типов последовательностей быстро увеличивается с их длиной (асимптотически как 2^{n-2} при $N \rightarrow \infty$) и различить последовательности длиннее пентад или самое большое гексад, будет весьма трудно.

В спектре метиленовых групп преимущественно синдиотактического полиметилметакрилата (рис. 3, *b*) ясно видно расщепление, упоминав-

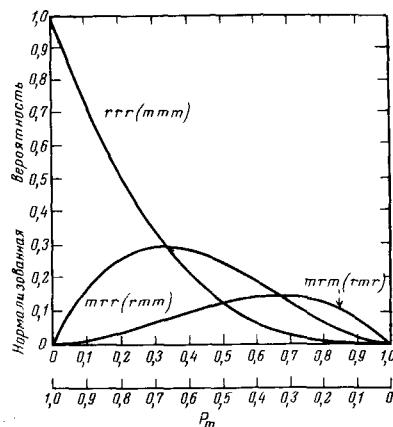


Рис. 5. Зависимость вероятностей тетрад от P_m . Верхняя шкала значений P_m используется для *rrrr*-, *mrr*- и *mrm*-тетрад, нижняя шкала — для *mmt*- и *rmr*-тетрад

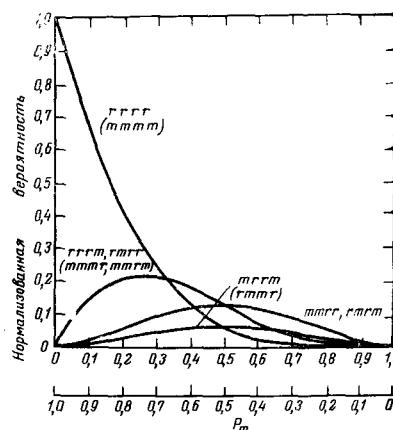
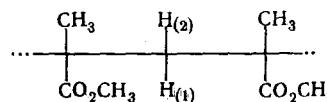


Рис. 6. Вероятности пентад как функция P_m . Нижняя шкала значений P_m соответствует последовательностям, которые даны в круглых скобках

шееся прежде, на два пика, третий слабый пик появляется в виде плеча в более слабом поле. Подобные сигналы с измененной относительной интенсивностью видны и в спектре преимущественно изотактического полимера (рис. 3, a). Также заметно, что в мезо-квартете примеси изотактического ПММА к синдиотактическому полимеру на рис. 3, b правый дублет находится в более сильном поле, чем соответствующий дублет на рис. 3, a. Эти признаки ясно указывают на разделение тетрадных последовательностей¹⁷.

Известно, что с увеличением магнитного поля (и частоты радиочастотного поля, на которой наблюдается резонанс) ЯМР спектрометра, различия химических сдвигов, выраженные в гауссах или в частотной шкале, пропорционально увеличиваются, но что константы спин-спинового взаимодействия J не изменяются. В результате разрешение улучшается и спектр упрощается. Спектр, снятый на частоте 100 MHz , заметно лучше, чем спектр на 60 MHz . Гораздо большее улучшение в разделении достигнуто на приборе, работающем на частоте 220 MHz ¹⁸ с применением сверхпроводящего соленоида с полем 51,7 кгс. На рис. 7, a и 7, b приведены спектры тех же полимеров, что и на рис. 3; они наблюдались Фергюсоном (фирма Дюпон) и публикуются с его разрешения. Такие же спектры наблюдались и в нашей лаборатории¹⁹. На рис. 7, a спектры α -метильных групп ($\tau \sim 8,6-9,0$) и β -метиленовых протонов ($\tau \sim 7,4-8,6$) изображены при двух усилениях; на рис. 7, b при большем усилении показаны только сигналы β -метиленовых протонов. В этих спектрах намного яснее разрешение сигналов тетрад и также достигнуто частичное разрешение сигналов пентад (расщепление пиков α -метильных триад). Отнесение пиков (указанное на спектре) основано на допущении, что преимущественно синдиотактический полимер подчиняется статистике Бернулли и на сравнении наблюдаемых интенсивностей с соответствующими кривыми на рис. 5 и 6. Как мы увидим при дальнейшем обсуждении, в гетеротактических метиленовых группах желательно сделала определенное отнесение сигналов двух различных протонов. Это сделали Иошино с сотр.²⁰ для цепей полиакрилата в очень красивой работе по модельным соединениям. Если мы допустим, что те же относительные химические сдвиги имеются и в цепи метакрилата, то отнесение будет



$\text{H}_{(1)}$ — в слабом поле

$\text{H}_{(2)}$ — в сильном поле

Распространяя терминологию, используемую при описании малых молекул, имеющих два разнородных асимметричных атома углерода, назовем $\text{H}_{(1)}$ — эритро-протоном и $\text{H}_{(2)}$ — трео-протоном. Основа этой терминологии будет более ясной, когда мы обсудим β -дейтеро-меченные полимеры.

Отнесение пиков, особенно в спектрах полимеров, явно не подчиняющихся статистике Бернулли, устанавливается с помощью некоторых обязательных соотношений между долями различных последовательностей, которые соблюдаются независимо от конфигурационной статистики. Они не могут быть детально рассмотрены здесь, но описаны в обзоре¹⁵.

Статистики последовательностей. Хотя свободно-радикальная полимеризация за редкими исключениями идет как процесс Бернулли по отношению к конфигурационным последовательностям, это не единствен-

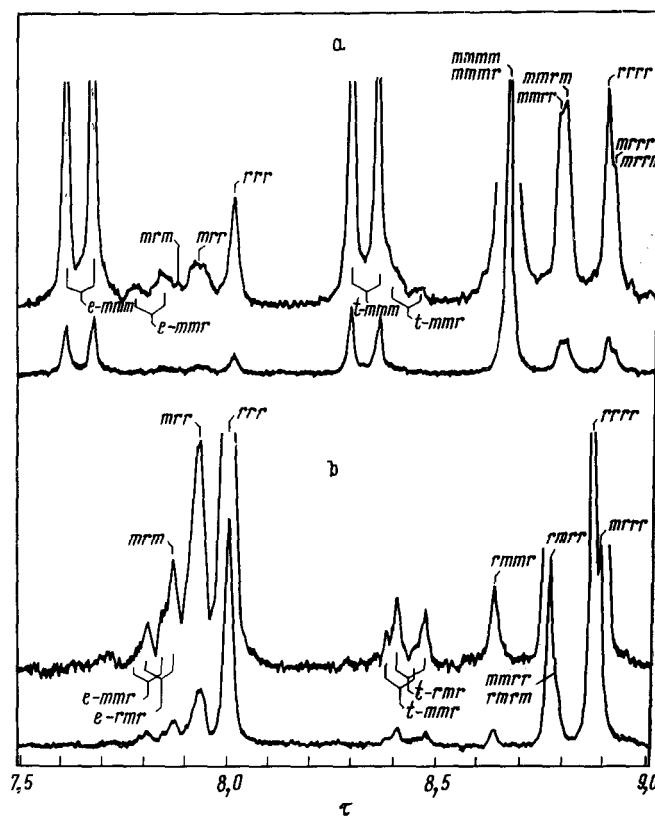


Рис. 7. Спектры тех же полимеров метилметакрилата, которые были приведены на рис. 3, но снятые на частоте 220 Мгц (публикуются с разрешения Фергюсона)

ный тип статистики последовательностей, наблюдаемой в полимерных цепях. Как мы видели, анионная полимеризация, т. е. происходящая при использовании в качестве инициаторов алкилов металлов или реагентов Гриньяра, обычно не подчиняется статистике Бернулли. Чаще всего в качестве не-Бернуллиева процесса рассматривают марковский процесс первого порядка. На рис. 8 показано (сверху) образование цепи полимера по процессу Бернулли. Конец цепи показан как не имеющий определенной конфигурации, т. е. не важно будет ли он *m* или *r*. Таким образом, процесс аналогичен случайному выниманию из большого сосуда шаров, меченых буквами *m* и *r*; доля шаров *m* в этом сосуде по определению равна P_m .

Последовательность Маркова первого порядка, напротив, образуется при росте цепи, когда на присоединяющийся мономер влияет стереохимия конца цепи, как показано в нижней части рис. 8. Теперь мы имеем четыре вероятности, характеризующие процесс присоединения: $P_{m/m}$, $P_{r/m}$, $P_{m/r}$ и $P_{r/r}$ (обозначение $P_{r/m}$ означает вероятность того, что мономер присоединится в *m*-положении к *r*-концу цепи и т. д.). Однако они связаны между собой:

$$P_{m/m} + P_{m/r} = 1; \quad (1)$$

$$P_{r/r} + P_{r/m} = 1 \quad (2)$$

и поэтому в действительности необходимо рассмотреть только две независимые вероятности, допустим $P_{r/m}$ и $P_{m/r}$. Они могут быть определены из дан-

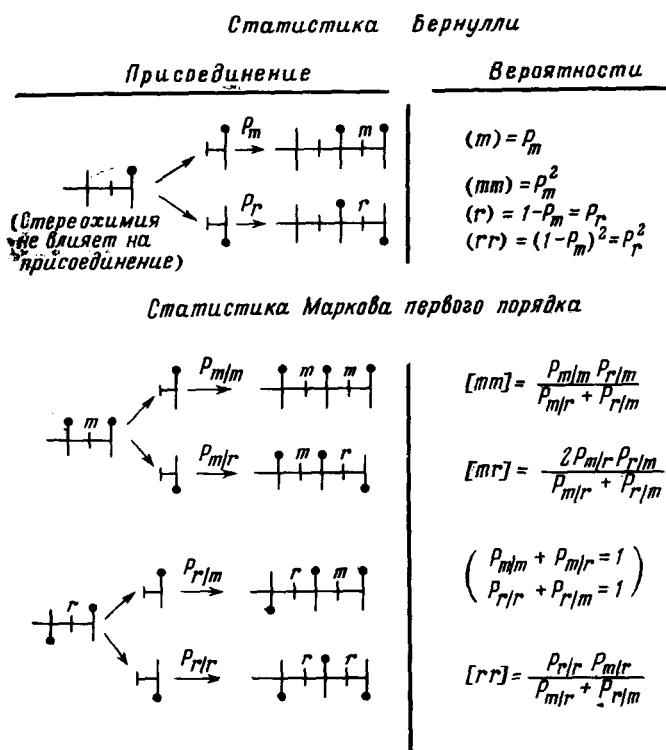


Рис. 8. Схематическое представление роста цепи и вероятностей последовательностей, подчиняющихся статистике Бернулли и процессу Маркова первого порядка

ных по частоте триад (но не из данных для диад) и были рассмотрены рядом авторов и сведены в работе¹⁵. Детальное рассмотрение метода расчета выходит за пределы этой статьи. Для цепи Бернулли $P_{r/m} + P_{m/r} = 1$. Можно также представить себе более сложные механизмы, в которых конфигурация присоединяющегося мономерного звена зависит от конфигурации двух последних мономерных звеньев, что соответствует марковскому процессу второго порядка. Обоснованность предложения такого механизма не может быть определена по частотам триад, нужна информация о частотах тетрад¹⁵. Также возможны более высокого порядка марковские и немарковские механизмы^{21, 22}. Они также могут быть проверены, если имеются достаточно детальные сведения о конфигурационной информации, запасенной в цепи.

Поливинилхлорид. Спектр полиметилметакрилата относительно прост, потому что хотя и существует сильное геминальное взаимодействие протонов мезо-метиленовых групп, но не наблюдается взаимодействия метиленовых и α -метильных протонов. В полимерах монозамещенных мономеров, подобных поливинилхлориду, вицинальное взаимодействие α - и β -метиленовых протонов вызывает расщепление наблюдаемых сигналов. В простейшем случае можно ожидать, что α -протон даст квинтиплет в результате взаимодействия с четырьмя соседними β -протонами, а β -протон — триплет в результате взаимодействия с двумя α -протонами. В наблюдаемом спектре (рис. 9, спектр *a*), действительно, как будто есть сигнал из пяти пиков при $5,53 \tau$ (в хлорбензольном растворе), но метиленовые протоны дают группу из пяти пиков при $7,9 \tau$ ²³⁻²⁶. Метиленовый сигнал представляет собой два частично перекрывающихся триплета

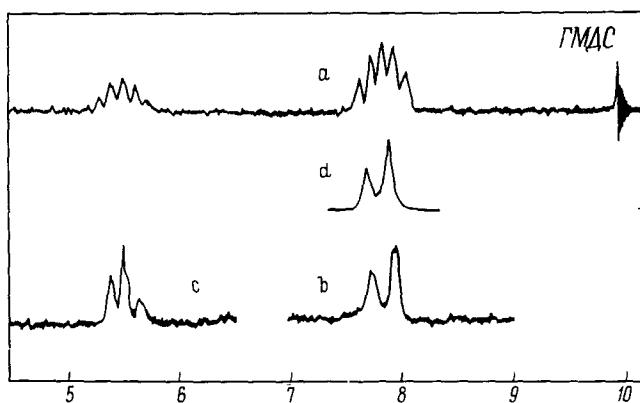


Рис. 9. Нормальный спектр и спектры со снятым спин-спиновым взаимодействием протонов, поливинилхлорида и поли-(винил- α - d_1 -хлорида) (см. текст)

при 7,78 и 7,96 τ соответствующих мезо- и рацемическим метиленовым группам.

Эта интерпретация подтверждается двойным резонансом²⁵. Как показано на рис. 9 (спектр *b*), если снять спин-спиновое взаимодействие β -протонов с α -протонами, то наблюдаются два пика на расстоянии 0,20 δ . друг от друга. В²⁵ показано, что очень похожий спектр дает полимер α -дейтеро-винилхлорида (*спектр d*) $\text{ClDC}=\text{CH}_2$. Этот способ упрощения спектра — замещение водорода на дейтерий основан на том, что сигнал дейтерия отстоит очень далеко от сигнала водорода и поэтому в спектре ПМР не наблюдается; кроме того, взаимодействие $\text{H}—\text{D}$ в шесть с лишним раз слабее взаимодействия $\text{H}—\text{H}$ и не вызывает наблюдаемых мультиплетов в спектрах полимера.

При облучении CH_2 -протонов сигнал α -протонов состоит из трех пиков при $\tau \sim 5,48$; 5,59 и 5,71 (рис. 9, спектр *c*); по зависимости сигнала α -протонов при снятом спин-спиновом взаимодействии с β -протонами от разности частот $\Delta\nu$ было показано²⁵, что эти пики соответствуют синдиотактическим, гетеротактическим и изотактическим триадам, если верно приведенное выше отнесение пиков в сигнале β -протонов. Таким образом, нормальный спектр α -протонов представляет собой в действительности три перекрывающихся квинтиплета.

Иошино и Комияма²⁷ показали, что в спектре поли-(винил- α , *цис*- β - d_2 хлорида) есть десять различных химических сдвигов, ожидаемых в случае, если можно разделить сигналы β -метиленовых протонов всех шести тетрад. Как и ожидалось, центральные β -протоны во всех трех мезо-тетрадах являются гетеростерическими (см. таблицу), но неэквивалентность существенна только для *rmm*-тетрад. Геминальное взаимодействие, как в нормальном поливинилхлориде, так и в поли-(винил- α - d_1 -хлориде), приводит к концентрации интенсивности у центра полосы.

С учетом распределения тетрад можно провести более полную интерпретацию спектра поливинилхлорида. На рис. 10, кривая, *a*, спектр, показанный на рис. 9, *d*, представлен в более детальном виде. Этот полимер был получен при 100°. Видно, что в нем есть дополнительные пики, в частности пик около 7,82 τ , который нельзя объяснить с помощью ранее простой интерпретации²³⁻²⁵. Кривая *c* представляет собой рассчитанный спектр — сумма квартетов типа АВ (для гетеростерических CH_2 -

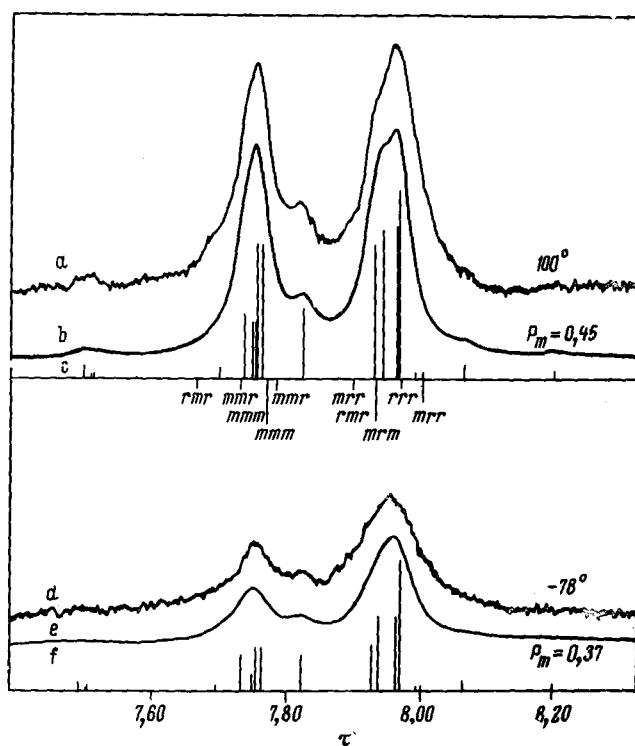


Рис. 10. Рассчитанные и экспериментальные спектры поливинил- α -д₁-хлорида), полученного при +100 и -78°. Спектры *a* и *d*—наблюдавшиеся спектры; *c* и *f*—вычисленные спектры с нулевой шириной линии; *b* и *e*—расчетанные спектры для подходящей ширины линии (2,5 гц). Спектры снимались в растворе в хлорбензоле (10 об.%) при 150°

групп) и синглетов (для гомостерических CH₂-групп), соответствующих сигналам метиленовых групп шести тетрад. На этом же рисунке приведены химические сдвиги; они имеют ту же величину и для трех других полимеров, полученных при 50, 0 и -78°. На рис. 10 показан также наблюдавшийся и рассчитанный спектр полимера, полученного при -78°. Относительные интенсивности вычисленных резонансных линий получены из рис. 5, т. е. из статистики Бернулли; подобраны также значения P_m , которые дают наилучшее совпадение экспериментальных и вычисленных спектров при каждой температуре. Спектры *b* и *c* на рис. 10 рассчитаны на электронной вычислительной машине с помощью программы, которая позволяет вводить любую выбранную ширину линии (в этих спектрах 2,5 гц) и суммировать полученные спектры в любой желаемой пропорции. Сравнением вычисленных и экспериментальных спектров и подбором таких величин P_m , при которых совпадают относительные высоты пиков, получены значения $P_m = 0,37$ при 78°; 0,43 при 0°; 0,45 при 50°; 0,46 при 100°. Из этих данных видно, что существует заметная тенденция для винилхлорида давать более синдиотактические полимеры при более низких температурах, но, по-видимому, этого недостаточно, чтобы объяснить изменения в свойствах, наблюдаемые для низкотемпературных полимеров, особенно увеличивающуюся способность к кристаллизации²⁸.

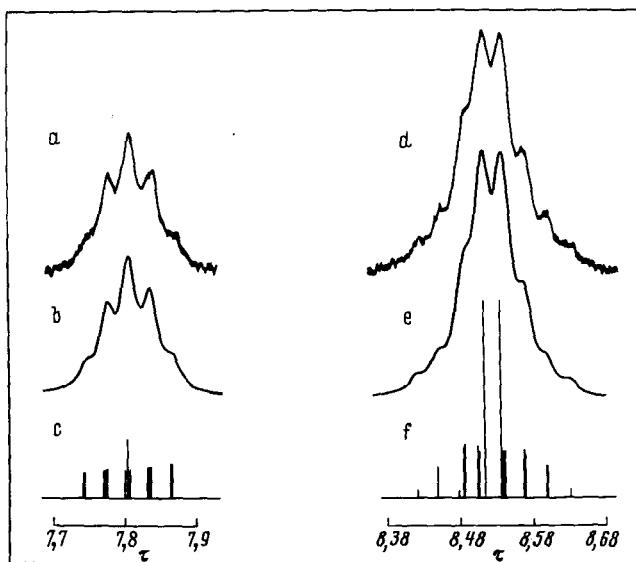
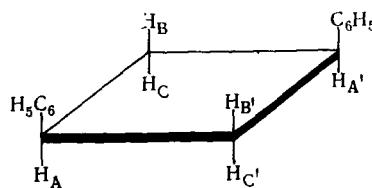


Рис. 11. Рассчитанные и экспериментальные спектры изотактического полистирола, снятые на частоте 220 $M\text{Гц}$: *a* и *d* — наблюдавшиеся спектры $\alpha\text{-CH}$ и $\beta\text{-CH}_2$ протонов соответственно при 130° в 2,5%-ном растворе в *o*-дихлорбензоле; *c* и *f* — рассчитанные спектры с нулевой шириной линии при использовании шести-спиновой димерной модели (см. текст); *b* и *e* — спектры, рассчитанные для ширины линии 4 Гц . Рассчитанные спектры были получены при использовании следующих параметров: $\tau_A = 7,742$, $J_{AB} = -6,25 \text{ Гц}$; $\tau_B = 8,429$, $J_{AC} = 7,25 \text{ Гц}$; $\tau_C = 8,463$, $J_{BC} = -14,5 \text{ Гц}$

Полистирол. Первыми из опубликованных в литературе спектров полимеров были спектры полистирола^{29, 30}; в спектре раствора полистирола в четыреххлористом углероде наблюдался сигнал ароматических протонов, состоящий из двух пиков: орто-протонов (в сильном поле) и мета-и пара-протонов и один широкий пик алифатических протонов. В более поздней работе⁸ показано, что изотактический полистирол может дать довольно хороший разрешенный спектр, если снимать его при повышенных температурах (до 200°). На основании измерения вицинальных констант спин-спинового взаимодействия протонов главной цепи и сравнения со спектром модельного соединения 2,4-дифенилпентана (см. рис. 2) было сделано заключение о том, что цепи изотактического полистирола имеют локальную конфигурацию левой спирали 3_1 , подобную той, которая существует в кристаллическом состоянии. Однако в этих спектрах, снятых на частоте 60 $M\text{Гц}$, нельзя было разрешить два различных химических сдвиги гетеростерических β -метиленовых групп и однозначно показать методом ЯМР, что полимер является изотактическим.

Недавно³¹ был снят спектр изотактического полистирола на частоте 220 $M\text{Гц}$. На рис. 11, *a* и *d* — сигналы протонов главной цепи в спектре, снятом в растворе в хлорбензоле при 150° . Для α -протона центр мультиплета при $\tau \sim 7,74$, для β -метиленовых протонов — при $\tau \sim 8,45$. Спектры *b* и *e* рассчитаны для шестипротонной спиновой модели, предложенной Тинчером^{32,33} (спектры *c* и *f* — те же, но с нулевой шириной линии). Этот расчет, примененный и в более ранней работе⁶, в сущности предполагает, что полимер является циклическим димером и что взаимодействиями на расстояниях, большем, чем три связи, можно пренебречь. Рассчи-

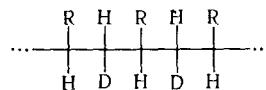


танный спектр был получен при использовании параметров, приведенных в подписи к рис. 11. Сигнал метиленовых протонов в спектре не совпадает с рассчитанными, если допустить, что $\tau_B = \tau_C$, и совпадает, если принять разность химических сдвигов 0,054 м. д. Сравнение относительных величин J_{AC} и J_{AB} с соответствующими величинами для других изотактических полимеров, для которых отнесение известно^{20,34}, позволяет предполагать, что протон B является *трео*-, а протон C — *эритро*-, но это нельзя считать твердо установленным.

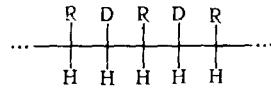
3. Направление присоединения к двойной связи. Стереохимия β -углерода.

Как показали впервые Фокс и сотр.³⁵⁻³⁷ в 1958 г., при анионной полимеризации метилметакрилата при низкой температуре с алкил-металлами в качестве инициаторов в зависимости от состава растворителя, в котором проводится полимеризация, могут образовываться полимеры, отличающиеся по своей способности к кристаллизации. Полимер, полученный в сильно сольватирующем растворителе — метиловом эфире этиленгликоля, был высоко синдиотактическим. Полимер, полученный в толуоле, был высоко изотактическим. Полимер, полученный в толуоле, к которому добавлено небольшое количество эфира, содержал и изотактические и синдиотактические блоки. Эти наблюдения были подтверждены рядом авторов и распространены на другие акриловые мономеры.

Для более полного понимания механизма полимеризации необходимо рассмотреть как стереохимию α -углерода, как уже обсуждалось выше, так и стереохимию β -углерода, но уже с другой точки зрения. Рассмотрение стереохимии β -углерода очень важно и в связи с вопросом о способе присоединения растущего конца цепи к двойной связи мономера. Натта с сотр.³⁸, а также Пералдо и Фарина³⁹ наблюдали большое различие поляризованных ИК спектров полимеров пропилена *цис*-1-*d*₁ и пропилена-*транс*-1-*d*₁. Миязава и Идегучи⁴⁰ показали, что пропилен-*цис*-1-*d*₁ дает *эритро*-диизотактический полимер.

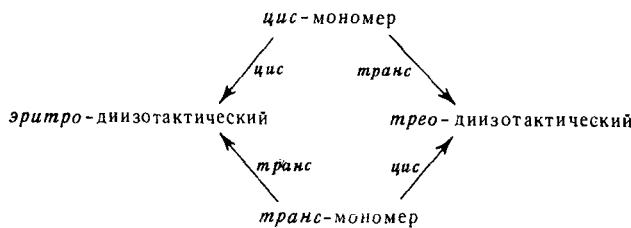


а пропилен-*транс*-1-*d*₁ — *трео*-диизотактический полимер. Эти результаты были интерпретированы как доказательство



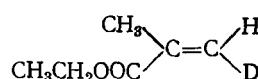
того, что при применении катализатора Циглера—Натта происходит *цис*-раскрытие двойной связи. Такой же вывод сделал Натта с сотрудниками⁴¹ при полимеризации *транс*-пропенилизобутил-эфира и *цис*- и *транс*- β -хорванилалкильных эфиров⁴².

На модели молекул видно, что для β -метиленовых протонов мезозвеньев должны соблюдаться следующие стереохимические соотношения:



При рацемическом присоединении звена нет разницы между *эрритро*- и *трео*-протонами, по крайней мере, для длинных стереорегулярных цепей, поэтому независимо от способа присоединения возможен только один синдиотактический полимер. (В *rrr* тетраде различие в принципе возможно, но в действительности не наблюдается даже в спектре, снятом на частоте 220 МГц, см. рис.7).

Аналогичные исследования были распространены на акриловые и метакриловые мономеры⁴³⁻⁴⁸. В работе, описываемой здесь (являющейся только частью большого исследования⁴⁴), был использован мономер, который является *цис*-мономером,



в том смысле, в каком мы применяем это понятие выше. Возникает вопрос, каким будет на конце цепи полимера оставшийся β -протон: *эрритро*- или *трео*-? Получен следующий ответ: при применении анионных инициаторов это зависит от растворителя. На рис. 12 показаны спектры метиленовых протонов полимеров, полученных из этого мономера в трех различных растворителях при -78° в качестве инициатора используется 9-флуоренлитий. Спектр *a* принадлежит полимеру, полученному в толуоле. Этот полимер, как и ожидалось³⁵⁻³⁷, является высоко изотактическим, $P_m \sim 0,90$. *m*-Протоны на 88% являются *трео*-, как указывает интенсивный пик *трео-тт*-тетрад. Измерения вязкости⁴⁴, электропроводности^{44, 49} и спектроскопические⁵⁰ измерения в этой «живущей»^{51, 52} системе показывают, что цепь ведут контактные неспецифические сольватированные ионные пары.

Анализ триад указывает, что распределение конфигураций подчиняется статистике Бернулли.

В присутствии тетрагидрофурана при молярном соотношении ТГФ 9-флуоренлитий = 7,5 и концентрации 9-флуоренлития 0,047 M, полимер остается преимущественно изотактическим ($P_m = 0,70$), но в этом случае *m*-протоны на 89% являются *эрритро*- (*b* на рис. 12). Строение полимера заметно отличается от требуемого статистикой Бернулли, что показано анализом триад и тетрад. Когда полимеризацию проводят в одном ТГФ (спектр *c* на рис. 12), полимер является высоко синдиотактическим, что показывает интенсивный *rrr* пик; P_m в этом случае равно лишь 0,12. В ТГФ, как и в толуоле в стадии роста цепи наблюдается незначительная электропроводность^{44, 49} и, по-видимому, образуются ионные пары, в которых ионы сольватированы и разделены растворителем, но не настолько свободны, чтобы двигаться независимо^{49, 50}. При росте цепи в этом случае стереохимическая конфигурация не зависит от антиоиона и конфигурационная статистика является такой же, как для полимера, полученного со свободно-радикальным инициатором при той же температуре⁵³⁻⁵⁵. Спектр *b* указывает, однако, что механизм более сложен,

чем тот, который можно объяснить существованием лишь двух видов частиц, ведущих цепь, так как цепь растет в основном за счет *t*-присоединений по *эритро*-, а не *трео*-, как в спектре *a*. Очевидно, в присутствии относительно низких концентраций ТГФ преобладает третий вид частиц, называемых *периферически сольватированными*.

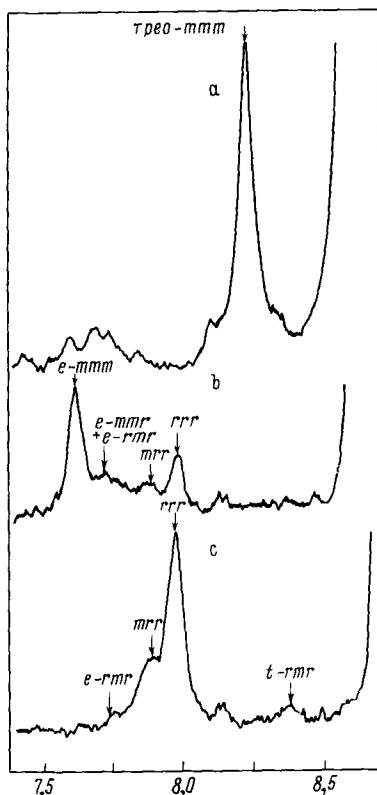


Рис. 12. Влияние тетрагидроурана (ТГФ) на полимеризацию этил-*cis-d₁*-метакрилата в толуоле при -78° с использованием 9-флуорен-лития: *a* — без ТГФ; *b* — ТГФ: инициатор = 7,5; *c* — ТГФ; инициатор = $2,2 \cdot 10^4$ (без толуола)

способом, подобным синдиотактическому, как в случае *b* на рис. 13, и присоединяться в этом положении без дальнейших изменений, давая *r*-диаду, но в присутствии эффективного хелатного противоиона (M^+ на рис. 13) может происходить поворот вновь образованного конца цепи и получается *эритро*-мезо-присоединение. Таким образом, конфигурация α -углерода зависит от поворота конца цепи и от способа приближения. С другой стороны, если способ приближения подобен изотактическому, как на рис. 13, *a*, то мезо-протоны в результирующих диадах будут *трео*.

Рис. 13 является, конечно, значительно упрощенным изображением вида конца приступающей цепи, так как не дает представления о специфической роли ТГФ. Вероятно, в случае углеводородных растворителей противоион лития координируется карбональными кислородными атомами последнего и предпоследнего мономерных звеньев и карбонилом присоединения.

Необходимо уяснить, что в случае структур переходных состояний выражения *цис*- и *транс*- при описании роста цепи виниловых мономеров не имеют того же точно смысла, какой они имеют для простой четырехцентровой реакции. Полезно различать *истинный* способ присоединения, т. е. действительное направление в пространстве, вдоль которого активный конец цепи и мономер приближаются друг к другу, и *кажущийся* способ присоединения, о котором обычно судят по стереохимической конфигурации образующейся связи. Допустим, что, прежде всего по стерическим причинам, *истинный* способ присоединения всегда *транс*, как показано вверху на рис. 13. Тогда при образовании следующей мезо-диады, конфигурация β -углерода будет зависеть от типа приближения мономера к растущему концу цепи. (Если образуется рацемическая диада, то β -конфигурация будет, конечно, неопределенной). Допускается, что растущий конец цепи является плоским, но имеет определенное и фиксированное стереохимическое отношение к следующему звену (не показанное на рис. 13), т. е. конец цепи будет или *t* или *r* и остается таким же во время присоединения следующего мономерного звена. Конфигурация α -углерода, конечно, также может быть определена способом приближения мономера. Мономер может приближаться

единяющегося мономера. В этом случае противоион не только вызывает поворот конца цепи при синдиотактическом приближении, как обсуждалось выше, но он также в состоянии направлять входящий мономер так, чтобы сделать преобладающим изотактическое приближение. В отсутствие сольватирующих молекул это направляющее действие имеет эффективность 90%, поворот конца цепи не нужен и, следовательно, полимер является *treo*-дизотактическим. При прибавлении сольватирующих молекул ТГФ функция противоиона — контролировать тип приближения мономера — начинает серьезно нарушаться и может исчезнуть, потому что в периферически сольватированной ионной паре (b) литий полностью координирован тетрагидрофураном и карбонильными группами на концах цепи и не координируется присоединяющимся мономером. Становится возможным приближение синдиотактического типа, так как само по себе оно явно предпочтительнее (как при росте цепи по радикальному механизму). В этом случае поворот конца цепи остается еще довольно эффективным и полимер — преимущественно изотактическим, но делается в основном или почти полностью *эритро*-дизотактическим. Наконец, при высокой концентрации ТГФ всякое влияние противоиона прекращается, и полимер становится преимущественно синдиотактическим. В ионной паре, разделившей растворителем, которая теперь доминирует, Li^+ полностью координируется тетрагидрофураном; Глускер с сотр.⁵⁶ нашел, что четыре тетрагидрофурановых молекулы ассоциируют с каждой «живой» цепью.

Клешневидная модель растущего конца цепи, которую мы здесь описали, в некоторых отношениях подобна ранним предложениям Гуда с сотр.⁵⁷, Грэма и Копеки⁵⁸, Грэма⁵⁹, Боуна и Ледвиса⁶⁰. Эти модели, однако, не дают объяснения зависимости β -углеродной конфигурации от состава растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, Chem. & Ind., **46**, 397 (1964).
2. K. Ziegler, Angew. Chem., **76**, 545 (1964).
3. M. Goodman, Topics in Stereochemistry, vol. II, N. L. Allinger, E. L. Eliel Ed., J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1967, стр. 73.
4. K. Mislow, M. Raban, Там же, т. 1, стр. 1.
5. H. S. Gutowsky, J. Chim. Phys., **37**, 2916 (1962).
6. J. S. Waugh, F. A. Cotton, J. Phys. Chem., **65**, 562 (1961).
7. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., Part A, **1**, 833 (1963).
8. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, L. C. Snyder, J. Chem. Phys., **42**, 3900 (1965).

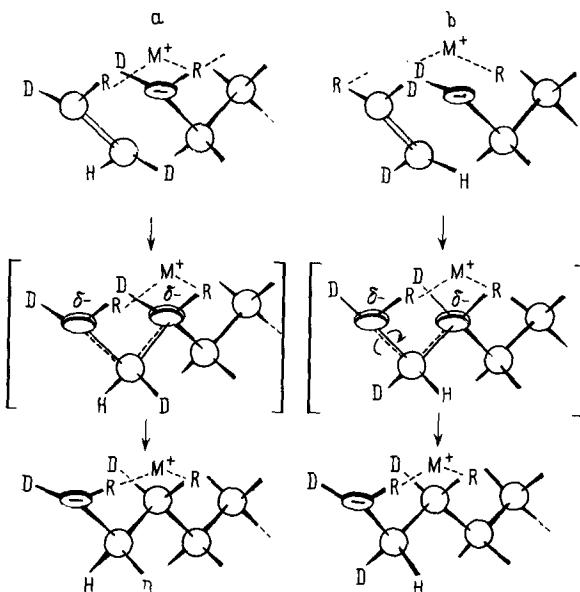


Рис. 13. Способы приближения мономера в случае изотактического присоединения
а — *трено*-дизотактическое, в — *эритро*-дизотактическое

9. T. Shimanouchi, M. Tasumi, Y. Abe, *Makromol. Chem.*, **86**, 43 (1965).
10. Y. Abe, M. Tasumi, T. Shimanouchi, S. Satoh, R. Chujo, *J. Polymer. Sci., Part. A-1*, **4**, 1413 (1966).
11. D. Doskocilova, J. Stokr, B. Schneider, H. Pivcova, M. Kolinsky, J. Petranek, D. Lim, *Там же, Part. C-1*, **6**, 215 (1967).
12. M. Murano, R. Yamadera, *Там же, Part B*, **5**, 483 (1967).
13. H. Pivcova, M. Kolinsky, D. Lim, B. Schneider, *Preprints, IUPAC Macromol. Symp., Brussels*, 1967.
14. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960).
15. H. L. Frisch, C. L. Mallow, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1565 (1966).
16. B. P. Coleman, *J. Polymer Sci.*, **31**, 155 (1958).
17. F. A. Bovey, *Chem. Eng. News*, **43**, 98 (Aug. 30, 1965).
18. R. C. Ferguson, W. D. Phillips, *Science*, **157**, 257 (1967).
19. F. Heatley, F. A. Bovey (неопубликованные результаты).
20. T. Yoshino, M. Shinomiya, J. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 387 (1965).
21. B. D. Coleman, I. G. Fox, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1065 (1963).
22. B. D. Coleman, T. G. Fox, *J. Polymer. Sci.*, **A1**, 3183 (1963).
23. U. Johnsen, *Там же*, **54**, S6 (1961).
24. F. A. Bovey, G. V. Tiers, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1826.
25. F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglass, J. A. Manson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1199 (1963).
26. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *J. Phys. Chem.*, **71**, 312 (1967).
27. T. Yoshino, J. Komiyama, *J. Polymer Sci., Part B*, **3**, 311 (1965).
28. J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturm, *J. Polymer. Sci.*, **20**, 251 (1956).
29. F. A. Bovey, G. V. Tiers, G. Filippovich, *Там же*, **38**, 73 (1959).
30. A. Odajima, *J. Phys. Soc., Japan*, **14**, 777 (1959).
31. F. Heatley, F. A. Bovey, *Macromol.*, **1**, 301 (1968).
32. W. C. Tincher, *Polymer Sci.*, **62**, S148 (1962).
33. W. C. Tincher, *Makromol. Chem.*, **85**, 20 (1965).
34. T. Yoshino, Y. Kikuchi, J. Komiyama, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1059 (1966).
35. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
36. B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe, W. H. Watanabe, *Там же*, **81**, 1007 (1959).
37. J. D. Stroupe and R. E. Hughes, *Там же*, **80**, 2341 (1958).
38. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend. Classe, Sci. Fis. Mat. Nat.*, [8] **25**, 424 (1958).
39. M. Peraldo, M. Farina, *Chim. e Ind.*, **42**, 1349 (1960).
40. T. Miyasawa, Y. Ideguchi, *J. Polymer Sci., Part B*, **1**, 389 (1963).
41. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Chim. e Ind.*, **42**, 255 (1960).
42. G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan, *Makromol. Chem.*, **55**, 139 (1962).
43. C. Schuerch, W. Fowells, A. Yamada, F. A. Bovey, F. P. Hood, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4481 (1964).
44. W. Fowells, C. Schuerch, F. A. Bovey, F. P. Hood, *Там же*, **89**, 1396 (1967).
45. T. Yoshino, J. Komiyama, M. Shinomiya, *Там же*, **86**, 4482 (1964).
46. T. Yoshino and K. Kuno, *Там же*, **87**, 4404 (1965).
47. T. Yoshino and J. Komiyama, *Там же*, **88**, 176 (1966).
48. T. Yoshino and J. Komiyama, *J. Polymer Sci., Part B*, **4**, 991 (1966).
49. T. E. Hogen-Esch and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 318 (1966).
50. T. E. Hogen-Esch and J. Smid, *Там же*, **88**, 307 (1966).
51. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *Там же*, **78**, 2656 (1956).
52. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
53. F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, **46**, 59 (1960).
54. T. G. Fox, H. W. Schneider, *Polymer*, **3**, 575 (1962).
55. T. Otsu, B. Yamada, M. Imoto, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 31 (1966).
56. D. L. Glusker, R. A. Galluccio, R. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 187 (1964).
57. W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Meyers, *J. Polymer Sci.*, **46**, 317 (1960).
58. D. J. Gram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959).
59. D. J. Gram, *J. Chem. Educ.*, **37**, 317 (1960).
60. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962).

Лаборатории фирмы Белл-телефон,
Маррей Хилл, Нью-Джерси, США