

ÚŘAD PRO VYNALEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 195265

## K PATENTU

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 28 09 73  
(21) [PV 6687-73]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 10 72  
(45482/72) a od 30 07 73 (36257/73)  
Velká Británie

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 4/00 ✓  
C 08 F 10/00  
C 08 F 12/00  
C 08 F 14/00  
C 08 F 16/00  
C 08 F 20/00  
C 08 F 36/00

(72)  
Autor vynálezu

LEHN JEAN MARIE, STRASBURK, SCHUE FRANÇOIS, LUTZELHOUSE,  
BOILEAU SYLVIE, PAŘÍŽ, KAEMPF BERND, STRASBURK,  
CAU ALAIN ANDRÉ, CHATEAUNEUF SUR LOIRE,  
MOINARD JEAN ROBERT, VERT LE PETIT a  
RAYNAL SERGE FERNAND, VILLEJUIF (Francie)

(73)  
Majitel patentu

SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, PAŘÍŽ (Francie)

### (54) Způsob polymerace nebo kopolymerace olefinických, vinylových a heterocyklických monomerů za použití aniontových iniciátorů

1

Předmětem vynálezu je způsob polymerace nebo kopolymerace olefinických, vinylových a heterocyklických monomerů za použití aniontových iniciátorů v prostředí organického rozpouštědla, který se vyznačuje tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti nepolárního nebo slabě polárního organického rozpouštědla v přítomnosti aniontového iniciátoru v libovolné formě a makroheterocyklického komplexotvorného činidla, kterážto tři činidla, to je iniciátor, rozpouštědlo a komplexotvorné činidlo, se používají v libovolném pořadí, přičemž se komplexotvorného činidla použije v množství nejméně ekvimolárním, s výhodou větším než ekvimolárním, vztaženo na množství aniontového iniciátoru.

Reakční mechanismus aniontové polymerace zahrnuje tři hlavní fáze:

a) úvodní fázi, iniciaci, v níž se polymer aktivuje tím, že se na jeho molekulu váže anion pocházející z iniciátoru,

b) střední fázi, propagaci, v níž probíhá narůstání řetězců reakcí aktivované molekuly s další molekulou monomeru atd. a

c) koncovou fázi, terminaci, v níž se růst řetězců přerušuje rozrušením aktivních center.

Růst řetězců je pravidelný, rozvětvení řetězců narůstáním postranního řetězce na

2

hlavním řetězci se vyskytuje zřídka a je někde i nemožné, takže pravidelnost struktury polymerů získaných aniontovou polymerací, jim často propůjčuje význačné fyzikální vlastnosti.

Vliv polaritě prostředí na iniciační reakci a propagační reakci je velmi důležitý.

V případě propagační reakce se reakční rychlost v polárních prostředích značně zvyšuje. Toto je způsobeno jednak vzrůstem možnosti solvatace iontových dvojic rozpouštědlem, což může zvýšit možnost oddělení jejich náboje, jednak účinkem dielektrické konstanty, která způsobuje podstatné zvýšení disociace ve volné ionty. Propagační reakce je tedy značně ovlivněna termodynamicky odlišnými druhy látek, které jsou mezi sebou v rovnováze.

Účelem vynálezu proto je, připojit k iniciátorům aniontové polymerace komplexotvorná makroheterocyklická činidla, která nejen zvyšují zásaditý charakter uvedených iniciátorů aniontové polymerace, nýbrž která rovněž značně ovlivňují přítomné druhy látek.

Význam tohoto typu komplexotvorných činidel spočívá v podstatě v možnosti získat polymery o vyšší molekulové hmotnosti,

získat nové typy polymerů,

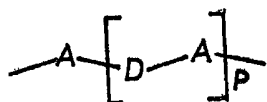
rozšířit počet použitelných rozpouštědel a použít vhodnějších rozpouštědel,

polymerovat monomery až dosud neschopné polymerovatelné aniontovou polymerací,

použít iniciátorů, které nebyly přizpůsobeny určitým typům monomerů, které se mají polymerovat, a

umožnit vytvoření nových iniciačních soustav.

Komplexotvorná makroheterocyklická činidla, používaná při způsobu podle vynálezu, mohou být znázorněna obecným vzorcem I



nebo



tj. tvořit třetí můstek mezi oběma atomy dusíku v molekule;

A znamená uhlovodíkový zbytek,

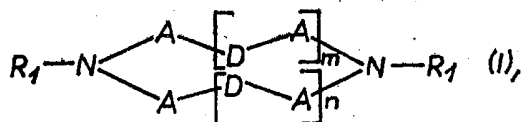
D znamená atom kyslíku, síry nebo uhlovodíkový zbytek, s tím, že nejméně dvě ze skupin D znamenají atomy kyslíku nebo síry a že, znamená-li oba substituenty R<sub>1</sub> vodík, uhlovodíkový zbytek nebo alkoxykarbonylovou skupinu, znamená jedna z těchto dvou skupin D kyslík nebo síru a druhá znamená kyslík,

n, p jsou celá čísla od 1 do 3, a

m je rovno 2 nebo 3.

Uhlovodíkové zbytky, představované symboly A a D, mají s výhodou 2 až 12 atomů uhlíku, a jsou to zejména alkylenové a alkenylové skupiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem, majícím 2 až 8 atomů uhlíku, například ethylenová, propylenová, butylenová a hexylenová skupina a jejich nenasycené analogy; cykloalkylenové, cyklohexylenové a cykloheptylenové skupiny a jejich nenasycené analogy; cykloalkylenalkylové nebo -dialkylové skupiny, například cyklohexyldimethylová skupina, a aromatické skupiny, jako je fenylenová skupina, a fenylenalkylové nebo -dialkylové skupiny, například fenyldimethylová skupina. Skupiny A, které sousedí s atomem dusíku, jsou s výhodou vázány alifatickou částí na atom dusíku.

Uhlovodíkové zbytky, představované substituentem R<sub>1</sub>, mají s výhodou 1 až 12 atomů uhlíku, a jsou to zejména alkylové zbytky s přímým nebo rozvětveným řetězcem majícím 2 až 8 atomů uhlíku. Jinými typickými příklady jsou cykloalkylové, aralkylové a arylové skupiny. Výhodnými alkoxykarbonylovými skupinami ve významu substituentů R<sub>1</sub>

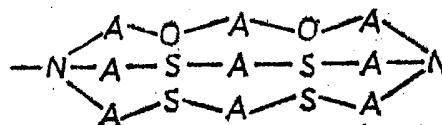
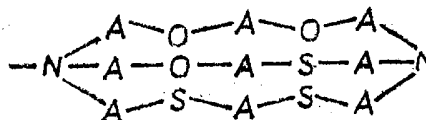
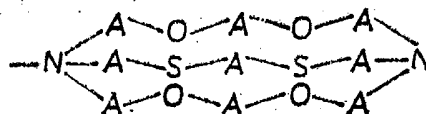
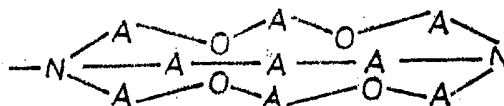
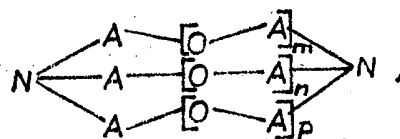


kde

každý ze substituentů R<sub>1</sub> znamená atom vodíku, uhlovodíkový zbytek nebo alkoxykarbonylový zbytek, nebo oba substituenty R<sub>1</sub> mohou společně vytvořit seskupení obecného vzorce

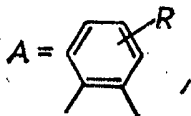
v obecném vzorci I jsou skupiny mající až 10 atomů uhlíku.

Výhodné makroheterocyklické sloučeniny se vyznačují těmito typickými seskupeními:



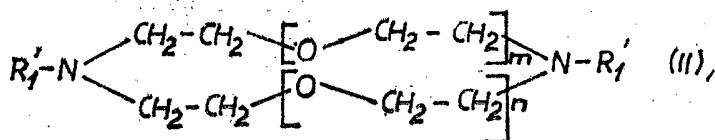
Příklady makroheterocyklických sloučenin jsou sloučeniny, v nichž

A je  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$   
 A je  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2$  nebo  
 $-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



kde

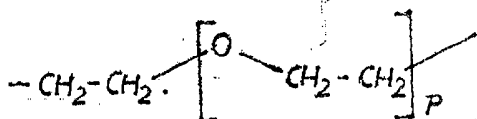
R znamená uhlovodíkový zbytek.  
 Zejména jsou výhodnými makroheterocyklickými sloučeninami, použitými při způsobu podle vynálezu, sloučeniny, které lze znázornit obecným vzorcem II



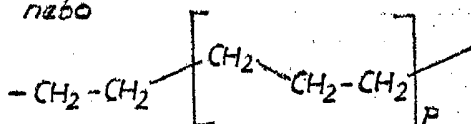
kde

oba substituenty  $\text{R}'_1$  znamenají společně

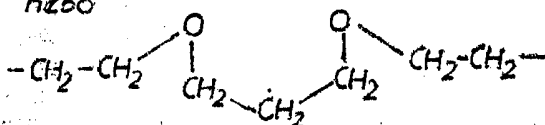
jeden z níže uvedených řetězců, tvořící třetí můstek mezi oběma atomy dusíku v molekule:



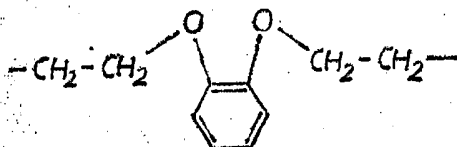
nebo



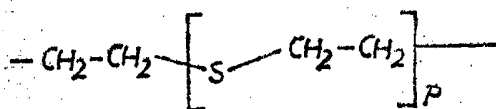
nebo



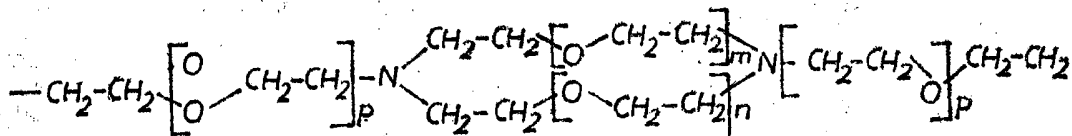
nebo



nebo

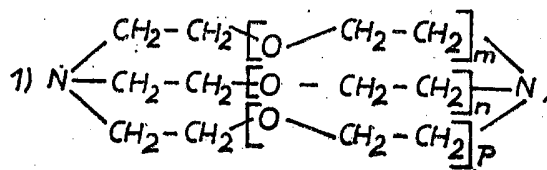


nebo



$n, p$ , znamenají celá čísla od 1 až 3, a  
 $m$  je rovno 2 nebo 3.

Typickými příklady těchto sloučenin jsou sloučeniny níže uvedených obecných vzorců:



kde

$n, p$  jsou celá čísla od 1 do 3 a  
 $m$  je rovno 2 nebo 3, zejména:

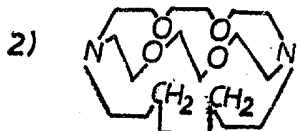
pro  $m = 2, n = 1, p = 1$   
1,10-diaza-4,7,13,18-tetraoxabicyklo-  
-[5,5,8]eikosan, označený jako sloučenina  
[211],

pro  $m = 2, n = 2, p = 1$   
1,10-diaza-4,7,13,16,21-pentaoxabicyklo-  
-[8,8,5]trikosan, označený jako sloučenina  
[221],

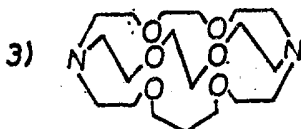
pro  $m = 2, n = 2, p = 2$   
1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo-  
-[8,8,8]hexakosan, označený jako sloučenina  
[222],

pro  $m = 3, n = 2, p = 2$   
1,13-diaza-4,7,10,16,19,24,27-heptaoxa-  
bicyklo-[8,8,11]nonakosan, označený jako  
sloučenina [322],

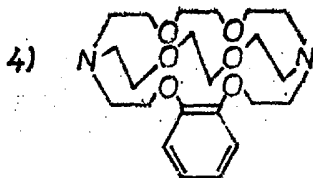
pro  $m = 2, n = 2, p = 0$



2,10-diaza-13,16,21,24-tetraoxybicyklo-  
-[8,8,8]hexakosan, označený jako slouče-  
nina [220],



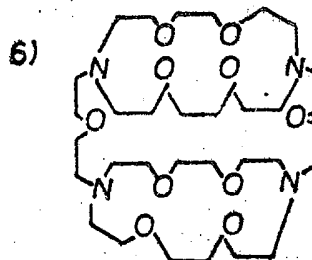
1,10-diaza-4,7,13,16,21,25-hexaoxabicyklo-  
-[8,8,9]heptakosan, označený jako slouče-  
nina [22p],



1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-5,6-  
-benzobicyklo[8,8,8]hexakosan, označený  
jako sloučenina [22B],



1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxa-21,24-  
-dithiabicyklo[8,8,8]hexakosan, označený  
jako sloučenina [402S],



1,7,16,22-tetraaza-4,10,13,19,25,28,33,36,41,44-  
-dekaoxytricyklo[20.8<sup>1:22</sup>.8<sup>1:22</sup>.8<sup>7:16</sup>]-  
hexatetrakontan, označený jako sloučenina  
[T<sub>2</sub>O],

Tyto makroheterocyklické sloučeniny ma-  
jí výjimečnou schopnost tvořit stabilní kom-  
plexy s kompatibilními kationty. Můstky mezi  
atomy dusíku vytvářejí mezi nimi „klec“,  
v níž je kation uzavřen (z čehož pochází  
název „kryptát“, jímž se tyto sloučeniny o-  
značují).

Schopnost vytvářet komplexy a stabilita  
vytvořených komplexů závisí na uspořá-  
dání heteroatomů nebo skupin obklopujících  
kationt, a také na poměru průměrů cyklů  
a kationtu. Z toho vyplývá charakteristická  
selektivita mezi kationty a makroheterocyk-  
lickými sloučeninami, použitými pro způsob  
podle vynálezu.

Každá makroheterocyklická molekula je  
schopna tvořit komplexní sloučeninu s ka-  
tiontem. Velikost náboje se nijak neuplat-  
ňuje. Tyto kationty jsou zpravidla anorganic-  
ké.

S dostatečně velkými ligandy, například se  
sloučeninou [T<sub>2</sub>O], která tvoří binukleární  
komplex se 2 kationty Na<sup>+</sup> nebo K<sup>+</sup>, je mož-  
no získat komplexy se dvěma kationty.

Tvorba kryptátů byla zjištěna u výše defi-  
novaných makroheterocyklických sloučenin,  
a byla provedena měření konstanty stabi-  
lity. Výsledky jsou sestaveny v níže uvedené  
tabulce I.

Tabulka I

Konstanta stability kryptátů (log Ks)

Makrocyklus \*)

sloučenina	kation							
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Sr <sup>++</sup>	Ba <sup>++</sup>
[211]	5,3	2,6	<2	<2	<2	2,8	<2	<2
[221]	2,5	5,3	3,9	2	<2	7	7,3	6,3
[222]	<2	3,8	5,3	4,5	<2	4,4	8	9,5
[322]	<2	1,6	2,1	2,3	—	—	3,4	6
[332]	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3,6
[333]	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	—

\*) Rozpouštědlo: voda, teplota: 25 °C ± ± 0,1 °C.

V organických rozpouštědlech je stabilita kryptátů ještě lepší; tak u sloučeniny [222], která tvoří komplexy především s kationtem draslíku, je konstanta stability v benzenu vyšší než 9.

Použití komplexotvorných makroheterocyklických činidel znázorněných obecným vzorcem I umožňuje nejen velmi značně zlepšit aktivitu aniontových iniciátorů, které jsou již aktivní za běžných podmínek polymerace, ale i použít nových iniciátorů, které byly až neaktivní při tomto druhu polymerace.

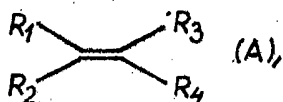
Tato komplexotvorná činidla mají význačné komplexotvorné vlastnosti vůči kationtům kovů, zejména kationtům kovů první a druhé skupiny periodické soustavy prvků, vznikajícím z aniontových iniciátorů; tyto kationty kovů „vnikají“ do intramolekulárních dutin uvedených komplexotvorných látek, čímž vznikají tzv. kryptáty.

Z tohoto důvodu je reaktivita příslušných aniontů, poskytovaných uvedenými iniciátory, značně zvýšena následkem tvorby dvojice iontů (nikoliv vnitřních) a dvojice volných iontů.

Obecně je možno makroheterocyklické sloučeniny obecného vzorce I použít k polymeraci všech monomerů, schopných polymerace klasickým způsobem aniontové polymerace, a to zejména monomerů vinylových, monoolefinických, dienových a heterocyklických těchto typů:

A)

Monoolefinické a vinylové monomery obecného vzorce A



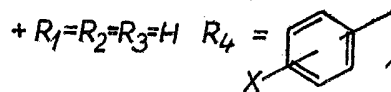
kde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> a R<sub>4</sub> mohou mít tyto významy:

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H  
(ethylen)

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H a R<sub>4</sub> =  

$$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 (4-methyl-pent-1-en)



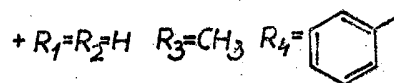
kde X může znamenat:

H (styren)

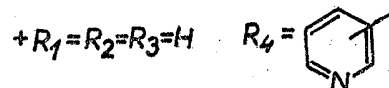
Cl nebo Br v ortho, meta nebo para-poloze  
(chlor- nebo bromstyren)

—OCH<sub>3</sub> (p-methoxystyren)

—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (p-terc.butylstyren)



(α-methylstyren)



(2- nebo 4-vinylpyridin)

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H a R<sub>4</sub> = Cl  
(vinylchlorid).

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H a R<sub>4</sub> = —CN  
(akrylonitril)

nebo R<sub>4</sub> = 
$$\begin{array}{c} \text{—C—O—R}' \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

kde R' znamená alkylový nebo cykloalkylový zbytek (alkyl- nebo cykloalkylakrylát)

$R_1 = R_2 = H$   
 $R_3 = CH_3$  a  
 $R_4 = -CN$   
 (methylakrylonitril)

nebo  $R_4 = -\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-COR'$ ,

kde  $R'$  znamená alkylový nebo cykloalkylový zbytek (alkyl- nebo cykloalkylmethakrylát)

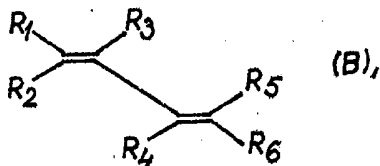
$R_1 = R_2 = R_3 = H$

$R_4 = -\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R''$

$R'' = \text{alkyl (vinylnketony)}$

B)

Dienové monomery obecného vzorce B



kde  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  mohou mít tyto významy:

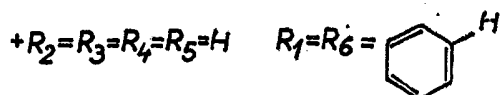
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$   
(butadi-1,3-en)

$R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$   
 a  $R_3 =$  může znamenat alkylový zbytek (2-alkylbutadi-1,3-en)  
 nebo arylový zbytek (2-arylbutadi-1,3-en)  
 nebo chlor (2-chlorbutadi-1,3-en)

$R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$   
 a  $R_1$  může znamenat alkylový zbytek (1-alkylbutadi-1,3-en)  
 nebo arylový zbytek (1-arylbutadi-1,3-en)  
 nebo kyanoskupinu (1-kyanbutadi-1,3-en)  
 nebo nitroskupinu (1-nitrobutadi-1,3-en)

$R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = H$   
 a  $R_3 = R_4 = -CH_3$   
 (2,3-dimethylbutadi-1,3-en)

$R_1 = -CH_3$   
 $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6$   
 může znamenat buď:  
 H (pentadi-1,3-en) a/nebo  
 alkylový zbytek (alkylbutadi-1,3-en)

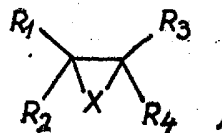


(1,4-difenylbutadi-1,3-en)

C)

Heterocyklické monomery

obecného vzorce:

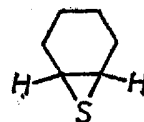


kde

X znamená heteroatom kyslíku (epoxidy) nebo síry (episulfidy),

$R_1, R_2, R_3, R_4$  znamenají vodík, alkylový, cykloalkylový nebo arylový zbytek;

vzorce:



cyklohexen-sulfid  
obecného vzorce:

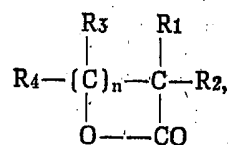


(thiethany)

kde

R znamená alkylový nebo arylový zbytek,

laktony obecného vzorce:

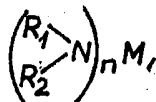


kde

$n$  má hodnotu od 1 do 4, zejména  $\beta$ -propiolakton,  $\epsilon$ -kaprolakton a pivalolakton, siloxany, jako například hexamethylcyklotri-siloxan a oktamethylcyklotetrasiloxan.

Sloučeniny obecného vzorce I se používají pro aniontovou polymeraci monomerů v přítomnosti zásaditých iniciátorů, vybraných z níže uvedených kovů, solí kovů a komplexů kovů:

kovy první a druhé skupiny (zejména Li, Na, K, Cs),  
hydroxidy kovů první skupiny (zejména hydroxid draselný),  
alkoholáty kovů první a druhé skupiny, přičemž alkoholem může být alkonol, cykloalkanol nebo aromatický alkohol (zejména terc.butylát, aerc.amylát, n-amylát-, alkalického kovu),  
amidy kovů první a druhé skupiny vzorce



kde

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> znamenají vodík, alkylový, cykloalkylový nebo arylový zbytek a

M znamená kov první a druhé skupiny a n znamená počet valencí kovu (zejména karbazylium, karbazylnatrium);

sloučeniny obecného vzorce MX<sub>n</sub>, kde M znamená kov první a druhé skupiny, jakož i příslušných podskupin, n znamená počet valencí kovu a X znamená sulfokyanidovou nebo acetátovou skupinu (zejména kaliumsulfokyanát, kaliumacetát),

mono- a difunkční organokovové deriváty typu RM, kde M znamená kov první a druhé skupiny a R znamená alkylový, cykloalkylový nebo arylový zbytek (zejména n-butyllithium, terc.butyllithium)

aromatické komplexy kovů první a druhé skupiny, (zejména naftalennatrium, naftalennatrium, naftalenkaliium),  
mono a difunkční oligomery a polymery (zejména α-methylstyrenkaliium nebo-natrium, 1,1-difenylethylenatrium, polysulfid propylenatrium, polystyren lithium).

Reaktivní polymer má snahu být mnohem stabilnější než výchozí iniciátor a umožnit lepší ovládání polymerace, jakož i výroby kopolymerů.

Polymerace nebo kopolymerace podle vynálezu se provádí v nepolárních nebo slabě polárních organických rozpouštědlech, zejména

v lineárních a cyklických nasycených uhlovodících,

v aromatických uhlovodících,

v lineárních a cyklických etherech, jako jsou dioxan, dimethoxymethan, tetrahydropyran, dimethoxyethan a tetrahydrofuran.

Nepolárními nebo slabě polárními organickými rozpouštědly, používanými při způsobu podle vynálezu jsou s výhodou organická rozpouštědla, jejichž dielektrická konstanta není vyšší než 10. Výhodou těchto rozpouštědel ve srovnání s rozpouštědly vyšší polarit je, že jejich pořizovací náklady, jakož náklady na čištění a opětné získávání jsou nižší a samotné čištění a opětné získávání je snazší. Totéž platí o oddělování jednotlivých frakcí, popřípadě o zachování počáteční čistoty

V tabulce II jsou uvedeny některé typické příklady používaných rozpouštědel.

Tabulka II

rozpouštědlo	dielektrická konstanta	teplota °C
hexan	1,88	25
heptan	1,92	20
cyklohexan	2,02	20
dioxan	2,21	25
benzen	2,28	25
toluen	2,38	25
dimethoxymethan	2,65	20
ethylether	4,34	20
tetrahydropyran	5,61	25
1,2-dimethoxyethan	7,20	25
tetrahydrofuran	7,58	25

Podle vynálezu se polymerace provádí za sníženého tlaku nebo v atmosféře inertního plynu, který je obvykle dusík nebo argon.

Podle jedné obměny způsobu podle vynálezu, která je obzvlášť výhodná, se nejprve nechá reagovat aniontový iniciátor s komplexotvorným činidlem obecného vzorce I v prostředí nepolárního nebo slabě polárního rozpouštědla.

Tato reakce je obvykle velmi rychlá za normálních podmínek teploty a tlaku, nebo za sníženého tlaku, a vede k aktivnímu kom-

plexu, v němž je ion kovu pocházející z iniciátoru uložen v kleci, tvořené makroheterocyklickou sloučeninou obecného vzorce I.

S výhodou je sloučenina obecného vzorce I, která se má použít, závislá na poloměru kationtu kovu aniontového iniciátoru.

Komplexotvorné činidlo se používá v množství nejméně ekvimolárním a s výhodou v nadbytku vzhledem k aniontovému iniciátoru.

Takto získaný aktivovaný komplex se po-

tom použije při polymeraci monomerů za výše uvedených provozních podmínek.

Jak již bylo výše uvedeno, je vzhledem k použití komplexotvorných činidel, znázorněných obecným vzorcem I, možné používat nových iniciátorů, což umožňuje navázání zajímavých funkčních seskupení na jeden z konců makromolekuly. Tím je umožněno uskutečnit iniciaci ethylenoxidu nebo propylensulfidu takovými solemi, jako je kalium thiokyanát v roztoku v tetrahydrofuranu, jakož i iniciaci isobutansulfidu kaliumacetátem v roztoku v benzenu.

Vynález se rovněž týká přípravy a použití nových činidel pro iniciaci aniontové polymerace, použitelných v rozpouštědlech s velmi nízkou dielektrickou konstantou. Rovněž je možno uskutečnit rozpuštění kovů první skupiny v nepolárních rozpouštědlech, jakož i získat organické komplexy, odvozené od těchto kovů.

Až dosud byly kovy nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech nebo velmi slabě rozpustné v málo polárních rozpouštědlech (například v tetrahydrofuranu nebo dioxanu); protože polymerační reakce mohla probíhat jen v heterogenním prostředí, vznikaly polymery, u nichž rozložení molekulové hmotnosti je poměrně široké. Mimoto v těchto soustavách vzniká, v případě kopolymerace, nikoliv zanedbatelné poměrné množství homopolymeru.

Účinek makroheterocyklických sloučenin obecného vzorce I spočívá v tom, že umožňují uvedení kovů do roztoku v nepolárních, jakož i slabě polárních rozpouštědlech.

Takto získané roztoky jsou velmi aktivní jakož i iniciátory aniontové polymerace monomerů, popsanych v této přihlášce.

V tabulce III je uvedeno několik příkladů iniciačních roztoků.

Tabulka III

kov	makroheterocyklická sloučenina	rozpouštědlo
Na	[221] nebo [222]	benzen nebo toluen nebo tetrahydrofuran nebo dioxan nebo tetrahydropyran
K	[222] nebo [22p]	
Rb	[222] nebo [322]	
Cs	[222] nebo [322]	

Roztoky rozpuštěných kovů, popsané v přihlášce vynálezu, se získají přidáním daného množství makroheterocyklické sloučeniny obecného vzorce I k tenké vrstvě kovu nebo k jemně práškovému kovu v organickém rozpouštědle,

Tato příprava se může provádět při teplotě okolí a při atmosférickém tlaku a také za sníženého tlaku v případě benzenu a dioxanu nebo při nízké teplotě, pokud to rozpouštědlo umožňuje (například tetrahydrofuran nebo toluen); získané roztoky jsou stabilnější i při nízké teplotě.

Před použitím se tyto roztoky filtrují k odstranění nadbytku nerozpustného kovu.

Význam, který má iniciace komplexními sloučeninami, vzniklými z aromatických uhlovodíků a alkalických kovů, je značný; tato iniciace, ke které dochází převodem elektronů, vede ke vzniku difunkčních polymerů. Přesto bylo jejich použití omezeno na určitý počet rozpouštědel, poněvadž nemožno být připraveny v rozpouštědlech o nízké dielektrické konstantě. Tyto sloučeniny se obvykle získaly reakcí alkalického kovu s polycyklickým uhlovodíkem v určitých etherech (tetrahydrofuran, dimethoxyethan, diethylester), poněvadž tyto umožňují převedení kationtů do roztoku.

Makroheterocyklické sloučeniny umožňují snadnou přípravu těchto iniciátorů i v nepolárních rozpouštědlech.

Za tím účelem je možno použít roztoků

výše uvedených kovů, v přítomnosti nebo nepřítomnosti tenké vrstvy kovu nebo jemně práškového kovu; v prvním případě organokovový komplex vzniká současně v roztoku (homogenní prostředí) i na tenké vrstvě (heterogenní prostředí); ve druhém případě reakce probíhá pouze v homogenním prostředí.

Aromatická sloučenina má mít takovou elektroafinitu, že zachytí obvodový elektron alkalického kovu, čímž vznikne iontový radikál; vázání druhého elektronu vede ke tvorbě dikarbaniontů. Touto aromatickou sloučeninou je s výrodou difenyl, naftalen, fenantren, pyren nebo anthracen.

Vynález se dále týká přípravy iniciátorů, jako je reaktivní oligomer  $\alpha$ -methylstyrenu nebo 1,1-difenylethylenu, v nepolárních rozpouštědlech, kteréžto iniciátory mohly být získány až dosud jen v polárním prostředí.

Takto získané komplexy jsou velmi dobrými iniciátory aniontové polymerace.

V dalším je popsána příprava naftalena a naftalena kalia v prostředí benzenu v přítomnosti makroheterocyklické sloučeniny.

Roztok alkalického kovu v benzenu nebo v jiném rozpouštědle se připraví tímž způsobem, jak výše uvedeno.

K tomuto roztoku se přidá přesublimovaný naftalen v nadbytku nebo v ekvimolárním množství s makroheterocyklickou slou-



čeninou. Roztok se ihned počne barvit zeleně, což je příznačné pro iontový zbytek naftalenu. Spektrofotometrická měření v ultrafialovém a viditelném světle povrzuji, že opravdu vznikl iontový zbytek, odpovídající použitému aromatickému uhlovodíku.

Vynález je blíže osvětlen dále uvedenými příklady, které však jeho rozsah nikterak neomezují.

#### Příklad 1

Polymerace isoprenu v přítomnosti iniciační soustavy sodík/sloučenina [221] v roztoku v tetrahydrofuranu.

Připraví se roztok iniciátoru přidáním  $10^{-5}$  molu sloučeniny [221] ke 30 ml tetrahydrofuranu na tenké vrstvě kovového sodíku. Sodík se rozpustí, čímž se roztok zbarví tmavomodře. Reakce probíhá při teplotě  $-78^{\circ}\text{C}$ . Sfiltrovaný roztok se převede do jiné reakční nádoby, do níž se přidestiluje  $10^{-2}$  molu 2-methylbutadi-1,3-enu.

Polymerace je okamžitá se ztuhnutím roztoku ve hmotě.

Složení získaného polyisoprenu je toto:

vazba 1,4 (úhrnem):	24 %
vazba 1,2 :	30 %
vazba 3,4 :	46 %
stupeň nenasycenosti:	80 %

limitní viskozitní číslo  $[\eta]$ :  
5,99 dl/g  
(toluen,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  
viskozimetr FICA)

#### Příklad 2

Polymerace isoprenu v přítomnosti iniciační soustavy sodík/sloučenina [221] v roztoku v benzenu

Za velmi značně sníženého tlaku se vytvoří tenká vrstva sodíku, načež se do styku s tímto zrcátkem uvede 30 ml benzenu. Přídáním sloučeniny [221] ( $2 \cdot 10^{-4}$  molu) vznikne zbarvený roztok a zmizí tenká vrstva kovu. K tomuto roztoku se přidá  $2,5 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu.

Roztok se po 48 hodinách deaktivuje, čímž se získá kapalný polyisopren o střední molekulové hmotnosti 2000 (stanovené pomocí osmometru s membránou typu MECROLAB).

#### Příklady 3 až 24

Tyto příklady popisují polymeraci olefinických, dienových, vinylových, arylvinylových monomerů, v tomto případě ethyleny, isoprenu, butadienu, 2-vinylpyridinu, styrenu v přítomnosti iniciačních soustav, tvořených a) kovem první nebo druhé skupiny (Na, K, Cs) a b) makroherobicyklickým komplexotvorným činidlem, v roztoku v nepolárním nebo slabě polárním rozpouštěd-

le (benzen, toluen, hexan/benzen, tetrahydrofuran), způsobem popsaným v předchozích příkladech. Podmínky polymerace a výsledky jsou uvedeny v připojené tabulce IV.

#### Příklad 25

Polymerace ethylenoxidu v přítomnosti iniciační soustavy sodík/sloučenina [222] v roztoku v tetrahydrofuranu

Přídáním  $1,03 \cdot 10^{-4}$  molu sloučeniny [222] k 28 ml tetrahydrofuranu na velmi tenké vrstvě kovového sodíku se připraví roztok iniciátoru, kov se rozpustí, čímž se roztok zbarví tmavomodře. Infračervené spektrum roztoku se vyznačuje charakteristickým pásem při  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . K tomuto roztoku se přidá  $4 \cdot 10^{-2}$  molu ethylenoxidu. Odbarvení a ztuhnutí roztoku ve hmotě jsou okamžité.

#### Příklad 26

Polymerace styrenu při teplotě okolí v benzenovém prostředí na tenké vrstvě lithia v přítomnosti sloučeniny [211].

V reakční nádobě se za sníženého tlaku  $1,33 \text{ mPa}$  přidá k 50 ml benzenu  $4,8 \cdot 10^{-5}$  molu sloučeniny [211], načež se roztok uvede ve styk s tenkou vrstvou lithia. Při teplotě okolí se pak přidá  $2 \cdot 10^{-2}$  molu styrenu. Ihned dojde ke zvýšení viskozity roztoku. Polymerace se nechá probíhat po 24 hodiny, načež se roztok deaktivuje přidáním ethanolu.

Polymer se vyloučí do methanolu a vysuší až do konstantní hmotnosti. Výtěžek činí 100 %.

Limitní viskozitní číslo $[\eta]$	= 4,23 dl/g při $50^{\circ}\text{C}$ v toluenu
molekulová hmotnost	= $6,5 \cdot 10^6$
poloměr setrvačnosti	= 2000 Å

#### Příklad 27

Polymerace styrenu při nízké teplotě v tetrahydrofuranovém prostředí na tenké vrstvě lithia v přítomnosti sloučeniny [211]

Ke 30 ml tetrahydrofuranu se za vysokého vakua přidá na tenké vrstvě lithia  $4,4 \cdot 10^{-5}$  molu sloučeniny [211]. Pak se při teplotě  $-80^{\circ}\text{C}$  přidá  $2 \cdot 10^{-2}$  molu styrenu. Roztok se ihned zbarví žlutě a jeho viskozita vzroste. Po 5 dnech polymerace se roztok deaktivuje přidáním methanolu. Výtěžek polymerace činí 100 %.

limitní viskozitní číslo $[\eta]$	= 1,49 dl/g v toluenu při teplotě $50^{\circ}\text{C}$
střední molekulová hmotnost	= $1,6 \cdot 10^6$
poloměr setrvačnosti	= 800 Å

#### Příklad 28

Polymerace isoprenu v přítomnosti iniciač-

ní soustavy kovový draslík/sloučenina [222] v benzenovém prostředí

K roztoku  $3 \cdot 10^{-6}$  molu sloučeniny [222] ve 30 ml benzenu se na tenké vrstvě kovového draslíku přidá  $3 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu.

Na povrchu tenké kovové vrstvy dochází k okamžité iniciaci polymerační reakce.

Získaný polymer má tuto mikrostrukturu:

stupeň nenasyčenosti:	97,5 %
vazba 1,4 (úhrnem):	37 %
vazba 3,4:	36 %
vazba 1,2:	27 %

Je patrné značné zvýšení počtu vazeb 1,4, trans, 3,4 a 1,2 ve srovnání se stavem pozorovaným v nepřítomnosti komplexotvorného činidla.

#### Příklad 29

Polymerace isoprenu iniciovaná hydroxidem draselným v prostředí tetrahydrofuranu v přítomnosti sloučeniny [222].

K  $10^{-5}$  molu hydroxidu draselného vysušeného pod vysokým vakuem, se přidá  $5 \cdot 10^{-6}$  molu sloučeniny [222] v roztoku v 53 mililitrech tetrahydrofuranu. K tomuto roztoku se přidá při teplotě  $25^\circ\text{C}$   $4,2 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu. Polymerace je okamžitá, výtěžek činí 100 %.

Výsledky analýzy jadernou magnetickou resonancí:

vazba 1,2:	28 %
vazba 3,4:	60 %
vazba 1,4:	12 %

#### Příklad 30

Polymerace hexamethylcyklotrisiloxanu, iniciovaná hydroxidem draselným v přítomnosti sloučeniny [222] v benzenu

Do reakční baňky se za sníženého tlaku vnese  $5,6 \cdot 10^{-5}$  molu hydroxidu draselného, předem vysušeného zahříváním za sníženého tlaku po 6 hodin.

Stále za sníženého tlaku se nejprve přidá 35 ml přečištěného benzenu, potom  $6,1 \cdot 10^{-5}$  molu sloučeniny [222].

Prostředí ještě obsahuje heterogenní částice. Potom se přidá  $5 \cdot 10^{-2}$  molu hexamethylcyklotrisiloxanu. Viskozita prostředí se okamžitě zvýší. Po 5 minutách se při teplotě  $20^\circ\text{C}$  polymerace přeruší přidáním kyseliny octové, která se nechá reagovat po 5 hodin. Získá se polymer hexamethylcyklotrisiloxanu s výtěžkem 55 %.

Viskozita polymeru  $[\eta]$ : 11,6 dl/g v toluenu při teplotě  $30^\circ\text{C}$ .

Střední molekulová hmotnost: 7 200 000 (stanovená rozptylem světla).

#### Příklad 31

Polymerace  $\beta$ -propiolaktону, iniciovaná

hydroxidem draselným v přítomnosti sloučeniny [222] v prostředí benzenu

Do baňky se za sníženého tlaku vnese  $4,8 \cdot 10^{-5}$  molu hydroxidu draselného, který se za sníženého tlaku suší zahříváním po několik hodin.

Potom se do baňky rovněž za sníženého tlaku vnese 23 ml benzenu a po té  $9,4 \cdot 10^{-5}$  molu sloučeniny [222]. Při teplotě  $20^\circ\text{C}$  se stále za sníženého tlaku přidá roztok  $6,6 \cdot 10^{-2}$  molu  $\beta$ -propiolaktonu ve 22 ml benzenu (tedy celkem 45 ml benzenu). Po uplynutí 24 hodin se polymerace ukončí při teplotě  $20^\circ\text{C}$  přidáním methanolu. Získaný polymer se vyloučí v hexanu. Je částečně rozpustný v benzenu.

Výtěžek: 61 %

viskozita polymeru  $[\eta]$ : 0,65 dl/g v chloroformu při teplotě  $25^\circ\text{C}$ .

#### Příklad 32

Polymerace styrenu v přítomnosti iniciačního systému natrium-terc.amylát/sloučenina [222] v prostředí benzenu

Zahříváním roztoku 1,8 g terc.amylát/alkoholu a 1 g sodíku v 15 ml benzenu při teplotě zpětného toku se připraví natrium-terc.amylát. Po filtraci se přidá makroeterobicyklická sloučenina [222] v daném poměru a odebere se dolní fáze směsi, která se použije jako iniciační roztok. Ve 30 ml benzenu se rozpustí  $10^{-4}$  molu natrium-terc.amylátu/sloučenina [222]. K tomuto roztoku se za teploty okolí přidá  $2 \cdot 10^{-2}$  molu styrenu. Po uplynutí 24 hodin je reakce skončena.

#### Příklad 33

Polymerace styrenu v přítomnosti soustavy kalium-terc.butylát/sloučenina [222] v prostředí benzenu

$10^{-4}$  molu kalium terc. butalátu se přidá k  $10^{-5}$  molu makroherobicyklické sloučeniny [222] ve 30 ml benzenu. Získaný roztok je zcela homogenní. K roztoku se při teplotě okolí přidá  $2 \cdot 10^{-2}$  molu styrenu. Po uplynutí 48 hodin je reakce skončena.

Bez přidání komplexotvorného činidla je iniciace polymerace styrenu alkoholáty alkalických kovů zcela nemožná.

#### Příklad 34

Polymerace propylensulfidu v přítomnosti iniciační soustavy kaliumthiokyanát/sloučenina [222] v roztoku v tetrahydrofuranu

Do baňky pod sníženým tlakem obsahující  $3 \cdot 10^{-5}$  molu kaliumthiokyanátu KCNS (vysušeného předběžně za vysokého vakua po dobu jednoho dne při teplotě  $60^\circ\text{C}$ ) se vne-

se, stále za sníženého tlaku, 30 ml předběžně přečištěného tetrahydrofuranu, a pak  $1,5 \cdot 10^{-5}$  molu předem za sníženého tlaku vysušené sloučeniny [222]. Získaný roztok je homogenní. Baňka se potom ochladí na teplotu  $-40^\circ\text{C}$  a do reakčního prostředí se přidá 2,7  $\cdot 10^{-2}$  molu propylensulfidu. Teplota směsi se nechá vystoupit na teplotu okolí. Po polymeraci v délce 72 hodiny při teplotě  $20^\circ\text{C}$  za tlaku 133,3  $\mu\text{Pa}$  se reakční prostředí stane velmi viskozním. Nyní se thiolátové skupiny na konci řetězce získaného polymeru přemění ve stálejší thiethe-rové skupiny reakcí s nadbytkem ethylbromidu. Takto získaný propylenpolysulfid se získá srážením v methanolu, načež se vysuší za sníženého tlaku. Výtěžek 100 %. Střední molekulová hmotnost, (číselný průměr) měřená osmometricky, je vyšší než 2 000 000. Střední molekulová hmotnost, (hmotnostní průměr) měřená rozptylem světla, činí 19 000 000.

Bez použití komplexotvorného činidla polymerace neprobíhá.

#### Příklad 35

##### Polymerace isobutensulfidu

Tento příklad popisuje použití sloučeniny [22B] jakožto komplexotvorného činidla v přítomnosti octanu draselného jako iniciátoru polymerace isobutensulfidu v benzenu.

Do baňky se vnese  $2,4 \cdot 10^{-6}$  molu octanu draselného, který se vysuší zahříváním během půl hodiny za sníženého tlaku 1,33 mPa. Potom se do baňky vnese nejprve 37,5 mililitrů benzenu, pak  $1,7 \cdot 10^{-5}$  molu sloučeniny [22B]. K tomuto roztoku se přidá 3,5  $\cdot 10^{-2}$  molu isobutensulfidu. Po 19 hodinách se reakce při teplotě  $20^\circ\text{C}$  přeruší a polymer se vyloučí hexanem. Výtěžek činí 70 %. Teplota tání polymeru je  $188^\circ\text{C}$ .

#### Příklad 36

Polymerace isoprenu, iniciovaná soustavou n-butyllithium sloučenina [222] v prostředí benzenu

$2,10^{-4}$  molu makroheterobicyklické sloučeniny [222] se přidá k  $5 \cdot 10^{-4}$  molu n-butyllithia v 50 ml benzenu. Při teplotě  $25^\circ\text{C}$  se k získanému roztoku přidá  $4,2 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu. Polymerace je velmi rychlá a výtěžek činí 100 %.

Struktura získaného polyisoprenu, stanovená jadernou magnetickou rezonancí, je tato:

stupeň nenasycenosti	100 %
vazba 1,4-cis	44 %
vazba 1,4trans	34 %
vazba 3,4	22 %

Přítomnost makroheterobicyklické sloučeniny podstatně mění strukturu získaného polymeru. V nepřítomnosti komplexotvor-

ného činidla je struktura získaného polymeru tato:

vazba 1,4-cis	75 %
vazba 1,4trans	12 %
vazba 3,4	7 %

#### Příklad 37

Polymerace isoprenu, iniciovaná soustavou n-butyllithium/sloučenina [222] v prostředí tetrahydrofuranu

K  $10^{-5}$  molu n-butyllithia se nejprve přidá  $5 \cdot 10^{-6}$  molu sloučeniny [222] v 50 ml tetrahydrofuranu, pak  $4,2 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu. Teplota při polymeraci je  $25^\circ\text{C}$ . Polymerace je okamžitá a výtěžek činí 100 %. K téže reakci, uskutečněné v nepřítomnosti komplexotvorného činidla, je třeba 87 sekund k dosažení téhož stupně konverze.

Mikrostruktura polymeru, stanovená jadernou magnetickou rezonancí, jako tato:

stupeň nenasycenosti	75 %
vazba 1,4 (úhrnem)	15 %
vazba 1,2	27 %
vazba 3,4	58 %

#### Příklad 38

Polymerace methylmethakrylátu, iniciovaná soustavou n-butyllithium/sloučenina [222] v roztoku v benzenu

$1,5 \cdot 10^{-5}$  molu n-butyllithia se přidá k  $10^{-5}$  molu sloučeniny [222] v 50 ml benzenu. Potom se při teplotě  $25^\circ\text{C}$  přidá  $2,10^{-5}$  molu methylmethakrylátu. Doba polymerace činí 24 hodiny.

#### Příklad 39

Kopolymerace styrenu a isoprenu, iniciovaná soustavou terc.butyllithium/sloučenina [222] v prostředí benzenu

$6,8 \cdot 10^{-5}$  molu terc.butyllithia se získá sublimací na chlazenou plochu, načež se rozpustí v 90 ml benzenu. K roztoku se nejprve přidá  $5 \cdot 10^{-4}$  molu makroheterobicyklické sloučeniny [222], potom  $1,6 \cdot 10^{-2}$  molu styrenu. Po skončení přídávku se ještě přidá  $1,2 \cdot 10^{-2}$  molu isoprenu.

molární poměr styren/isopren  
(vypočteno): 57/43  
molární poměr styren/isopren  
(nalezeno): 60/40

(poměr stanoven jadernou magnetickou rezonancí). Po uplynutí 60 minut je reakce úplná.

#### Příklad 40

Polymerace ethylenoxidu, iniciovaná sou-

stavou karbazilkalium/sloučenina [222] v tetrahydrofuranu

Za sníženého tlaku se do baňky obsahující roztok karbazilkalia v tetrahydrofuranu vnese sloučenina [222] v množství poněkud vyšším než je ekvimolární množství, vztaženo na iniciátor (poměr  $[222]/[K^+] = 12$ ), k dosažení koncentrace aktivních center  $[C] = 9,3 \cdot 10^{-4}$  molu/litr.

Ke 30 ml tohoto roztoku karbazinkalia, komplexovaného sloučeninou [222] v tetrahydrofuranu, se přidá  $2 \cdot 10^{-2}$  molu ethylenoxidu o koncentraci  $[M] = 0,67$  molu/litr při teplotě 20 °C.

Polymerace se přeruší po 24 hodinách při teplotě 20 °C přidáním methanolu do reakčního prostředí. Polymer se získá s výtěžkem 100 %.

Molekulová hmotnost (číselný průměr), stanovená osnometricky činí 88 000 (teoretická molekulová hmotnost je 89 000).

V nepřítomnosti komplexotvorného činidla je pro dosažení srovnatelných výtěžků polyethylenoxidu naopak třeba zahřívát roztoky, obsahující přibližně 1 mol/l ethylenoxidu a  $10^{-4}$  molu/litr aktivních center, použije-li se samotného iontu draslíku, po 4 až 5 dnů při teplotě 40 °C. V přítomnosti sloučeniny [222] je rychlost propagace značně vyšší.

#### Příklad 41

##### Polymerace cyklohexensulfidu

V tomto příkladu se popisuje polymerace cyklohexensulfidu, iniciovaná reaktivním polysulfidempropylenu, který se získá polymerací propylensulfidu iniciovanou karbazilnatriem, v přítomnosti sloučeniny [402S] v prostředí tetrahydrofuranu.

##### Příprava polysulfidu propylenu:

Za sníženého tlaku se do baňky vnese  $3,3 \cdot 10^{-5}$  molu karbazilnatria v 27,8 ml tetrahydrofuranu. K tomuto roztoku se přidá nejprve  $2,3 \cdot 10^{-5}$  molu makroheterocyklické sloučeniny [402S], pak stále za sníženého tlaku při teplotě 20 °C  $7,7 \cdot 10^{-5}$  molu propylensulfidu.

##### Polymerace cyklohexensulfidu:

Za sníženého tlaku se do reakční baňky vnese  $2,3 \cdot 10^{-2}$  molu cyklohexensulfidu. Po 12 hodinách se polymerace přeruší přidáním hexanu. Polymer se získá v kvantitativním výtěžku.

#### Příklad 42

##### Polymerace propylensulfidu

Tento příklad popisuje použití sloučenin [221] a [222] jako komplexotvorných činidel v přítomnosti karbazilnatria a naftalennatria jako iniciátorů polymerace propylensulfidu v tetrahydrofuranu.

Polymerace se provádí za sníženého tlaku 133,3  $\mu$ Pa při teplotě 30 °C.

Význam komplexotvorných činidel při aniontové polymeraci propylensulfidu je prokázán těmito zkouškami:

Za sníženého tlaku se dilatometricky stanoví rychlost propagace propylensulfidu v tetrahydrofuranu jednak iontem sodíku v komplexu se sloučeninou [221], jednak iontem sodíku v komplexu se sloučeninou [222].

V obou těchto případech se kinetická měření provádějí s roztoky „zárodků“ nebo „aktivního polymeru“, tvořenými roztoky polysulfidu propylenu o nízkém stupni polymerace (střední stupeň polymerace [číselný průměr] = přibližně 250), k nimž se přidá komplexotvorné činidlo těsně před měřením ve stechiometrickém množství, vztaženo na koncentraci iontů  $Na^+$ . Tyto roztoky zárodků se připraví jednak působením karbazilnatria na malé množství propylensulfidu v tetrahydrofuranu (tento roztok se použije se sloučeninou [221]), jednak působením naftalennatria na malé množství propylensulfidu v tetrahydrofuranu (tento roztok se použije se sloučeninou [222]).

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce V. Rovněž jsou uvedeny srovnávací výsledky s kontrapontem  $Na^+$  (pokus se samotným iniciátorem, bez komplexotvorného činidla) a s kontrapontem tetrabutylamonovým  $NBu_4^+$  (roztok připravený z propylensulfidu a fluorenyl tetrabutyl-amonía).

Tabulka V

Kinetika aniontové polymerace propylensulfidu v tetrahydrofuranu při teplotě  $-30$  °C

kontra-ion	[C] molů/l	[M] molů/l	$\frac{V_p}{[M]} \text{sec}^{-1}$
$Na^+$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	1,170	$1,48 \cdot 10^{-5}$
$NBu_4^+$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	0,830	$54 \cdot 10^{-5}$
$Na^+$ [222]	$2,15 \cdot 10^{-4}$	0,415	$231 \cdot 10^{-5}$
$Na^+$ [221]	$2,06 \cdot 10^{-4}$	0,493	$30,2 \cdot 10^{-5}$

[C] = koncentrace thiolátových aktivních center

[M] = koncentrace monomeru

[V<sub>p</sub>] = rychlost propagace

Ze srovnání vyplývá význačné zvýšení rychlosti propagace, když kontra-ion Na<sup>+</sup> je v komplexu se sloučenou [222]. Na druhé straně byla ze známé propagační konstanty při volných iontech v tetrahydrofuranu při teplotě -30 °C počítána teoretická rychlost propagace za předpokladu 100 % volných iontů podle zkušenosti získané s přítomností sloučeniny [222] a byla nalezena nižší hodnota, než je hodnota zjištěná experimentálně.

V podmínkách koncentrace tohoto pokusu není 100 % iontů volných, nýbrž existuje rovnovážný stav mezi dvojicemi iontů v komplexu a iontů volných. Toto tedy znamená, že reaktivita dvojic iontů v komplexu je vyšší než reaktivita volných iontů.

#### Příklad 43

Polymerace methylmethakrylátu

Tento příklad popisuje účinek makroheterocyklických sloučenin [211] a [222] na naftalenlithium, použité jako iniciační činidlo při polymeraci methylmethakrylátu v prostředí tetrahydrofuranu.

Do reakční baňky se za sníženého tlaku vnese 10<sup>-5</sup> molu naftalenlithiádo 20 ml tetrahydrofuranu. Ke vzniklému zelenému roztoku se přidá 3,5 · 10<sup>-5</sup> molu sloučeniny [211] nebo [222]. Potom se k roztoku udržovanému při teplotě -78 °C přidestiluje 2,2 · 10<sup>-2</sup> molu methylmethakrylátu. Po 10 minutách roztok zhoustne a želatinace je úplná po 20 minutách. Výtěžek polymeru činí 90 %.

Struktura polymeru, zjištěná jadernou magnetickou resonancí je tato:

isotaktická	6,9 %
heterotaktická	38,9 %
syndiotaktická	54 %

#### Příklad 44

Polymerace styrenu, iniciovaná soustavou naftalenkalium/sloučenina [222] v roztoku v benzenu

Nejprve se připraví roztok iniciátoru draslík/sloučenina [222] v benzenovém roztoku, jak popsáno v příkladu 25, načež se k roztoku přidá naftalen. Roztok se okamžitě zbarví zeleně, kterážto barva je charakteristická pro soustavu naftalenkalium v polárních rozpouštědlech. Spektrometrická měření v ultrafialové oblasti ukazují absorpci při 325 nm, charakteristickou pro iniciátor tohoto typu.

K roztoku naftalenkalia v benzenu se přidá 2 · 10<sup>-2</sup> molu styrenu; roztok se okamžitě zbarví červeně při značném zvýšení viskozity. Reakce je okamžitá a výtěžek činí 100 %. Molekulová hmotnost činí 8,2 · 10<sup>6</sup>.

#### Příklady 45 až 60

Tyto příklady popisují polymeraci olefinických, dienových, vinylových, arylvinylových monomerů v přítomnosti iniciačních soustav, z nichž každá je tvořena

a) aromatickým komplexem kovu první nebo druhé skupiny, v daných případech naftalenatriem, naftalenkaliem, nebo oligomerem například  $\alpha$ -methylstyrenkaliem,

b) makroheterobicyklickým komplexotvorným činidlem v roztoku v nepolárním nebo slabě polárním rozpouštědle. Podmínky polymerace, jakož i její výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

#### Příklad 61

Příprava dimeru 1,1-difenylethylenu, iniciovaná soustavou draslík/sloučenina [222] v benzenovém roztoku

Tento příklad popisuje dimeraci 1,1-difenylethylenu, jehož polymerace z prostorových důvodů nepřekračuje dimerové stadium; tohoto dimeru je možno použít jako bifunkčního iniciátoru.

Postupem z příkladu 2 se připraví roztok iniciátoru draslík/sloučenina [222] v benzenu. K roztoku iniciátoru se přidá 1,1-difenylethylen v kapalně fázi. Ihned vznikne dikarbaniontový dimer difenylethylenu.

Absorpční elektronové spektrum dikarbaniontového dimeru se vyznačuje maximem při 500 nm, srovnatelným s maximem získaným v polárním rozpouštědle, například hexamethylfosforotriamidu, a maximem, získaným v případě kontra-iontu Na<sup>+</sup> [222] v tetrahydrofuranu. Roztok je stálý po 12 hodin.

K roztoku iniciátoru a 2,5 · 10<sup>-4</sup> molu sloučeniny [222] ve 25 ml benzenu se přidá uvedený 1,1-difenylethylen. Koncentrace dimeru činí 2,5 · 10<sup>-6</sup> molu, jak plyne z spektrofotometrického měření. K tomuto roztoku se přidá 3 · 10<sup>-3</sup> molu methylmethakrylátu.

Polymerace, uskutečněná při teplotě 25 °C je okamžitá, s výtěžkem 100 %.

Získaný polymer má molekulovou hmotnost (číselný průměr) 200 000, zjištěnou osmotricky, přičemž teoretická molekulová hmotnost činí 160 000.

#### Příklad 62

Polymerace ethylenu, iniciovaná soustavou  $\alpha$ -methylstyrenkaliem/sloučenina [222] v prostředí tetrahydrofuranu

Reaktivní tetramer  $\alpha$ -methylstyrenkalia se připraví působením  $\alpha$ -methylstyrenu v tetrahydrofuranu na tenkou vrstvu kovového draslíku.

6 · 10<sup>-4</sup> molu reaktivního tetrameru se rozpustí ve 20 ml tetrahydrofuranu a k získanému roztoku se přidá 6 · 10<sup>-4</sup> molu sloučeniny [222].

Potom se k roztoku iniciátoru přivede e-

thylen ( $4 \cdot 10^{-3}$  molu), předběžně přečištěný probubláním za tepla slitinou sodíku a draslíku. Polymerace se po 6 hodinách přeruší desaktivací roztoku přidáním methano-

lu. Získá se voskovitý polymer, jehož molekulová hmotnost je v rozmezí 12 000 až 16 000. Výtěžek polymerace činí 100 %.

Tabulka IV

Př. č.	Iničiační soustava kov v heterocyklická tenké sloučenina, vrstvě koncentrace [C] nebo v molech pilinách	rozpouštědlo monomer, koncentrace [M] v molech	teplota polymerace °C	molekulová hmot. struktura nebo viskozita polymeru při 25° v toluenu $[\eta]$ dl/g	poznámky
3	Na [221] = $10^{-5}$	tetrahydrofuran (THF)	-78	$12 \cdot 10^6$ (hmot. průměr) $[\eta] = 4,13$	poloměr setrvačnosti = 2400 Å
4	Na [221] = $2 \cdot 10^{-5}$	benzen	25	$5,5 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	poloměr setrvačnosti > 2000 Å
5	Na [221] = $2 \cdot 10^{-4}$	benzen	25	2000 (číselný průměr)	
6	K [222] = $10^{-4}$	benzen	25	$6,3 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	pol. setr. = 1800 Å
7	K [222] = $5 \cdot 10^{-6}$	benzen	25	$1,7 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	
8	K* [222] = $2,5 \cdot 10^{-4}$	benzen	25	$5,5 \cdot 10^5$ (hmot. průměr)	
9	K [222] = $2,5 \cdot 10^{-5}$	benzen	25	$10^6$ (hmot. průměr)	
10	K [222] = $2,5 \cdot 10^{-5}$	hexan/benzen	25	$1,6 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	
11	K [222] = $10^{-5}$	THF	-78		
12	K [22p] = $10^{-5}$	THF	-78		
13	K [222] = $10^{-5}$	THF	-78	$[\eta] = 4,3$ $2,7 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	poloměr setrvačnosti = 1180 Å

vazba 1,4 (úhrnem) = 12 %  
 1,2 = 27 %  
 3,4 = 61 %  
 nenasyčenost = 94 %  
 vazba 1,4 (úhrnem) = 12 %  
 1,2 = 27 %  
 3,4 = 61 %  
 nenasyčenost = 94 %

Př. č.	Iniciální soustava kov v heterocyklická tenké sloučenina, vrstvě koncentrace [C] nebo v molech pifinách	rozpouštědlo monomer, koncentrace [M] v molech	teplota polymerace °C	molekulová hmot. struktura nebo viskozita polymeru při 25° v toluenu $[\eta]$ dl/g	poznámky
14	K [222] = $2 \cdot 10^{-5}$	toluen	-40	$5 \cdot 10^6$ (hmot. průměr)	
15	K [222] = $5 \cdot 10^{-5}$	benzen	25	SP > 5 (stupeň polymerace) SP ≤ 50	
16	K [222] = $10^{-4}$	benzen	25		
17	Na (pil.) [221] = $6 \cdot 10^{-3}$	benzen	25		
18	Cs [222] = $2,5 \cdot 10^{-5}$	toluen	25	SP 50	polymerace v atm. inert. plynu (N <sub>2</sub> nebo Ar)
19	K [220] = $8 \cdot 10^{-5}$	toluen	25	> $10^6$ (hmot. prům.)	
20	K [T <sub>2</sub> O] = $2,5 \cdot 10^{-5}$	toluen	25	> $10^6$ (hmot. prům.)	
21	K [222] = $4 \cdot 10^{-5}$	THF	-40	(hmot. prům.) polymer o velmi vysoké molekulové hmotnosti $3,8 \cdot 10^6$	
22	Ca [222] = $4 \cdot 10^{-5}$	THF	25	(hmot. prům.)	
23	K [22p] = $2,5 \cdot 10^{-5}$	benzen	25	$10^6$ (hmot. prům.)	
24	K [222] = č. $10^{-5}$	dioxan	25	$10^6$ (hmot. prům.)	výtěžek 100 %

\* V množství nižším než stechiometrické.



Tabulka VI

Iničiační soustava

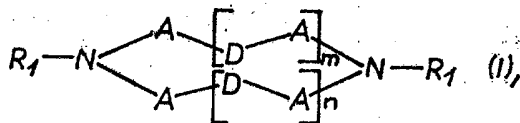
Př. č.	kov	heterocyklická sloučenina [C] v molech	aromatická sloučenina [C] v molech	rozpuštědlo	monomer [M] v molech	molekulová hmotnost	poznámky
45	Na	[221] = $10^{-4}$	naftalen = = $10^{-4}$	benzen	styren = = $2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^5$	T = 25 °C (teplota polymerace)
46	Na	[221] = $5 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $5 \cdot 10^{-5}$	THF	isopren = = $5 \cdot 10^{-2}$		T = -40 °C
47	K	[222] = $2 \cdot 10^{-4}$	naftalen = = $2 \cdot 10^{-4}$	benzen	styren = = $2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^6$	T = 25 °C
48	K	[222] = $5 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $5 \cdot 10^{-5}$	dioxan	styren = = $10^{-2}$	$12 \cdot 10^6$	T = -40 °C
49	K	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = $10^{-5}$	benzen	isopren = = $3 \cdot 10^2$		T = -25 °C
50	K	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $10^{-5}$	benzen	methylmetha- krylát = = $2 \cdot 10^{-2}$		nenasycenost = 92 % vazba 1,2 = 36 % vazba 1,4 = 26 % vazba 3,4 = 38 % isotaktická = 8 % heterocyklická = 39 % syndiotaktická = 53 %
51	K	[222] = $2 \cdot 10^{-4}$	naftalen = = $2 \cdot 10^{-4}$	benzen	butadien = = $10^{-2}$	6000	T = 25 °C

## Iniciační soustava

Př. č.	kov	heterocyklická sloučenina [C] v molech	aromatická sloučenina [C] v molech	rozpouštědlo	monomer [M] v molech	molekulová hmotnost	poznámky
52	K	[222] = $2 \cdot 10^{-4}$	naftalen = = $2 \cdot 10^{-4}$	dioxan	butadien = = $10^{-2}$	10 000	T = -20 °C
53	K	[222] = $2,5 \cdot 10^{-4}$	naftalen = = $10^{-4}$	toluen	styren = = $10^{-2}$		T = -40 °C
54	K	[222] = $10^{-4}$	$\alpha$ -methyl- styren = $10^{-2}$	benzen	isopren = = $3 \cdot 10^{-2}$	25 000	T = 25 °C
55	K	[222] = $5 \cdot 10^{-4}$	$\alpha$ -methyl- styren = $5 \cdot 10^{-4}$	benzen	isopren = = $3 \cdot 10^2$	SP $\geq$ 5	T = 25 °C
56	K	[222] = $5 \cdot 10^{-4}$	$\alpha$ -methyl- styren = $5 \cdot 10^{-4}$	benzen	butadien = = $10^{-2}$	SP $\geq$ 10	T = 25 °C
57	K	[222] = $5 \cdot 10^{-5}$	$\alpha$ -methyl- styren = $10^{-2}$	benzen	ethylen = = $10^{-2}$	polymer o velmi vysoké mol. hmot.	T = 10 °C nerozpusný v běžných rozpouštědlech
58	Na	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $3 \cdot 10^{-5}$	benzen	methylmetha- krylát = = $2 \cdot 10^{-2}$		T = 25 °C výťažek 90 %
59	Na	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $3 \cdot 10^{-5}$	benzen	isopren = = $2 \cdot 10^{-2}$		T = 25 °C výťažek = 30 %
60	K	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $3 \cdot 10^{-5}$	THF	methylmetha- krylát = = $2 \cdot 10^{-2}$		T = 25 °C výťažek = 100 %
61	Li	[222] = $3 \cdot 10^{-5}$	naftalen = = $3 \cdot 10^{-2}$	benzen	methylmetha- krylát = = $2 \cdot 10^{-2}$		T = 25 °C výťažek = 100 %

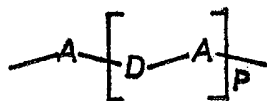
## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace nebo kopolymerace olefinických, vinylových a heterocyklických monomerů za použití aniontových iniciátorů v prostředí organického rozpouštědla, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti nepolárního nebo slabě polárního organického rozpouštědla v přítomnosti aniontového iniciátoru v libovolné formě a makroheterocyklického komplexotvorného činidla obecného vzorce I

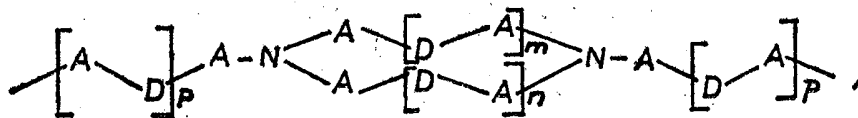


kde

$R_1$  znamená atom vodíku, uhlovodíkový zbytek s 1 až 12 atomy uhlíku nebo alkoxykarbonylový zbytek s nanejvýš 10 atomy uhlíku, nebo oba substituenty  $R_1$  mohou společně vytvářet seskupení obecného vzorce



nebo



kde

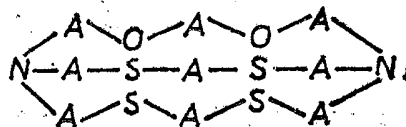
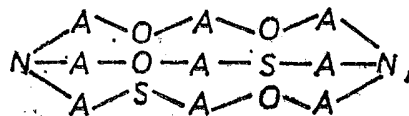
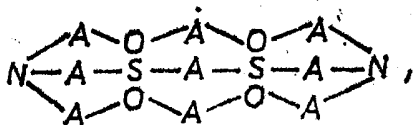
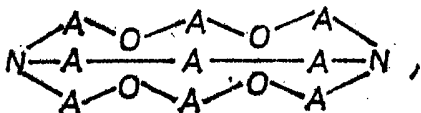
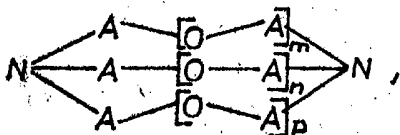
$A$  znamená uhlovodíkovou skupinu se 2 až 12 atomy uhlíku,

$D$  znamená atom kyslíku, síry nebo chlórovodíkovou skupinu se 2 až 12 atomy uhlíku, s tím, že nejméně dvě ze skupin  $D$  znamenají atomy kyslíku nebo síry, a když  $R_1$  znamená atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku nebo alkoxykarbonylovou skupinu s nanejvýš 10 atomy uhlíku, znamená jedna z těchto dvou skupin  $D$  atom kyslíku nebo síry a druhá znamená kyslík,

$n, p$  jsou celá čísla od 1 do 3 a

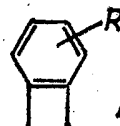
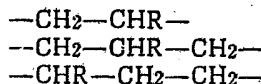
$n$  se rovná 2 nebo 3,

zejména makroheterocyklického komplexotvorného činidla, znázorněného jedním z obecných vzorců



kde

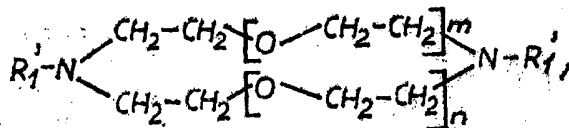
$A, n, m$  a  $p$  mají výše uvedený význam, přičemž  $A$  s výhodou znamená jednu ze skupin vzorců



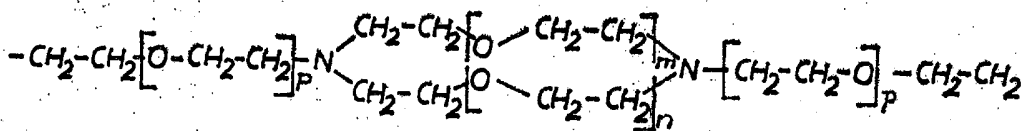
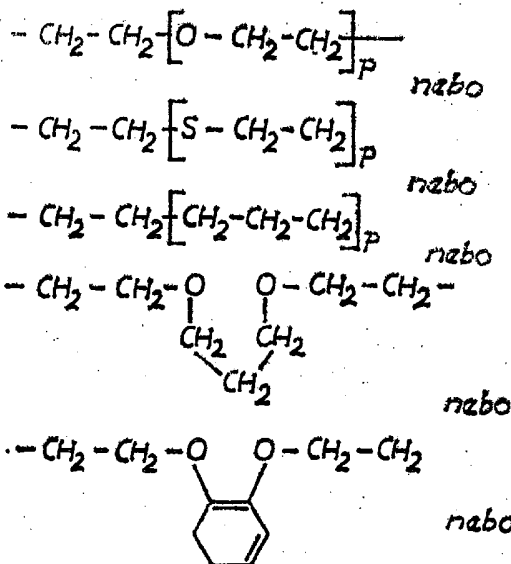
kde  $R$  znamená uhlovodíkový zbytek, a uvedená tři činidla, to je iniciátor, rozpouštědlo a kryptát se použijí v libovolném pořadí, přičemž se komplexotvorného činidla použije v množství nejméně ekvimolárním, s výhodou větším než ekvimolárním,

vztaženo na množství aniontového iniciátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerace nebo kopolymerace se provádí v přítomnosti makroheterocyklického komplexotvorného činidla obecného vzorce

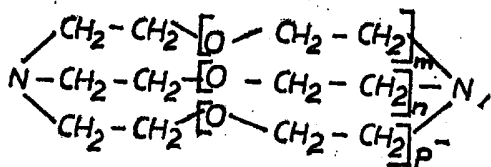


kde oba substituenty  $R_1'$  znamenají společně jeden z níže uvedených řetězců, tvořící třetí můstek mezi oběma atomy dusíku v molekule



a  $n$  a  $p$  jsou celá čísla od 1 do 3 a  $m$  se rovná 2 nebo 3.

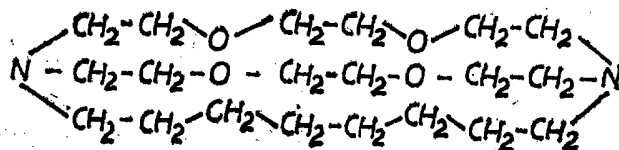
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti makroheterocyklického komplexotvorného činidla obecného vzorce



kde

$n$ ,  $p$ , jsou celá čísla od 1 do 3,  $m$  je rovno 2 nebo 3, zejména v přítomnosti 1,10-diaza-4,7,13,18-tetraoxabicyklo[5,5,8]-eikosanu, 1,10-diaza-4,7,13,16,21,-pentaaxabicyklo[8,8,5]trikosanu, 1,10-diaza, 4, 7, 13, 16, 21, 24-hexaoxabicyklo[8,8,8]-hexakosanu, 1,13-diaza-4,7,10,16,19,24,27-heptaoxabicyklo[8,8,11]-nonakosanu.

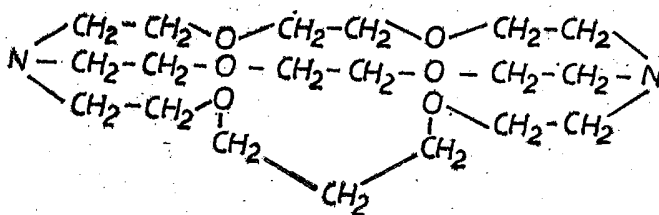
4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti 1,10-diaza-13,16,21,24-tetraoxabicyklo[8,8,8]hexakosanu vzorce



jakožto komplexotvorného činidla.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace

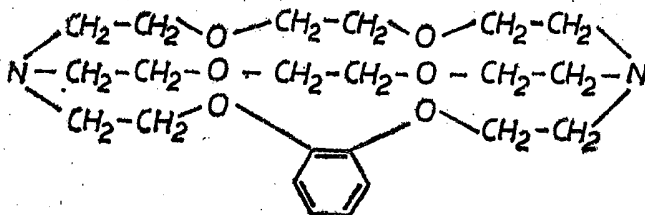
provádí v přítomnosti 1,10'-diaza-4,7,13,16,21,26-hexaoxabicyklo[8,8,9]heptakosanu



jakožto komplexotvorného činidla.

6. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace

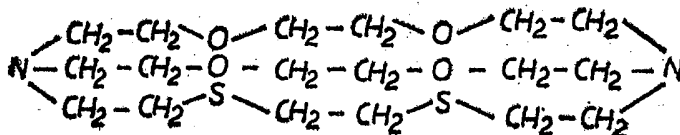
provádí v přítomnosti 1,10-diaza-4,7,13,16-21,24-hexaoxa-5,6-benzobicyclo[8,8,8]-hexakosanu vzorce



jakožto komplexotvorného činidla.

7. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace

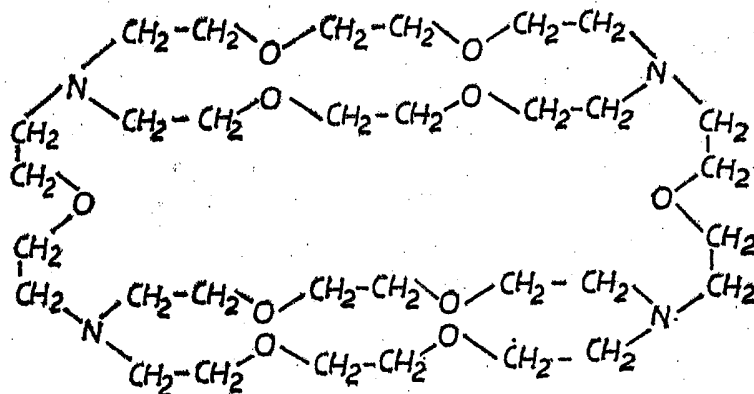
provádí v přítomnosti 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxa-21,24-dithiabiacyclo[8,8,8]hexakosanu vzorce



jakožto komplexotvorného činidla.

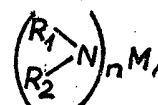
8. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace

provádí v přítomnosti 1,7,16,22-tetraaza-4,10-13,19,25,28,33,36,41,44-deksoatricyklo[20,8<sup>1,22</sup>.8<sup>1,22</sup>.8<sup>7,16</sup>]hexatetrakontanu vzorce



jakožto komplexotvorného činidla.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerace nebo kopolymerace se provádí za použití aniontového iniciátoru, vybraného ze skupin, zahrnujících



kovy první a druhé skupiny periodické soustavy prvků,

hydroxidy kovů první a druhé skupiny, alkoholáty kovů první a druhé skupiny, amidy kovů první skupiny obecného vzorce

kde  $R_1$  a  $R_2$  znamenají vodík, alkylový, cykloalkylový nebo arylový zbytek a  $M$  znamená kov první skupiny, sloučeniny obecného vzorce  $MX_n$ , kde  $M$  znamená kov první nebo druhé skupiny nebo příslušných podskupin

pin,  $n$  znamená počet valencí kovu, a  $X$  znamená halogen, nitrilovou, sulfokyanidovou nebo acetátovou skupinu, mono- a difunkční organokovové deriváty obecného vzorce  $RM$ , kde  $M$  znamená kov první nebo druhé skupiny a  $R$  znamená alkylový, cykloalkylový nebo aryllový zbytek, aromatické komplexy kovů první a druhé skupiny, mono- a difunkční reaktivní oligomery a polymery.

10. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti aniontového iniciátoru, vybraného ze skupiny zahrnující lithium, sodík, draslík, cesium, hydroxid draselný, terc.butylát, terc.amylát,  $n$ -amylát alkalického kovu, sulfokyanid draselný, bromid draselný, octan draselný,  $n$ -butyllithium, terc.butyllithium, karbazil-kalium, karbazilnatrium, naftalennatrium, naftalenlithium, naftalenkalium,  $\alpha$ -methylstyrennatrium nebo  $\alpha$ -methylstyrenkalium, 1,1-difenylethylennatrium nebo 1,1-difenylethylenkalium, polysulfid propylennatria, polystyrenlithium.

11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že nepolární nebo slabě polární organické rozpouštědlo je vybráno ze skupiny, zahrnující lineární a cyklické nasycené uhlovodíky, s výhodou hexan, heptan, cyklohexan, aromatické uhlovodíky, s výhodou benzen, toluen, lineární a cyklické ethery, s výhodou ethylether, dioxan, dimethoxymethan, tetrahydropyran, dimethoxyethan, tetrahydrofuran.

12. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že nepolárním nebo slabě polárním organickým rozpouštědlem je organické rozpouštědlo, jehož dielektrická konstanta má hodnotu nanejvýš 10 za normálních podmínek teploty a tlaku.

13. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že komplexotvorné činidlo se použije v množství nejméně ekvimolárním, s výhodou větším než ekvimolárním, vztaheno na množství aniontového iniciátoru.

14. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se připraví roztok iniciátoru přidáním komplexotvorného činidla ke kovu prv-

ní skupiny ve formě tenké vrstvy nebo ve formě jemného prášku, v nepolárním nebo slabě polárním organickém rozpouštědle k vytvoření roztoku kovu při teplotě okolí nebo při nižší teplotě.

15. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se připraví roztok iniciátoru přidáním komplexotvorného činidla k alkalickému kovu v prostředí nepolárního nebo slabě polárního organického rozpouštědla k vytvoření roztoku uvedeného kovu, načež se k získanému roztoku přidá aromatický uhlovodík, s výhodou difenyl, naftalen, fenanthren, pyren, anthracen k vytvoření komplexní sloučeniny aromatického uhlovodíku s alkalickým kovem.

16. Způsob podle bodu 14, vyznačující se tím, že uvedeným kovem je sodík, draslík nebo cesium, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21-pentaoxabicyklo[8,8,5]trikosan nebo 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo[8,8,8]-hexakosan a organickým rozpouštědlem je benzen nebo toluen.

17. Způsob podle bodu 15, vyznačující se tím, že uvedeným kovem je sodík, draslík nebo lithium, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo[8,8,8]hexakosan, aromatickým uhlovodíkem je naftalen a organickým rozpouštědlem je benzen nebo toluen.

18. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že iniciátorem je hydroxid draselný, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo[8,8,8]hexakosan a organickým rozpouštědlem je tetrahydrofuran nebo benzen.

19. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že iniciátorem je thiokyanát draselný, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo[8,8,8]hexakosan a rozpouštědlem je tetrahydrofuran.

20. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že iniciátorem je octan draselný, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-5,6-benzobicyklo[8,8,8]-hexakosan a organickým rozpouštědlem je tetrahydrofuran.

21. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že aniontovým iniciátorem je tetramer  $\alpha$ -methylstyrenkalia, komplexotvorným činidlem je 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyklo[8,8,8]hexakosan a organickým rozpouštědlem je tetrahydrofuran nebo benzen.