

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *

Д. Б. Браун

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	769
I. Металлоорганические мономеры и их полимеризация	769
1. Общие положения для получения ненасыщенных металлоорганических соединений	769
2. Соединения элементов I и II главных групп	770
3. Соединения элементов II подгруппы	772
4. Соединения элементов III группы	773
5. Соединения элементов IV группы	775
6. Соединения элементов V группы	777
7. Соединения ферроцена	778
8. О структуре и способности к полимеризации	780
II. Макромолекулярные металлоорганические соединения, полученные химическими превращениями полимеров	781
1. Металлоорганические соединения щелочных металлов	781
2. Ртутьорганические соединения	789
3. Соединения таллия	790

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные элементоорганические соединения интересны как по химическим, так и по физическим свойствам, а также, отчасти — вследствие их термостойкости. Поскольку они содержат реакционно-способные связи металл-углерод, они способны к многочисленным химическим превращениям; при этом образуются макромолекулярные вещества, которые очень трудно, или совсем невозможно получить полимеризацией мономеров.

Из-за обилия материала обзор ограничивается металлоорганическими полимерами, содержащими только углеродные главные цепи; полимеры с гетероатомами в главной цепи¹ не рассматривались, так же как и стоящие на границе соединения кремния.

Для получения металлоорганических полимеров с углеродными главными цепями имеются два пути:

1. Полимеризация ненасыщенных металлоорганических соединений, главным образом винильного или аллильного типа.

2. Введение металлоорганических групп в полимеры химическими превращениями.

I. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

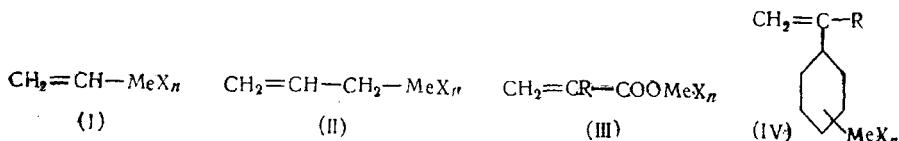
1. Общие положения для получения ненасыщенных металлоорганических соединений

Из ненасыщенных металлоорганических соединений с полимеризующимися (по крайней мере, принципиально) двойными связями рассматриваются, прежде всего, винильные соединения (I), аллильные соединения (II), производные акриловой кислоты (III) и производные стиро-

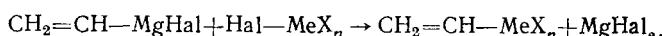
* D. B. Braun, Angew. Chem., 73, 197 (1961). Перев. с нем. М. В. Лазаревой.

ла (IV). При этом X может быть галогеном, арилом или (реже) — водородом; практически во всех известных случаях R — водород или метил.

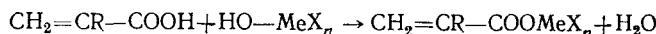
Винильные и аллильные соединения щелочных металлов и магния можно получить непосредственно из винил- или аллил-галогенидов и соответствующего металла:



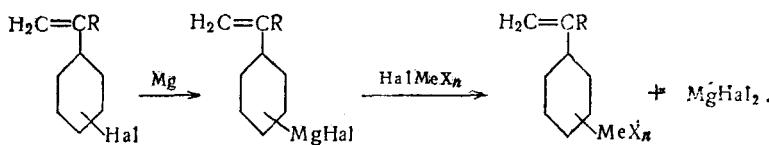
Дальнейшие превращения этих соединений, а именно — реакции их с галогенидами металлов или металлоорганическими соединениями, являются несомненно многообразным методом получения ненасыщенных металлоорганических соединений, например:



Для получения производных *акриловой кислоты* используется взаимодействие соответствующих кислот с металлоорганическими окисями или гидроокисями:



Получение металлоорганических производных *стирола*, так же как винильных и аллильных соединений, осуществляется, в основном, через реактивы Гриньяра:



Эта реакция в последнее время приобрела практическое значение, после того, как удалось получить соединения Гриньяра из галоид-стиролов с удовлетворительными выходами (сравн. раздел 1 и 2).

Хотя ненасыщенные соединения многих металлов могут быть получены и другими методами, полимеров на их основе известно до сих пор довольно мало.

2. Соединения элементов I и II главных групп

Металлоорганические соединения I и II главных групп очень реакционно-способны и имеют большое значение в препаративной органической химии. Многие ненасыщенные соединения этих элементов тщательно изучались, однако нет почти никаких данных о способности их к полимеризации.

В таблице 1 приведены наиболее важные ненасыщенные металлоорганические соединения элементов I и II главных групп. Особое их значение для высокомолекулярных соединений заключается в способности передавать ненасыщенные группы другим соединениям, что позволяет получить большое число мономеров. Возможность их полимеризации мало освещена; они нашли применение в качестве инициаторов полимеризации. Например, стирол можно полимеризовать при помощи винил- или аллилнатрия^{2,3}.

Из возможных исходных веществ для получения макромолекулярных металлоорганических соединений следует иметь в виду стиролы, заме-

ТАБЛИЦА 1

Ненасыщенные металлоорганические соединения элементов I и II главных групп

Соединения	Получено из:	Способность к полимеризации	Ссылки на литературу
Виниллитий и другие литийалкилы	Винил- или алкилгалогенидов с Li или <i>n</i> -бутиллития	Неизвестна	4—7
Аллиллитий	Фениллития и аллилтрифенилолова или соотв. соединений Si или Ge	»	8, 9
α - или β -стириллитий	α - или β -бромстирола с литием или <i>n</i> -бутиллития	»	10—13
Винильные соединения	Винилгалогенидов и сплавов щелочных металлов в тетрагидрофуране	»	14
Na- или K-производные олефинов (C_3 , C_4 , C_5)	Металлических сплавов олефинов с амилнатрием или калием	»	15, 16
Винилмагнийхлорид и его гомологи	Винилхлорида и магния в тетрагидрофуране	Никакой полимеризации в процессе получения и хранения	17
Винилмагнийбромид	Винилбромида и магния в тетрагидрофуране	Неизвестна	18
α - или β -стирилмагнийбромид	α - или β -бромстирола и магния	»	19, 29

щенные металлами в боковых группах или в ароматическом ядре. Первые опыты Циглера и Тимана²¹ по превращению *p*-бромстирола в соединение Гриньара оказались безуспешными. Позднее Бахман и сотрудники²² возобновили попытки получения *p*-винилфенилмагнийбромида и *p*-винилфениллития в эфире. Они нашли, что для проведения реакции Гриньара требуются большие количества так называемых «со-галогенидов». В качестве побочной реакции происходит заметная *полимеризация*, что вполне понятно, так как магний- и литийорганические соединения инициируют полимеризацию стирола и его гомологов. Полимеризация *p*-бром- α -метилстирола не дает лучших результатов. При взаимодействии образующегося металлоорганического соединения с CO_2 всегда получаются *p*-винил- или *p*-изопропенилбензойные кислоты с 10—30%ным выходом. Взаимодействие металлоорганического соединения с ацетальдегидом или бензальдегидом приводило к образованию полимера, а из литиевого производного *p*-бром- α -метилстирола и хлористого триэтилолова получалось триэтил-*p*-(α -метилстирил)-олово с выходом 15%²².

Существенный прогресс в получении мономерных магний- и литийзамещенных стиролов был достигнут после применения в качестве растворителя *тетрагидрофурана* вместо эфира. При этом также целесообразно добавление со-галогенида^{23, 24}; этот метод дает вполне приемлемые выходы.

До сих пор не сообщалось о полимеризации мономерных металлоорганических производных стирола; однако, можно получить поли-*p*-стириллитий реакцией обмена поли-*p*-йодстирола с бутиллитием (см. раздел II, 1, в). Эти производные служат исходными материалами для получения замещенных стиролов; их получение может быть осуществлено гораздо скорее, чем при использовании обычных трудоемких и утоми-

тельных синтезов. Наиболее важными из производных стирола являются: *p*-винилбензойная кислота^{19,23}, *p*-триметилсилистирол²⁵, *p*-аллилстирол²⁶, *p*-*a*-пропенилстирол²⁶, *p*-винилфенилборная кислота²⁴, а также ряд металлоорганических производных стирола, о которых будет сказано ниже. Следует упомянуть также опыты по получению соединений типа $Me(p\text{-стирил})_n$, исходя из BF_3 , $SnCl_4$, $SiCl_4$ и $HgBr_2$ ¹³.

3. Соединения элементов II подгруппы

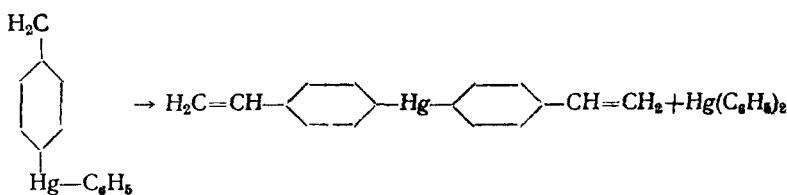
Были исследованы ненасыщенные соединения элементов II подгруппы — цинка и ртути. Однако известны лишь некоторые полимерные соединения ртути.

a. Соединения цинка. Из ненасыщенных цинкорганических соединений до сих пор описан только дивинилцинк²⁷. Он получается не более, чем с 25%-ным выходом при взаимодействии хлористого цинка с избытком винилмагнийбромида и представляет собой жидкое, воспламеняющееся на воздухе, легко гидролизующееся соединение. Оно менее термостойко, чем диэтилцинк, и разлагается с выделением черной массы и этилена. О полимеризации дивинилцинка ничего неизвестно.

b. Соединения ртути. Ненасыщенных ртутьорганических соединений получено много. Менее стабильны аллильные соединения, например — диаллилртуть²⁸, аллилфенил- и аллилэтилртуть²⁹, винильные же соединения довольно устойчивы.

Получить их удается различными путями; наиболее простым способом является взаимодействие хлорида или бромида ртути с винилмагнийбромидом в тетрагидрофуране. При этом, в зависимости от отношения реагентов, получаются дивинилртуть- или винилртуть-галогениды. Последние можно превратить при помощи этил- или фенилмагнийбромида в винилэтил- или винилфенилртуть³⁰. Винилртуть-галогениды можно также получить обменом винильной группы винилтриалкилолова с галогенидом ртути (II) в эфире³¹. Дивинилртуть может превращаться при взаимодействии с хлоридом или ацетатом ртути (II) в хлористую винилртуть или, соответственно, в ацетат^{32, 33}. Она может также служить для получения винильных производных элементов III и V групп, например — винилдихлорфосфина и винилборидфторида³⁴. Были получены дипропенил³⁵, дизопропенил³⁶ и бромистая стирилртуть^{11, 37}.

Полимеризация таких ненасыщенных соединений ртути до сих пор не изучалась. *p*-Фенил-*n*-стирилртуть и *p*-ди-*n*-стирилртуть могут полимеризоваться в присутствии азоизобутиронитрила в толуоле³⁸. Мономерная *p*-фенил-*n*-стирилртуть получается из *n*-стирилмагнийхлорида и бромистой фенилртути в тетрагидрофуране^{38, 39}. Соединение легко диспропорционирует в ди-*n*-стирилртуть:



Вследствие этого, при полимеризации происходит сшивание.

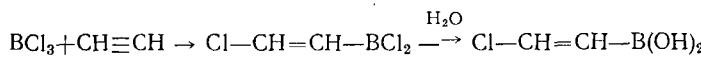
p-Ди-*n*-стирилртуть можно также получить из *p*-стирилмагнийхлорида и бромной ртути. *p*-Фенилмеркуропроизводные акриловой и метакриловой кислот можно также получить обменной реакцией гидрокси фенилртути с акриловой (или метакриловой) кислотой в ацетоне или метаноле³⁸. Эти соединения можно полимеризовать в блоке или в растворителях, отдельно или вместе со стиролом и метилметакрилатом: полимеры разлагаются выше 250° с отщеплением ртути.

4. Соединения элементов III группы

Из соединений элементов III группы известны как мономерные, так и полимерные соединения бора и алюминия, а также некоторые мономерные соединения таллия.

а. *Соединения бора.* Многие ненасыщенные соединения бора уже получены. Диметилвинил-, метилдивинил- и тривинилбор, а также соответствующие пропенильные соединения получены из диметилборборомида и пропениллития или пропенилнатрия и разделены фракционированной конденсацией при очень низких температурах^{40, 41}. Эти соединения можно долгое время сохранять только при температуре ниже -20° . Несколько устойчивее двухфтористый винилбор, — газ, получающийся из BF_3 и дивинилртути³⁴. Тривинил- и триаллилбор можно получить из BF_3 и соответствующих реагентов Гриньяра⁴². Триаллилбор легко полимеризуется в присутствии кислорода в труднорастворимые продукты с температурами плавления $\sim 250^{\circ}$ ⁴³. Жидкие бораны, общей формулы $[\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n]_3\text{B}$ (где $n=2-4$), образуются из соответствующих алкилгалогенидов, магния и BF_3 ⁴⁴.

Известно также большое число алкиленборных кислот, например — 2-метил-1-пропенилборная, полученная из изобутениллития и метилорторбората⁴⁶. β -Хлорвинилборную кислоту и ее сложные эфиры можно получить из BCl_3 и ацетилена с последующим гидролизом⁴⁶:

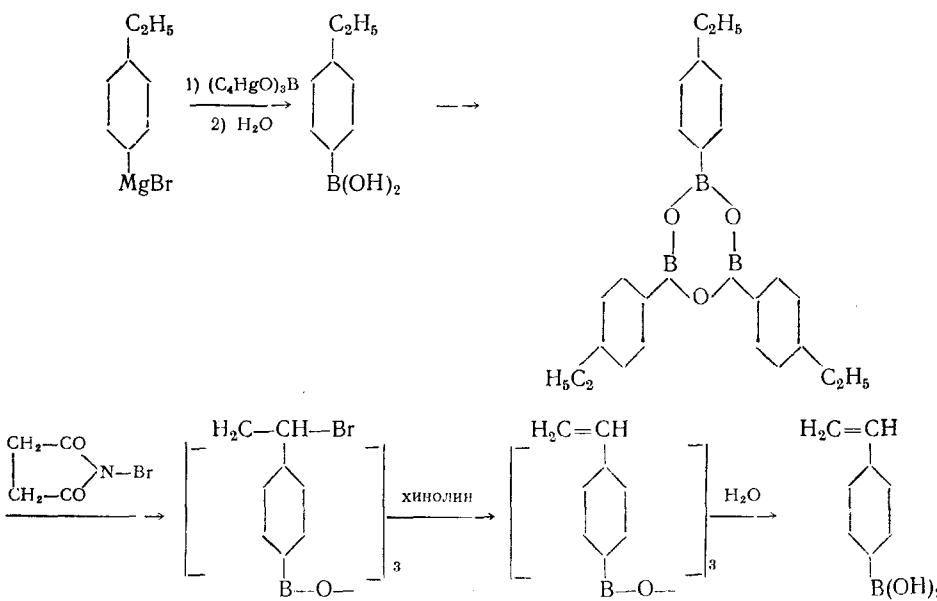


или из хлористой β -хлорвинилртути и BCl_3 ⁴⁷.

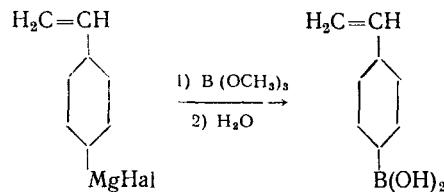
Норман и Ераун получили некоторые ненасыщенные алкилборные кислоты и их эфиры; эфиры, содержащие винильные и изопренильные группы, легко полимеризуются⁴⁸.

β -Стирилборную кислоту удается получить из β -стирилмагнийборомида и бутилортобората⁴⁹ или из β -бромстирола с магнием и тетрафторборатом калия в эфире⁵⁰.

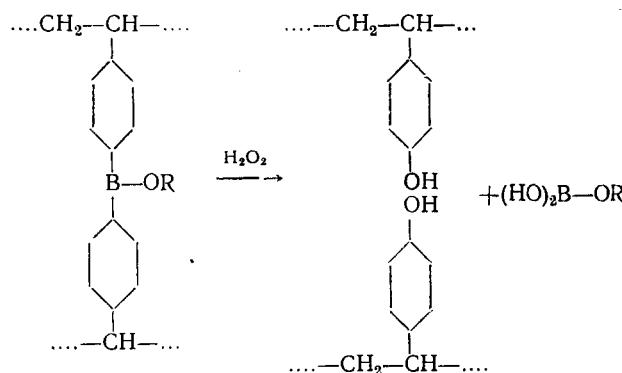
Особенно интересна, вследствие способности к полимеризации, p -стирилборная кислота; ее можно получить по схеме⁵¹:



или, проще через магнийорганическое производное стирола^{24, 52}:



Кислоты можно полимеризовать как по радикальному механизму (в толуоле, в присутствии перекиси бутила или азоизобутиронитрила), так и по катионному — с эфиратом трехфтористого бора в хлороформе или хлористом метилене. С двумя эквивалентами *p*-стирилмагнийхлорида образуется ди-*p*-стирилборная кислота, которая была выделена в виде 2-аминоэтилового эфира²⁴. Последняя сополимеризуется со стиролом, причем получается сшитый продукт, не плавящийся даже при 400°, но растворяющийся после окисления перекисью водорода в уксусной кислоте с образованием продукта с низким молекулярным весом, содержащего OH-группы и не содержащего бора:



б. Соединения алюминия. Ненасыщенные алюминийорганические соединения описаны лишь в самое последнее время⁵³. Это — галогениды винилалюминия, дивинилалюминия (с хлором и бромом) и тривинилалюминий; далее — гидриды винилалюминия и дивинилалюминия. Их получают из винильных соединений ртути, цинка, свинца или натрия и тригалогенидов алюминия. Тривинилалюминий можно получить действием натрия (или его сплава с калием) на галогениды винилалюминия или — из металлического алюминия и дивинилртути. Очень реакционно-способные гидриды винилалюминия образуются из соответствующих галогенидов винилалюминия и гидридов лития или натрия. Соединения очень неустойчивы и быстро полимеризуются; о структуре и свойствах полимеров ничего неизвестно.

в. Соединения таллия. Никаких полимеров из ненасыщенных соединений таллия неизвестно. Хлористый дивинилталлий получается из винилмагнийхлорида и хлористого таллия в тетрагидрофуране. При слабом нагревании аналогичное бромистое соединение дает со ртутью дивинилртуть, с галогенидами олова — галогениды дивинилолова, с хлористым таллием — дихлорид винилталлия⁵⁴. Известны также хлористый ди-(β -хлорвинил)-таллий и хлористый диизопропенилталлий⁵⁵. Наконец, можно получить также хлористый или бромистый ди-(β -стирил)-таллий из хлористого таллия и соответствующего соединения бора⁵⁰ или из β -бромстирола^{11, 56}.

5. Соединения элементов IV группы

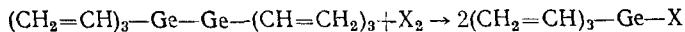
Элементы этой группы образуют множество полимерных металлоорганических соединений. Сюда относятся ненасыщенные соединения титана, германия, олова и свинца. (О зависимостях, касающихся полимеризационной способности соединений элементов IV группы, см. раздел I, 8.)

а. *Соединения титана.* В последнее время изучались некоторые ненасыщенные соединения титана и продукты их полимеризации. Так, трибутоксититанметакрилат сополимеризуется с метилметакрилатом при 90° в присутствии перекисей, давая мягкое, влагостойкое вещество. Дибутоксититанметакрилат сополимеризуется со стиролом в твердые полимеры, которые могут применяться как изоляционные материалы. Диpentилоксититандикротонат также способен полимеризоваться⁵⁷.

Под действием орто-титанатов из енолизируемых карбонильных соединений образуются спирты, а также полимеризующиеся виниловые эфиры титановой кислоты. Например, из тетраизопропилтитаната и ацетальдегида получается дивинилдиизопропилтитанат ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$).

Аналогичным образом из фенилацетальдегида можно получить тетрастирилтитанат, который полимеризуется при 150°⁵⁸.

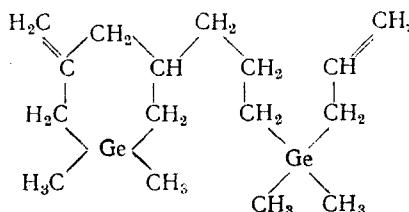
б. *Соединения германия.* Тетравинилгерманий можно получить из четыреххлористого германия и винилмагнийбромида. При ничтожном избытке реактива Гриньяра, наряду с этим, получается еще гексавинилдигерман, который можно расщепить бромом или йодом до тривинилгерманийбромида⁵⁹:



Из моно- или диэтилгерманийдихлорида и винилмагнийбромида можно получить этилтривинил- и диэтилдивинилгерманий⁵⁹. Этим же методом получены винил- и аллилгерманы, а также тетрааллилгерманий⁶⁰. Петров и сотрудники⁶¹ получили триалкилаллил- и триалкилметаллилгерманий взаимодействием трихлоридов аллил- и металлилгермания с алкилмагнийхлоридами. Хлорированием этилгерманийтрихлорида с последующим отщеплением HCl хинолином получают треххлористый винилгерман. Эти мономеры полимеризуются под высоким давлением (6000 *at*) при 120° в присутствии перекиси трет.-бутила⁶². Полимеризация ненасыщенных соединений германия протекает аналогично полимеризации соответствующих силанов.

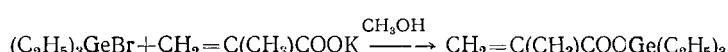
В то время как триалкилвинил- и триалкилаллилгерманы не полимеризуются при нормальном давлении в присутствии перекиси бензоила, из тетрааллилгермана в этих условиях получается твердый продукт полимеризации, нерастворимый в органических растворителях⁶⁰. Полимеризацию триалкилаллильных соединений удается осуществить при 6000 *at* в присутствии перекиси трет.-бутила⁶³.

При действии триэтилалюминия и четыреххлористого титана на диметилдикаллилгерманий также получаются полимеры, но лишь с низкими молекулярными весами⁶⁴, обладающие, по-видимому, циклической структурой:



Треххлористый винилгерманий образуется также при взаимодействии четыреххлористого германия с дивинилртутью; с литийалюминий-гидридом он дает винилгерман $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeH}_3$ ⁶⁵. В качестве растворителя при этой реакции особенно хорошо подходит диметиловый эфир диэтиленгликоля. Винилгерман легко полимеризуется, например, на свету, в белое твердое вещество, нерастворимое в органических растворителях (бензоле, тетрагидрофуране, сероуглероде, хлороформе, метаноле и диметилформамиде). Оно не плавится, но разлагается выше 275°.

Далее, для элементов IV группы известны некоторые производные метакриловой кислоты, например, метакрилтириэтилгерманий⁶⁶. Это соединение получается из бромистого триэтилгермания и калиевой соли метакриловой кислоты:



Оно может полимеризоваться, а также сополимеризоваться со стиролом и метилметакрилатом, причем содержание германиевого соединения в продукте сополимеризации всегда гораздо меньше, чем в исходной смеси мономеров.

в. *Соединения олова.* Ненасыщенные оловоорганические соединения получены в большом количестве, и их способность к полимеризации доказана. Винильные соединения, такие как триалкилвинилолово, диалкилдивинилолово, алкилтривинилолово и тетравинилолово, так же как и соответствующие арильные соединения, стали доступными благодаря реакции винилмагнийбромида с оловоорганическими галогенидами в тетрагидрофуране^{67, 68}. Из соответствующих аллильных соединений получаются аллилтриметилолово⁶¹ и его аналоги⁶⁹, а также диаллилдифенил- и аллилтрифенилолово⁷⁰.

По данным Котона⁷¹, винильные и аллильные производные олова не полимеризуются; Коршак и сотрудники получили при 6000 ат, в присутствии перекиси трет.-бутила, очень низкомолекулярные полимеры триметилвинилолова (коэффициент полимеризации ~ 3); однако, триметилаллилолово, не полимеризующееся как таковое, может сополимеризоваться с метилметакрилатом⁶³. В опытах по сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом было установлено ингибирование полимеризации³⁸. Этот ингибирующий эффект тем сильнее, чем больше аллильных (или, соответственно, винильных) групп внедряется в молекулу; он убывает в следующем ряду: тетрааллилолово > тетравинилолово > аллилтриметилолово > аллилтрифенилолово > винилтрифенилолово.

Напротив, ингибирующий эффект оловоорганических соединений подавляется, если ненасыщенная группа связана с оловом через полярную группу, например, карбоксильную или бензольное кольцо. Акрилаты, метакрилаты олова и его стирольные производные полимеризуются хорошо.

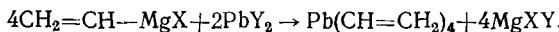
Получение акрилатов и метакрилатов триалкил- или триаллилолова, а также—диметакрилатов и диарилолова возможно из соответствующих окисей олова и акриловой или метакриловой кислоты⁷²⁻⁷⁴. Соединения полимеризуются с радикальными инициаторами в толуоле³⁸, или в эмульсии. В то время как метильные и этильные соединения олова с метакриловой кислотой образуют твердые полимеры, соединения с длинными алкильными цепями (например, *n*-бутильными) являются каучукоподобными прозрачными материалами. Они вулканизируются серой в присутствии окиси дибутилолова⁷⁵.

Из мономерных оловосодержащих производных стирола получены до настоящего времени трифенил-*p*-стирололово²³, и триэтил-*p*-(α -ме-

тилстирил)-олово²² (см. раздел I, 2). Первый легко полимеризуется по радикальному механизму, даже быстрее, чем стирол и трифенил-*p*-стирилсвинец⁷⁶.

г. *Соединения свинца*. Известны также ненасыщенные свинецорганические соединения, некоторые из которых — в форме продуктов полимеризации или сополимеризации. Винильные соединения свинца получаются, в общем, аналогично вышеописанным соединениям германия и олова. Диэтилвинил- и триэтилвинилсвинец можно получить из хлоридов этилсвинца и винилмагнийбромида⁷⁷.

Тетравинилсвинец получают из хлорида или ацетата свинца реакций Гриньяра⁷⁸:



Другим методом является реакция гексахлорплюмбата калия с избытком винилмагнийбромида⁷⁷.

Известны также аллилтрифенилсвинец и диаллилдифенилсвинец^{79, 80}. По сравнению с аллильными соединениями олова они менее устойчивы.

Данные по полимеризации имеются лишь для винилтриэтил- и дивинилидиэтилсвинца. В присутствии перекисных инициаторов эти соединения разлагаются при 120—130° с выделением металлического свинца. При 80° и 6000 *at* можно получить продукты сополимеризации со стиролом и α -метилстиролом, содержащие довольно мало свинцового соединения⁸¹.

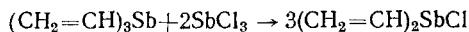
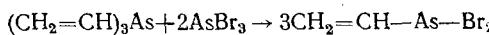
Из свинецсодержащих производных стирола описаны до сих пор лишь триэтил-*p*-(α -метилстирил)-свинец⁸², *p*-трифенил-^{83, 84} и триэтил-*p*-стирилсвинец⁸³. Первое соединение может полимеризоваться при 80° и 6000 *at* в присутствии 0,28 мол. % азодиизобутиронитрила, причем получается растворимый в бензole продукт, который можно осадить метанолом⁸². Оба производных стирола можно полимеризовать при помощи азодиизобутиронитрила, гидроперекиси трет.-бутила или УФ-света⁸³.

Из метакриловых производных получены соединения трифенилсвинца³⁸, как уже было описано для ртути и олова; они также могут полимеризоваться.

6. Соединения элементов V группы

Получены лишь немногие ненасыщенные соединения, содержащие металлы V группы. Никаких данных по их полимеризации нет.

Тривинильные соединения получаются из соответствующих тригалогенидов и винилмагнийбромида в тетрагидрофуране⁸⁵. При комнатной температуре это — жидкое и легко окисляющееся на воздухе вещества; тривинилсурьма и тривинилвисмут самопроизвольно воспламеняются. В отсутствии воздуха их термостойкость довольно высока. Тривинильные соединения мышьяка и сурьмы реагируют с тригалогенидами соответствующих элементов:

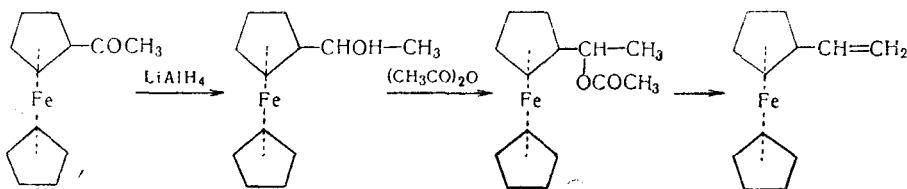


При помощи бутилмагнийхлорида из этих винилгалоидных соединений можно получить $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{As} - n\text{-C}_4\text{H}_9$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{As}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sb}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁸⁵. Триаллиларсин получают из аллилмагнийбромида и треххлористого мышьяка; аналогично получают и алкилаллиларсины⁶⁹.

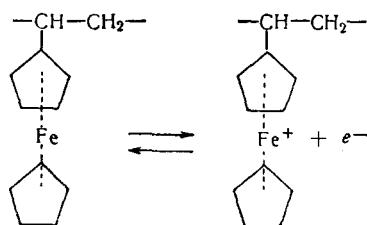
Из $\text{Cl}-\text{As}(\text{CH}=\text{CHCl})_2$ или $\text{Cl}_2-\text{As}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ и реагентов Гриньяра можно получить ненасыщенные арсины типа $\text{R}-\text{As}(\text{CH}_2=\text{CHCl})_2$ и $\text{R}_2\text{As}-\text{CH}=\text{CHCl}$ (где R = метил, этил, пропил, бутил, амил, фенил или толил)⁸⁶. Аналогичные соединения известны также для сурьмы: $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SbCl}_2$ и $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{SbCl}_2$ ⁸⁷.

7. Соединение ферроцена

Общую группу, которую по своему характеру нельзя уже причислить к истинным металлоорганическим соединениям, составляют полимерные производные ферроцена. Аrimoto и Хавен⁸⁸ впервые получили винилферроцен:



Мономер можно полимеризовать в вязкое масло при помощи 85%-ной фосфорной кислоты или персульфата калия; в присутствии азодиизобутиронитрила при 80° образуется твердый, растворимый в бензоле продукт с высокой температурой размягчения (280—285°). Можно получить также сополимеры с метилметакрилатом и с хлоропреном; при обработке формальдегидом они могут сшиваться, после чего имеют свойства окислительно-восстановительных смол:



Правда, поливинилферроцен нерастворим в обычных растворителях, употребляемых для потенциометрического титрования; хотя сульфированные поливинилферроцены растворимы, однако их нельзя титровать из-за быстрого разложения⁸⁹.

Действием дихлорэтана на ферроцен в присутствии AlCl_3 получают коричневый продукт полимеризации, обладающий ионообменными свойствами⁹⁰.

β -Стирилферроценкетон (*a*) с хорошим выходом получается из хлорангидрида коричной кислоты и ферроцена по реакции Фриделя—Крафтса⁹¹; он не полимеризуется, но образует сополимеры со многими мономерами, например, со стиролом, акрилонитрилом, акрилатами, дивинилом и изопреном^{92, 93}.

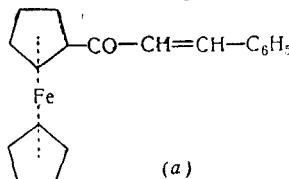


ТАБЛИЦА 2

Ненасыщенные металлоорганические соединения, полимеры которых известны R

Группы	Винильные соединения $R-CH=CH_2-MeX_n$	Аллильные соединения $CH_2=CH-CHR-MeX_n$	Производные акриловой кислоты $CH_2=CR-COO MeX_n$	Производные стирола $CH_2=CR-\text{C}_6\text{H}_4-MeX_n$
I	Известны только мономерные соединения			
II	Известны только мономеры			
			$CH_2=CR-COO MgC_6H_5$ $R=H, CH_3$	$CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Hg}-C_6H_5$ $CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4-CH=CH_2$
III	$CH_2=CR-B(OR')_2$ $CH_2=CR-B(OH)_2$, $R=H, CH_3$ $(CH_2=CH)_3Al$ $(CH_2=CH)_2AlHal$ $CH_2=CH-AlHal_2$ $(CH_2=CH)_2AlH$ $CH_2=CH-AlH_2$	$(CH_2=CH-CH_2)_3B$		$CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-B(OH)_2$ $(CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4)_2B-OH$
IV	$(CH_2=CHO)_2Ti(O-i-C_3H_7)_2$ * $CH_2=CH-GeCl_3$ $CH_2=CH-GeH_3$ $CH_2=CH-Sn(CH_3)_3$	$(CH_2=CH-CH_2)_4Ge$ $(CH_2=CH-CH_2)GeAlk_3$ $(CH_2=CH-CH_2)_2GeAlk_2$	$CH_2=C(CH_3)-COOTi(OC_4H_9)_3$ * $(CH_2=C(CH_3)-COO)_2Ti(OC_4H_9)_2$ * $CH_2=C(CH_3)-COOGe(C_5H_5)_3$ $CH_2=CR-COOSnR_3$ $(CH_2=CR-COO)_2SnR_2$ $CH_2=CR-COOPb(C_6H_5)_3$, $R=H, CH_3$; $R'=\text{алкил, арил}$	$CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Sn(C_6H_5)_3$ $CH_2=C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Sn}(C_2H_5)_3$ $CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4-PbR_3$ $CH_2=C-\text{C}_6\text{H}_4-Pb(C_2H_5)_3$
V	Известны только мономеры			

*6

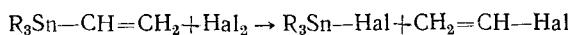
* Строго говоря, здесь речь идет не о металлоорганическом соединении,

8. О структуре и способности к полимеризации

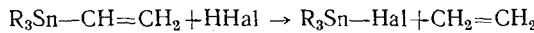
Литература по полимеризации ненасыщенных металлоорганических соединений стала весьма обширной (см. обзор⁹⁴), однако систематических исследований о взаимосвязи структуры и полимеризационной способности выполнено мало. В табл. 2 приведены известные в настоящее время полимеризующиеся соединения.

Кроме ртути, до сих пор получены полимеры только для элементов III и IV групп, не считая соединений ферроцена. Полимеризующиеся винильные соединения получены для бора, алюминия, титана, германия, олова и свинца; из аллильных соединений полимеризуются лишь соединения бора и германия; аллитриметилолово не гомополимеризуется, но сополимеризуется. Полимерные акриловые эфиры известны для всех элементов IV группы (Ti, Ge, Sn и Pb).

Исчерпывающих данных для сопоставлений внутри отдельных групп нет. Лишь для триметилвинильных и аллильных соединений элементов IV группы Коршак и сотрудники⁶³ установили, что склонность к радикальной полимеризации в обоих рядах падает в направлении: кремний—германий—олово. Так, аллитриметилолово даже при 6000 ат с 1 мол. % перекиси трет.-бутила не полимеризуется при 120°, но еще сополимеризуется с метилметакрилатом. Достигнутый в этих условиях и определенный криоскопически, коэффициент полимеризации весьма мал (порядка 3—12) и убывает в том же направлении. Коршак придерживается того мнения, что размер алкильной группы металла и связанные с этим стерические препятствия не играют здесь существенной роли. Наоборот, обнаруживается известная параллель с наблюдавшимся Котоном³⁸ ингибирующим действием винильных и аллильных соединений олова на винильную полимеризацию. Здесь аллильная группа действует ингибирующим образом сильнее, чем винильная, что согласуется также с термостойкостью; при этом винильная группа отщепляется труднее, чем аллильная. Имеется ли тут связь с реакцией ингибиования, из известного до настоящего времени материала заключить нельзя. Эту взаимосвязь можно, вероятно, усмотреть в наблюдениях Сейфера⁹⁵, установившего, что галогены, галогеноводороды, органические кислоты⁹⁶, а также меркаптаны расщепляют винильные соединения олова, например:



или



Кроме того, известно⁹⁷, что в присутствии свободных радикалов из перекиси бензола к триэтилвинилолову присоединяется, например, хлороформ.

В ряду металлоорганических соединений акриловых и метакриловых производных олова и свинца первые полимеризуются быстрее, чем вторые. Скорость полимеризации метилметакрилатов возрастает при переходе от олова к свинцу³⁸.

Из стирильных производных свинца и олова трифенилоловянные соединения полимеризуются быстрее, чем производные свинца, и быстрее, чем сам стирол. Энергии активации по Котону³⁸ следующие:

$H_2C=CH-\text{-Sn(C_6H_5)_3$	$13,4 \pm 0,5$ ккал/моль
$H_2C=CH-\text{-Pb(C_6H_5)_3$	$15,0 \pm 0,8$ ккал/моль
$H_2C=CH-\text{$	$20,0 \pm 0,5$ ккал/моль

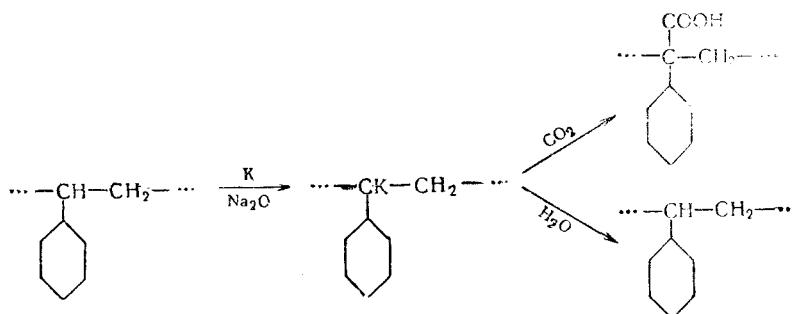
II. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИМЕРОВ

В то время как известны довольно многие ненасыщенные соединения элементов и, отчасти, их полимеры, до сих пор лишь немногие металлы встраиваются в макромолекулы путем последующих химических превращений. Это обстоятельство связано с общей проблематикой химических реакций высокополимеров, неоднократно рассматривавшейся в литературе⁹⁸⁻¹⁰⁰. Вообще необходимо выбирать такие превращения, которые сопровождаются как можно меньшим числом побочных реакций, чтобы не отделять макромолекулы от различных продуктов реакции. В особенности нежелательны межмолекулярные побочные реакции отдельных полимерных цепей друг с другом, так как они ведут к сшиванию. Многие реакции, по стерическим или статистическим причинам, протекают не на 100%, так что зачастую часть звеньев исходных полимеров остается непревращенной. Наконец, некоторые превращения макромолекулярных веществ не являются «полимер-аналогичными» в Штаудингеровском смысле слова¹⁰¹ и наступает более или менее сильная деструкция полимерной цепи, т. е. уменьшение средней степени полимеризации. Эти обстоятельства определяют выбор соответствующих реакций высокополимеров и ограничивают — не считая химических возможностей — введение металлоорганических групп в полимеры.

В случае металлоорганических соединений, получаемых в настоящее время превращениями полимеров, речь идет, главным образом, о высокомолекулярных соединениях, которые не могут быть получены полимеризацией мономеров, содержащих щелочные металлы. Кроме щелочных металлов могут быть введены также ртуть и таллий. Соединения щелочных металлов, вследствие своей высокой активности, способны к многочисленным превращениям, позволяющим получить между прочим, модифицированные полимеры.

1. Металлоорганические соединения щелочных металлов

a. Поли-(α -стирилкалий). Вкратце описан метод, при помощи которого полистирол можно металлировать селективно в α -положение¹⁰². Реакция осуществляется при 75° в бензole, с помощью калия и окиси натрия, и протекает на 80 мол. %. Поли-(α -стирилкалий) можно путем реакции с твердой углекислотой перевести в полимерную α -фенилакриловую кислоту. Карбоновую кислоту можно отделить от непрореагировавшегося и регенерированного после гидролиза стирола экстрагированием едким натром. Из титрования карбоновой кислоты можно заключить, что 90% металлизированного полистирола прореагировало с CO₂.



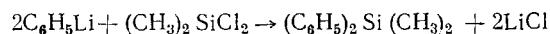
Сравнение ИК-спектров карбоновой кислоты и поли-(α -фенилакриловой) кислоты дало полное согласие положений всех существенных полос поглощения.

При этой реакции подвергаются воздействию α -углеродные атомы полистирола, которые одновременно являются асимметрическими атомами углерода в молекуле. Поэтому следует доказать, влияет ли это в случае изотактического полистирола на пространственную конфигурацию. Если изотактический полистирол металлизировать, и затем подвергнуть сильволовизу вливанием реакционной смеси в метанол, то после обработки и кристаллизации вновь получается полистирол, не отличающийся по своей температуре плавления и рентгенограмме от исходного материала (не считая ничтожной деструкции). Этим установлено, что в случае данной реакции не наступает никакой «рацемизации» изотактического полистирола, и стерическая конфигурация полимера обладает удивительной стабильностью¹⁰³.

Дальнейшие химические превращения поли-(α -стирилкалия) не описаны; опыты по проведению реакции с *p*-хлорбензальдегидом и серой оказались безуспешными¹⁰³. Наблюдения с молекулярной моделью показали, что действие активных центров для больших заместителей, очевидно, сильно затруднено стерическими препятствиями.

б. *Полимерные производные стириллития*. Из опытов с поли-(α -стирилкалием) вытекает, что α -положение полистирола как отправной пункт для дальнейших химических превращений оказывается не очень подходящим. Существенный успех внесло применение металлоорганического соединения щелочного металла, замещенного в бензольном ядре. Оказалось, что получение поли-(*p*-стириллития) удается очень легко и количественно путем взаимодействия поли-*p*-йодстирола с бутиллитием. Очень многие известные реакции литийорганических соединений, типа фениллития, можно перенести на полимеры. Тем самым стало возможным получение многих *p*-замещенных полистирола, большей частью до сих пор неизвестных.

В случае низкомолекулярных металлоорганических соединений в качестве побочной реакции часто происходит соединение двух арильных остатков, например, — образование дифенила при получении фенилмагнийбромида. В случае макромолекулярных соединений должна происходить соответствующая реакция соединения многих цепей, т. е. образование сшитых продуктов, которые не могут быть исследованы большинством известных методов. По аналогичным причинам, многие реакции с бифункциональными соединениями в случае макромолекулярных металлоорганических веществ не представляют интереса. Например, один моль диметилдихлорсилана может реагировать с двумя молями литийорганического соединения:



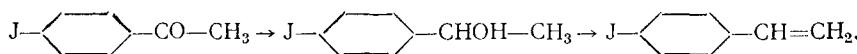
В аналогичном случае реакции диметилдихлорсилана с поли-*p*-стириллитием происходит сшивание. Правда, следует указать, что в случае многих полифункциональных реагентов могут иметь место и простые превращения. Часто нельзя заранее решить, происходит сшивание или нет. На все эти возможности частично влияют изменения температуры реакции и, особенно, концентрация.

При всех превращениях следует обращать внимание на то, чтобы структура продуктов реакции была бы однозначно известна и чтобы можно было точно определить степень завершенности реакции. Это возможно преимущественно в тех случаях, когда продукт реакции содержит другие элементы — такие как азот, серу, галоген или металл, что позволяет сделать выводы о превращениях на основе аналитических данных. Во многих случаях полезно исследовать поглощение в ИК- и УФ-областях.

а. *Поли-*p*-йодстирол*. В качестве исходного материала для получения поли-(*p*-стириллития) наилучшим оказался поли-*p*-йодстирол, так как

здесь обмен йода на литий протекает особенно легко. Поли-*p*-йодстирол можно получить двумя путями — полимеризацией мономерного *p*-йодстирола и йодированием полистирола.

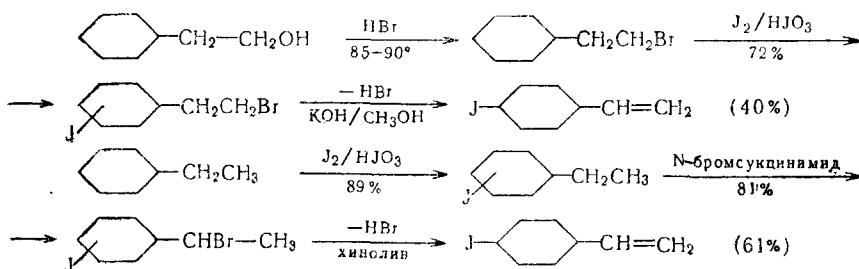
Получение мономерного *p*-йодстирола удавалось до настоящего времени только через *p*-йодацетофенон, восстановлением его до карбинола с последующим отщеплением воды^{104—106}:



Главная трудность этого метода заключается в малой доступности *p*-йодацетофенона. Этого можно избежать двумя новыми путями¹⁰⁷, где используется метод йодирования ароматических соединений йодом и йодноватой кислотой¹⁰⁸:



Оба пути экспериментально просты и дают чистый продукт:



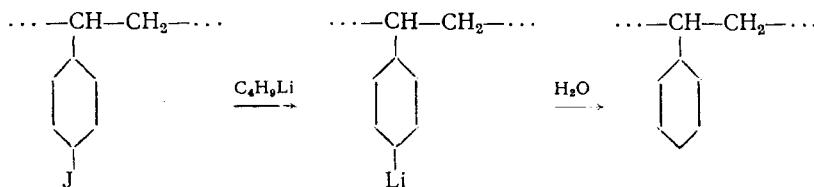
Мономерный *p*-йодстирол можно полимеризовать в блоке при температуре выше 50°; равным образом возможна и полимеризация радикальными инициаторами в расплаве или в бензольном растворе. В твердом состоянии *p*-йодстирол полимеризуется и под действием γ-излучения.

Поли-*p*-йодстиролы представляют собой белые вещества, из которых наиболее высокомолекулярные лишь набухают в бензole, толуоле или ксиоле, в противоположность остальным поли-*p*-галоидстиролам. Зато в тетрагидрофуране, хлороформе и α-метилнафталине растворяются все полученные поли-*p*-йодстиролы. При выливании растворов в метанол они снова выпадают.

Как и в случае получения мономерного *p*-йодстирола, удается йодировать полистирол йодом и йодноватой кислотой в нитробензоле. При 90°, через 25—30 часов, содержание йода в полимере достигает ~50%. Сравнение ИК-спектров йодированных полистиролов и поли-*p*-йодстирола, полученного из мономера, однозначно показывает, что при йодировании в этих условиях происходит практически полное монозамещение в *p*-положение ароматического кольца¹⁰⁹. Тем самым открывается весьма удобная возможность для получения поли-*p*-(стириллития) — как полимеризацией *p*-йодстирола, так и йодированием полистирола.

β. Поли-(*p*-стириллитий). Опыты по замещению йода литием в поли-*p*-йодстироле показали, что в известных условиях это удается осуществить количественно посредством бутиллития. Если последний находится в бензольном растворе, и полимер (также в бензоле) медленно добавляется к нему при энергичном перемешивании, то происходит быстрое помутнение реакционной смеси, так как макромолекулярное металлоорганическое соединение, при данных соотношениях концентраций, очевидно совсем не растворяется (или очень мало) в бензоле.

Вливая затем реакционную смесь в метанол, можно получить полистирол, образующийся при сольволизе с количественным выходом. Содержание йода в полученном полистироле $\sim 1\%$, что доказывает количественное протекание обмена галогена на металл:



Ряд таких реакций дейодирования поли-*p*-йодстиролов, а также сополимеров стирола с *p*-йодстиролом, приведен в табл. 3.

В то время как продукты с большим содержанием йода после обменной реакции с бутиллитием выпадают из бензола, полимеры с оставшимися незамещенными фенильными ядрами даже после замены йода металлом остаются растворенными в бензоле; после сольволиза они практически больше не содержат йода, что является доказательством количественного обмена йод — металл.

ТАБЛИЦА 3

Дейодирование поли-*p*-йодстирола и сополимеров его со стиролом. Сравнение полученных и вычисленных количеств

Содержание йода, %	Вес. % <i>p</i> -йодстирола	При дейодировании:			% йода после дейодирования
		взято	получено	вычислено	
8,14	14,75	199	177	183	—
8,14	14,75	265	239	244	0,19
15,80	28,6	232	191	196	0,64
28,62	51,8	276	191	198	0,24
38,22	69,3	326	193	202	0,36
42,64	77,3	341	183	198	0,72
55,2	100,0	514	245	233	—
55,2	100,0	250	112	113	1,00

Если не применять избытка бутиллития или, наоборот, прибавлять его к раствору полимера, то только часть последнего реагирует таким же образом; уже образовавшиеся основные единицы *p*-стириллития реагируют, однако, с еще имеющимися основными единицами *p*-йодстирола с отщеплением йодида лития по реакции типа Вюрца — Фиттига. Если это реакция межмолекулярная, то наступает сшивание; поэтому гелеобразный полимер, выпавший после сольволиза, в бензоле более не растворяется. Содержание йода, в зависимости от степени сшивания, составляет 5—35%.

В последнее время были сделаны попытки применить в качестве исходного материала для получения поли-*p*-(стириллития) поли-*p*-бромстирол. Так, Уэль¹¹⁰ обрабатывал поли-*p*-бромстирол в тетрагидрофуране литием и бутилбромидом, причем при 50° образовывался продукт полимеризации, отличавшийся от исходного материала и оказался поли-*p*-бутилстиролом. Исследовалась также реакция полимера, полученного из поли-*p*-бромстирола и бутиллития, с CO₂¹¹¹; при этом получался полимер с карбоксильными группами, который по своему ИК-спектру был идентичен с поли-*p*-винилбензойной кислотой¹⁰⁷. Интересны также опыты¹¹² по взаимодействию *o*-, *m*- и *p*-изомеров полибромстирола с бутиллитием. Реакцию проводили при —35° в тетрагидрофуране, как описано выше,— прибавлением раствора полимера к избытку бутиллития. При обратном способе, в случае *m*- и *p*-соедине-

ний, происходит сшивание, но не в случае α -сшивания, что объясняется стерическими препятствиями при реакции Вюрца — Фиттига.

γ. *Превращения поли-(*p*-стириллития)*. Последующие реакции выбирались с учетом высказанных точек зрения. Данные о превращениях устанавливались на основании анализов. Значения весовых процентов указывали, сколько граммов искомых групп содержится в 100 г полимера. Для сравнения различных продуктов реакции всегда лучше пользоваться данными в молярных процентах, так как эта величина показывает, сколько из 100 основных структурных единиц прореагировало данным образом.

Следует иметь в виду, что в большинстве случаев в качестве исходного материала брали поли-*p*-йодстирол с 82—86 мол. % *p*-йодстирольных единиц; так как обмен галоген — металл в данных условиях проекает практически количественно, содержание основных единиц *p*-стириллития в полимере также можно принимать равным 82—86 мол. %. Следовательно, при дальнейших реакциях возможен обмен максимально на 86 мол. %.

Как уже упоминалось, под действием метанола наступает сольволиз поли-(*p*-стириллития), причем образуется полистирол. Таким образом, возможны полимер-аналогичные превращения полистирола через поли-*p*-йодстирол и поли-(*p*-стириллитий) снова в полистирол. Вновь полученные при этом полистиролы обладают почти теми же коэффициентами полимеризации, что и исходные продукты. Отсюда можно сделать интересные выводы о вязкости поли-(*p*-йодстирола): если проследить за числами вязкости полимера в ходе йодирования полистирола, то можно установить, что значения Z_η убывают во времени, т. е. при увеличении степени йодирования. Поэтому следовало решить, наступает ли при йодировании сильная деструкция, или же образующийся поли-*p*-йодстирол проявляет совершенно другие вязкостные свойства, чем полистирол, при том же коэффициенте полимеризации. Из этого следует, что во всех случаях значения Z_η йодированного продукта гораздо меньше, чем для исходных полистиролов. При указанной последовательности реакций, однако, в случае исходного макромолекулярного полистирола, наблюдается лишь небольшое уменьшение чисел вязкости; в случае же низкомолекулярных полистиролов вообще не происходит никакой деструкции. Кроме йодированных полистиролов, полученные вышеописанным путем — полимеризацией мономерного *p*-йодстирола, — поли-*p*-йодстиролы также можно перевести в полистиролы. При этом значение Z тоже возрастает больше чем вдвое после дейодирования. Объяснение этого явления вытекает из различающихся экспонентов α в уравнении, связывающем вязкость с молекулярным весом: $Z_\eta = K \cdot P^\alpha$.

В то время как значение α для полистирола в бензоле равно 0,71¹¹³, для поли-*p*-йодстирола оно близко к 0,5; для продуктов с одинаковыми коэффициентами полимеризации это приводит к тому, что значение Z_η поли-*p*-йодстирола должно быть значительно меньше, чем для полистиролов¹⁰⁹. Таким образом, поли-*p*-йодстиролы с неизвестным молекулярным весом можно перевести в полистиролы с известными соотношениями вязкости и молекулярного веса посредством полимер-аналогичной реакции¹¹⁴.

Путем гидролиза поли-(*p*-стириллития) можно также получить ответ на вопрос, имеются ли полимеры, обладающие *тактической структурой*, но не кристаллизующиеся. До сегодняшнего дня исследование тактических полимеров в кристаллическом состоянии являлось наиболее важным методом определения тактичности. Натта и сотрудники¹¹⁵ полимеризовали ряд стиролов, замещенных в ядре, в присутствии системы триэтилалюминий — четыреххлористый титан. В то время как этот катализатор в случае полимеризации стирола приводит к кри-

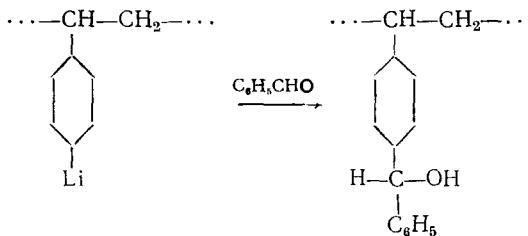
стализующемуся изотактическому продукту, не все получаемые таким путем полимерные производные стирола могут быть кристаллическими и, следовательно, не всегда могут однозначно быть определены как тактические. Например, получаемый таким путем поли-(*p*-фторстирол) кристаллизуется, тогда как *p*-хлор- и *p*-бромстиролы хотя и полимеризуются указанным способом, но их полимеры получаются и остаются аморфными.

Йодированием изотактического полистирола с последующим переведением получаемого поли-*p*-йодстирола в поли-(*p*-стириллитий), а затем (путем сольволиза) — снова полистирола, можно прийти к продукту, который может кристаллизоваться; таким образом, в ходе описанных полимер-аналогичных превращений, его тактичность не теряется. В противоположность этому, йодированный полистирол не кристаллизуется ни из кипящего *n*-гептана, ни из кипящего метилэтилкетона. Для сравнения, на рисунке приводятся рентгенограммы. Легко заметить, что степень кристалличности вновь получаемого полистирола (путем вышеприведенной последовательности реакций) практически не изменилась. Из такого поведения можно сделать вывод, что и некристаллизующийся поли-(*p*-йодстирол) также обладает тактической структурой. Иначе будет непонятна возможность кристаллизации регенерированного полистирола. Здесь мы имеем случай, при котором тактичность полимера может определяться при помощи химического превращения¹¹⁶. Нечто подобное смог доказать Натта другим путем, на примере некристаллизуемого изотактического поли-*p*-хлорстирола¹¹⁷.

Высокая реакционная способность металлоорганических соединений, таких как

фениллитий, проявляется также при их взаимодействии с карбонильными соединениями. При этом с альдегидами образуются вторичные спирты, с кетонами — третичные. Соответствующим образом, при реакции

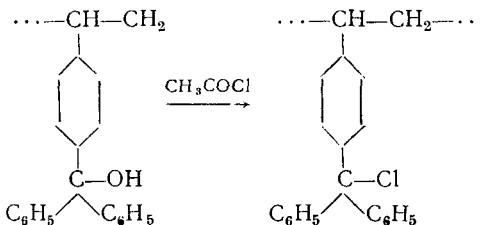
поли-(*p*-стириллития) с бензальдегидом получается поли-(*p*-винилдифенилметилкарбинол):



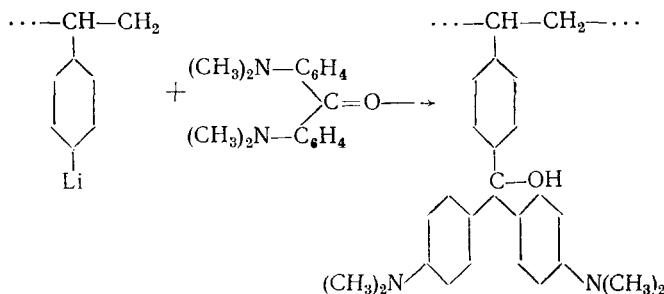
Аналогичные реакции возможны и с *p*-замещенными бензальдегидами. При этом степень полноты реакции составляет обычно ~70 мол. % и выше¹¹⁸.

Реакция поли-(*p*-стириллития) с бензофеноном дает полимерные производные трифенилметилкарбинола. В концентрированной серной

кислоте они растворяются, как полимер-аналоги трифенилметильного катиона, с оранжево-красным окрашиванием. Полимер имеет плоский максимум поглощения при 420—450 $\text{m}\mu$, что соответствует 4-положению монозамещенных трифенилметильных кationов¹¹⁹. С ацетилхлоридом получается полимерный *p*-винилтрифенилметилхлорид:



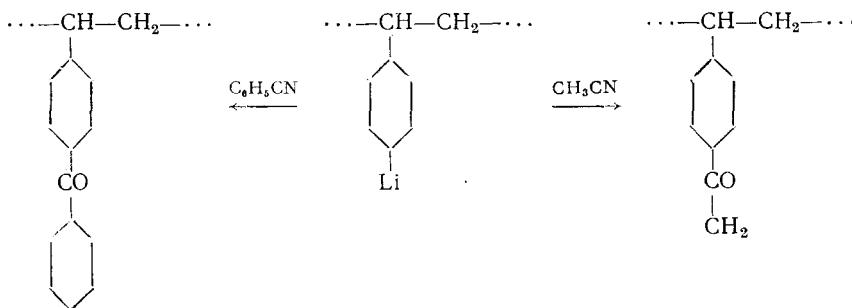
При помощи реакции поли-(*p*-стириллития) с кетоном Михлера можно достигнуть превращения на ~60 мол. % и получить полимерное производное карбинола малахитовой зелени:



Из полимерного карбинола при действии HCl образуется зеленая соль полимерной малахитовой зелени, спектр поглощения которой идентичен спектру соли *p*-этилмалахитовой зелени. Раствор соли *p*-винилмалахитовой зелени, по своим вязкостным свойствам, ведет себя как типичный полиэлектролит.

Поли-(*p*-стириллитий) может также взаимодействовать и с азотсодержащими соединениями.

Реакция металлоорганических соединений с *нитрилами* приводит к кетонам; отсюда возникает возможность получения полимерных кетонов, интерес к которым возрос за последние годы как к исходным веществам для получения светочувствительных продуктов полимеризации¹²⁰. Из поли-(*p*-стириллития) можно получить, между прочим, поли-*p*-винилацетоферон и поли-*p*-винилбензоферон:

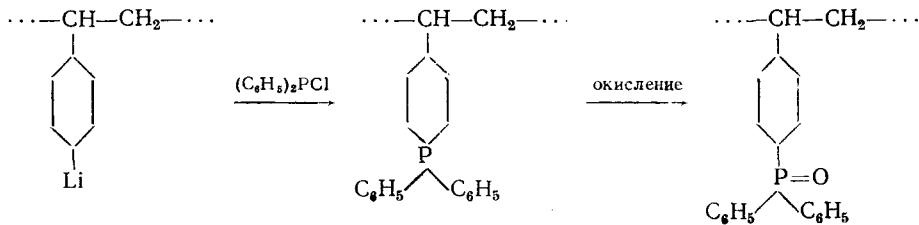


Поливинилацетоферон можно получить также полимеризацией мономерного *p*-винилацетоферона. Сравнение УФ-спектров поли-*p*-ацетоферонов, полученных из мономеров^{121, 122} и из поли-*p*-стириллития по-

зволяет легко определить степень превращения при обеих реакциях; УФ-спектр обладает очень интенсивным максимумом при $258 \text{ m}\mu$. Подтверждение полученных при помощи УФ-спектров значений можно найти в реакции оксимирирования поливинилацетофенона. В пиридине реакция с гидрохлоридом гидроксиламина протекает гладко и практически количественно; карбонильные полосы при $6 \text{ m}\mu$ исчезают полностью.

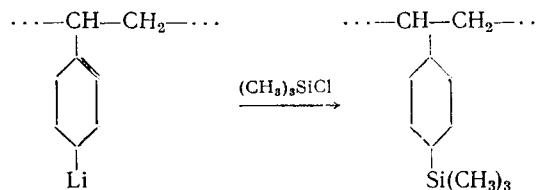
Уже более 30 лет назад Циглер¹²³ показал, что фениллитий реагирует при нагревании с *пиридином*, с отщеплением гидрида лития, образуя α -фенилпиридин с выходом $\sim 60\%$. Поли-(*p*-стириллитий) образует с пиридином соответственно поли-[α -(*p*-винилфенил)-пиридин]. Рассчитанная из содержания азота в полимере степень превращения составляет 62 мол. %. Структура полимера определялась сравнением УФ- и ИК-спектров со спектрами α -(*p*-толилпиридина); как и ожидалось, полимер ведет себя как полиэлектролит.

Из поли-(*p*-стириллития) можно также получить и *фосфорсодержащие* производные стирола. Дёркен¹²⁴ получил из *p*-толилмагнийбромида и дифенилхлорфосфина *p*-толилдифенилфосфин. При взаимодействии поли-(*p*-стириллития) с дифенилхлорфосфином аналогичным образом образуется поли-(*p*-винилтрифенилфосфин) (75 мол. %).



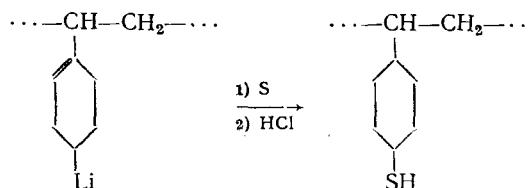
Полимеры можно растворить в диметилформамиде и окислить перекисью водорода в фосфиноксид. Полимерный *p*-винилтрифенилфосфин дает с метил- или этилбромидом соли, что соответствует поведению трифенилфосфина. Следует упомянуть, что полимер образуется и при взаимодействии поли-(*p*-стириллития) с дифенилхлорарсином (66 мол. %), причем структура поли-(*p*-винилтрифениларсина) должна быть упорядоченной.

Опыты по взаимодействию поли-(*p*-стириллития) с техническим *триметилхлорсиланом* в бензole привели к полностью нерастворимым полимерам. Это можно объяснить тем, что технический продукт еще содержит часть диметилдихлорсилана, который затем, при соединении двух или более фенильных групп через атомы кремния, реагирует со сшиванием. Если же технический триметилхлорсилан очистить гексаметилсилоксаном, а затем расщепить последний хлористым аммонием и серной кислотой, то получается несшитый поли-(*p*-триметилсилистирол):



Степень превращения здесь ниже, всего ~ 20 мол. %. Полимер, по новым данным^{25, 125}, отвечает формуле поли-(*p*-триметилсилистирола).

По Гильману¹²⁶, фениллитий с хорошим выходом можно перевести в тиофенол реакцией с *элементарной серой*. Поли-(*p*-стириллитий) можно, соответственно, превратить в поли-(*p*-меркаптостирол):

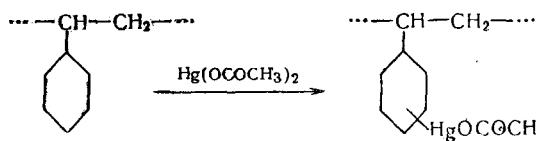


При прибавлении серы к поли-(*p*-стириллитию) в бензole происходит экзотермическая реакция; после гидролиза и осаждения получается поли-(*p*-меркаптостирол) (70 мол. %)¹²⁷. Этот путь интересен тем, что до сих пор этот полимер в несшитом состоянии можно было получить только многостадийным синтезом¹²⁸. Благодаря своей способности связываться с ионами ртути, а также способности служить электронообменником с низким окислительно-восстановительным потенциалом, он может иметь существенное значение. Окисленный раствором йода поли-(*p*-меркаптостирол) может дегидрировать гидразобензол в азобензол в спиртовом растворе, в токе чистого азота¹²⁷.

Кроме вышеописанных, изучались также реакции с кислородом SO₂, нитрозо- и нитросоединениями, с фенилтиоизоцианатами и с фенилизоцианатами; соответствующие продукты реакций были охарактеризованы¹²⁹. Поли-(*p*-стириллитий) может служить примером того, что макромолекулярные металлоорганические соединения могут получаться и взаимодействовать с реакционноспособными группами⁹⁹. Интересно найти также новые реакционноспособные металлоорганические полимеры и их возможное практическое применение; такие опыты ведутся.

2. Ртутьорганические соединения

Меркурирование ароматических соединений ацетатом ртути известно уже с давних пор; оно может быть перенесено и на полимеры. В качестве растворителя применялась уксусная кислота¹³⁰ и нитробензол¹³¹. При меркурировании полистирола ацетатом ртути в нитробензоле при 110° за ~6 часов в основную структурную единицу встраивается 1 атом ртути; продукты реакции имеют температуру размягчения ~300°, но термически неустойчивы. Меркурированные полистиролы растворимы в нитробензоле или нитрометане, но не растворимы в бензоле, толуоле и спирте.



В аналогичных условиях возможны реакции поли-(*p*-метилстирола) и поливинилтолуола с ацетатом ртути. О положении ртутных групп в бензольном кольце ничего не известно.

Поли-(*p*-винилбензилсульфонат) натрия и ионообменники на основе полистиролсульфоновой кислоты можно меркурировать перхлоратом ртути. При этом должно происходить дополнительное сшивание фенильных колец ртутными мостиками¹³².

Подобно полистиролу, меркурировались также полибутадиеновые каучуки¹³³. Реакция идет не только по двойной связи, но и по метилен-

новой группе. Меркурированные бутадиеновые каучуки менее термостойки и являются проводниками; их эластичность значительно меньше, чем у исходного продукта. Меркурирование изобутиратом ртути протекает лучше, чем ацетатом. Этим путем можно меркурировать полистирол и особенно легко — поли-(*α*-винилтиофең)¹³⁴.

3. Соединения таллия

Аналогично меркурированию протекает и таллирование ароматических соединений¹³⁵. В случае макромолекулярных веществ эта реакция применялась до настоящего времени только для таллирования поли-(*α*-винилтиофеңа) и полистирола триизобутиратом таллия¹³⁴. Реакция идет довольно легко при невысоких температурах в бензоле.

Поли-(*α*-винилтиофең) можно превратить в полимер, содержащий на каждую основную структурную единицу 0,94—1,0 атома таллия. Однако после этого полимер не растворяется ни в бензоле, ни в других органических растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Atlas, H. F. Mark, *Angew. Chem.*, **72**, 249 (1960).
2. A. A. Morton, E. Groenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5434 (1952).
3. W. Kern, D. Braun, M. Herner, *Makr. Chem.*, **28**, 66 (1958).
4. D. Y. Curtin, E. E. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2716 (1951).
5. D. Y. Curtin, H. W. Johnson, E. G. Steiner, *Там же*, **77**, 4566 (1955).
6. D. Y. Curtin, J. W. Crump, *Там же*, **80**, 1922 (1958).
7. E. A. Braude, C. J. Timmens, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2000.
8. D. Seyferth, M. A. Werner, *J. Org. Chem.*, **24**, 1395 (1959).
9. Ам. пат. 2734091 (7/II 1956), E. I. Du Pont de Nemours; C. A., **50**, 15588e (1956).
10. D. Y. Curtin, E. E. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4519 (1951).
11. А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1258.
12. H. Gilman, W. Langham, F. W. Moog, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2327 (1940).
13. G. Drefahl, G. Plötner, D. Lorenz, *Angew. Chem.*, **72**, 454 (1960).
14. R. G. Andersen, M. S. Silverman, D. M. Ritter, *J. Org. Chem.*, **23**, 750 (1958).
15. A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2224 (1945).
16. A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Rennier, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little, R. L. Letsinger, *Там же*, **72**, 3785 (1950).
17. H. E. Ramsden, J. R. Leebbrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint, R. Csere, *J. Org. Chem.*, **22**, 1602 (1957).
18. H. Normant, *C. r.*, **239**, 1510 (1954).
19. J. Cazes, *C. r.*, **247**, 1874 (1958).
20. H. Gilman, E. A. Zoeliner, W. M. Selby, C. Boatner, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **54**, 584 (1935).
21. K. Ziegler, P. Tiemann, *Ber.*, **55**, 3406 (1923).
22. G. B. Bachmann, C. L. Calson, M. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1964 (1951).
23. J. R. Leebbrick, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.*, **23**, 935 (1958).
24. R. L. Letsinger, S. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3009 (1959).
25. R. D. Pike, *J. Polymer Sci.*, **40**, 577 (1959).
26. K. C. Frisch, *Там же*, **41**, 359 (1959).
27. B. Bartocha, H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **14b**, 352 (1959).
28. K. V. Vijayaghavan, *J. Indian Chem. Soc.*, **17**, 589 (1940).
29. M. Kharasch, S. Swartz, *J. Org. Chem.*, **3**, 405 (1939).
30. B. Bartocha, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **13b**, 347 (1958).
31. D. Seyferth, *J. Org. Chem.*, **22**, 478 (1957).
32. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Е. И. Голубева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1490.
33. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, *Tetrahedron*, **1**, 158 (1957).
34. B. Bartocha, F. E. Brinkman, H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 116.
35. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, *ДАН*, **96**, 289 (1954).
36. E. Rothstein, R. Saville, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2987.
37. G. Wright, *J. Org. Chem.*, **1**, 457 (1936).

38. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулам, Москва, 1960; *Angew. Chem.*, **72**, 712 (1960).
39. М. М. Котон, Т. М. Киселева, *ДАН*, **131**, 1072 (1960).
40. Т. D. Parsons, M. B. Silverman, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5091 (1957).
41. Т. D. Parsons, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1710 (1954).
42. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, *ДАН*, **129**, 598 (1959).
43. А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, *ДАН*, **131**, 105 (1960).
44. R. E. Lyle, E. J. DeWitt, I. C. Pattinson, *J. Org. Chem.*, **21**, 61 (1956).
45. R. L. Letsinger, I.-H. Skoog, *Там же*, **18**, 895 (1953).
46. Ам. пат. 2402509, 2402589, 2402591 (25/VI — 1946); С. А., **40**, 5769 (1946).
47. А. Е. Борисов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 402.
48. Н. Нормант, *J. Vlaap*, С. г., **248**, 828 (1959).
49. Н. Н. Мельников, М. С. Рокитская, *ЖХХ*, **8**, 1768 (1938).
50. В. А. Сазонова, Н. Я. Кронрод, *ЖХХ*, **26**, 1876 (1956).
51. А. К. Hoffmann, W. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 580 (1959).
52. J. Cazes, С. г., **247**, 2019 (1958).
53. B. Bartocha, A. J. Bilbo, M. Y. Gray, *Vortrag IUPAC — Kongreß*, München, 1959; *Angew. Chem.*, **72**, 36 (1960).
54. А. Н. Несмейнов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, И. Е. Голубева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1440.
55. А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, Ал. Кочетков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 127, 445.
56. А. Н. Несмейнов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, *ДАН*, **96**, 289 (1951).
57. Пат. ФРГ 881508 (29/XI — 1951); С., **1956**, 1168.
58. Ам. пат. 2708205 (31/VII — 1952); С., **1956**, 2026.
59. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2738 (1957).
60. Р. Mazerolles, M. Lesbvre, С. г., **248**, 2018 (1959).
61. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, И. Е. Долгий, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1146.
62. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, *ДАН*, **112**, 436 (1957).
63. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 178.
64. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, *Высокомол. соед.*, **1**, 1493 (1959).
65. F. E. Brinckman, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 24 (1959).
66. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Н. В. Климентова, *Высокомол. соед.*, **2**, 563 (1960).
67. D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 515 (1957).
68. DAS 1042585, DAS 1071704 (Metal & Thermit Corp.).
69. W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davies, L. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1446.
70. H. Gilman, J. Eisch, *J. Org. Chem.*, **20**, 763 (1955).
71. М. М. Котон, Т. М. Киселева, *ЖХХ*, **27**, 2553 (1957).
72. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, *ДАН*, **125**, 1263 (1959).
73. J. C. Montermoso, T. M. Andrews, L. P. Marinelli, *J. Polymer Sci.*, **32**, 523 (1958).
74. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, Л. В. Червова, А. И. Борисова, В. В. Борисенко, *Высокомол. соед.*, **1**, 1507, (1959).
75. Rubber J. & Intern. Plast., **139**, 11 (1960).
76. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 742.
77. B. Bartocha, M. Y. Gray, *Naturforsch.*, **14b**, 350 (1959).
78. E. C. Juenge, S. E. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3578 (1959).
79. P. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3514 (1931).
80. H. Gilman, J. Eisch, *J. Org. Chem.*, **20**, 763 (1955).
81. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, *Высокомол. соед.*, **2**, 13 (1960).
82. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, *Там же*, **1**, 1021 (1959).
83. H. G. Parg, W. A. G. Graham, E. R. Atkinson, C. R. Morgan, *Chem. & Ind.*, **1960**, 693.
84. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 948.
85. L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5884 (1957); *Naturforsch.*, **12b**, 263 (1957).
86. И. Л. Куняянц, В. Я. Пильская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 472.
87. А. Н. Несмейнов, А. Е. Борисов, *Там же*, **1945**, 251.
88. F. S. Agimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6295 (1955).

89. Y.-H. Chen, M. Fernandez-Refojo, H. G. Cassidy, *J. Polymer Sci.*, **40**, 433 (1959).
90. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, *ДАН*, **109**, 543 (1956).
91. M. D. Rausch, L. E. Coleman, *J. Org. Chem.*, **23**, 107 (1958).
92. L. E. Coleman, M. D. Rausch, *J. Polymer Sci.*, **28**, 207 (1958).
93. L. E. Coleman, N. A. Meinhardt, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, **1**, 172 (1959).
94. М. М. Котон, *Усп. химии*, **26**, 1125 (1957).
95. D. Seyfert, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2133 (1957).
96. A. Saitow, E. G. Rochow, D. Seyfert, *J. Org. Chem.*, **23**, 116 (1958).
97. D. Seyfert, *J. Org. Chem.*, **22**, 1252 (1957).
98. W. Kern, R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, **69**, 153 (1957).
99. W. Kern, R. C. Schulz, *Chem.-Ztg.*, **84**, 385 (1960).
100. D. Braun, *Kunststoffe*, **50**, 375 (1960).
101. H. Staudinger, H. Scholz, *Ber.*, **67**, 84 (1934).
102. A. A. Morton, L. D. Taylor, *J. Org. Chem.*, **24**, 1167 (1959).
103. D. Braun, H. Hintz, W. Kern (неопубликовано).
104. М. М. Котон, Е. П. Москвина, Ф. С. Флоринский, *ЖХХ*, **21**, 1843 (1951).
105. R. W. Strassburg, R. A. Gregg, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2141 (1947).
106. E. Matsui, *J. Soc. Chem. Ind. (Japan)*, Suppl. Bind., **45**, 412 (1942).
107. D. Braun, R. Jung, W. Kern, *J. prakt. Chem.* (в печати).
108. H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, *Ann. Chem.*, **634**, 84 (1960).
109. D. Braun, *Makr. Chem.*, **30**, 85 (1959).
110. B. Houel, *C. r.*, **248**, 800 (1959).
111. B. Houel, *C. r.*, **250**, 2209 (1960).
112. F. C. Leavitt, L. U. Matternas, *Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Papers presented at Meeting 1/2*, 47 (1960).
113. W. Hahn, W. Müller, R. V. Webber, *Makr. Chem.*, **21**, 131 (1956).
114. D. Braun, T. O. Ahn, W. Kern, (неопубликовано).
115. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makr. Chem.*, **28**, 253 (1958).
116. D. Braun, *J. Polymer Sci.*, **40**, 578 (1959).
117. G. Natta, *Makr. Chem.*, **35**, 94 (1960).
118. D. Braun, Там же, **33**, 181 (1959).
119. A. G. Evans, J. A. Jones, G. O. Osborne, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 16 (1954).
120. DAS 1042231, 1052688 (Eastman Kodak Co.).
121. G. Badderley, E. Wrench, R. Williamson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2110.
122. J. L. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2779 (1953).
123. K. Zeigler, H. Zeiser, *Ber.*, **63**, 1847 (1930).
124. C. Dörken, *Ber.*, **21**, 1505 (1888).
125. C. W. Lewis, D. W. Lewis, *J. Polymer Sci.*, **36**, 325 (1959).
126. H. Gilman, L. Fullhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1478 (1949).
127. D. Braun, *Chimia*, **14**, 24 (1960).
128. C. G. Overberger, A. Lebovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3675 (1955); **78**, 4792 (1956).
129. D. Braun (неопубликовано).
130. Р. Н. Смирнов, *ДАН*, **119**, 508 (1958).
131. T. G. Graylock, *J. Polymer Sci.*, **37**, 541 (1959).
132. H. F. Walton, J. M. Martinez, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1318 (1959).
133. Р. Н. Смирнов, *Высокомол. соед.*, **2**, 558 (1960).
134. В. П. Глушкова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, *ДАН*, **129**, 109 (1959).
135. В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 1186.