

УДК 524.957.1+542.952.6+541.64

## МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ: УСПЕХИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Помогайло А. Д., Савостьянов В. С.*

Анализируются основные достижения и проблемы полимеризации, сополимеризации, а также прививочной полимеризации металлсодержащих мономеров (МСМ), классифицированных по типу связи металла с органической частью молекулы на три основные группы: МСМ с  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\lambda$ -связанным металлом. Особое внимание удалено выявлению влияния природы металла (как переходного, так и непереходного) на процесс полимеризации и на свойства образующихся продуктов. Систематизированы основные данные по поликонденсации металлсодержащих соединений. Рассмотрены области применения синтезируемых металлополимеров.

Библиография — 215 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1698
II. Классификация и основные пути получения мономеров, содержащих металл . . . . .	1699
III. Гомополимеризация металлсодержащих мономеров . . . . .	1701
IV. Сополимеризация металлсодержащих мономеров . . . . .	1710
V. Полимеризация и сополимеризация олигомерных металлсодержащих мономеров . . . . .	1720
VI. Прививочная полимеризация . . . . .	1721
VII. Реакции поликонденсации металлсодержащих соединений . . . . .	1723
VIII. Применение металлсодержащих полимеров . . . . .	1724

### I. ВВЕДЕНИЕ

Металлсодержащие полимеры находят в последние годы широкое применение для получения различных покрытий с особыми свойствами, катализаторов, в качестве термопластичных конструкционных материалов и т. д.

Вместе с тем вопросам синтеза металлсодержащих мономеров (МСМ), особенностям их полимеризации, сополимеризации, прививочной полимеризации уделяется явно недостаточное внимание. Исключение составляют, пожалуй, лишь производные ферроцена и некоторые другие металлоценовые соединения [1]. Хотя первые публикации по радикальной полимеризации винилферроцена относятся еще к 1955 г. [2], в дальнейшем основное внимание было удалено координационным полимерам [3]; исследования, относящиеся к полимеризации МСМ, развивались более низкими темпами. Это связано, в первую очередь, с трудностями синтеза таких МСМ, а также со спецификой их полимеризации и сополимеризации. Наличие атомов металла в молекулах мономеров этого класса приводит к образованию координационных связей в процессе полимеризации, перераспределению электронной плотности на растущем центре, что оказывает существенное влияние на механизм полимеризации.

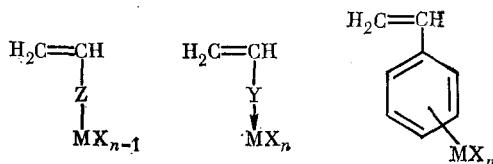
В последние годы внимание к полимеризации МСМ значительно возросло. В США проведены уже три международных специализированных симпозиума, посвященных полимеризации МСМ и исследованию свойств металлогорганических полимеров [4, 5]. В СССР этим вопросам значительное внимание удалено в работах Несмиянова с сотр. [6], Коршака с сотр. [7, 8], Кабанова с сотр. [9] и некоторых других [10, 38].

В настоящем обзоре сделана попытка подытожить сведения по особенностям полимеризации МСМ, проанализировать современное состоя-

ние вопроса о влиянии природы металла на характер полимеризации таких мономеров, обсудить достоинства и недостатки используемых методов, а также наметить наиболее рациональные пути развития этого направления. При этом основное внимание будет уделено МСМ на основе переходных металлов. Для МСМ на основе непереходных металлов будут отмечены исследования, в которых развиты представления или приведены количественные данные о влиянии природы металла на механизм полимеризации или сополимеризации.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ МЕТАЛЛА

В литературе пока отсутствует четкая система классификации и номенклатуры МСМ. В принципе, к ним может быть применена используемая для традиционных мономеров классификация, основанная на типе образуемой цепи, природе кратных связей и т. п., а также классификация, исходящая из рассмотрения МСМ как солей или других производных соответствующего металла. Однако такие подходы не отражают специфику МСМ, а отвечающая им терминология громоздка. С нашей точки зрения, наиболее удобна и дает максимум информации о строении классификация МСМ, основанная на типе связи металла с органической частью молекулы. По этому принципу МСМ могут быть разделены на три основных типа: МСМ с ковалентно- ( $\sigma$ -), координационно- ( $\nu\nu$ -) и  $\pi$ -связанным атомом металла, что можно проиллюстрировать наиболее характерными примерами:



Здесь  $M$  — атом металла,  $X$  — лиганд,  $Z$ ,  $Y$  — функциональные группы. Первые два типа МСМ характерны как для непереходных, так и для переходных металлов, третий — лишь для МСМ, включающих переходные металлы VIa, VIIa и VIII групп периодической системы элементов. Отметим, что полимеризационной способностью обладают лишь те из  $\pi$ -связанных МСМ, в которых, в отличие от обычных довольно многочисленных  $\pi$ -комплексов [11], имеется кратная связь, не координированная с металлом. Металлоценовые соединения с ковалентной связью между атомом переходного металла и непредельной группой отнесены к  $\sigma$ -связанным МСМ. Тип связи оказывает значительное влияние как на стабильность МСМ, так и на их поведение в процессах полимеризации и сополимеризации.

В данном обзоре анализируется характер полимеризации не только металлогорганических мономеров — соединений, содержащих связь металл — углерод (что характерно в основном для МСМ третьего типа), но и более широкая группа МСМ, включающих связи металл — кислород, металл — азот, металл — фосфор и др. Для МСМ первого и второго типов ниже последовательно рассмотрены особенности полимеризации и сополимеризации мономеров, включающих как непереходные, так и переходные металлы; как правило, очередность их рассмотрения соответствует положению в периодической системе элементов.

Наиболее распространенными методами синтеза МСМ с  $\sigma$ -связью являются: взаимодействие гидроокисей или окисей металлов с непредельными кислотами, действие непредельных спиртов, кислот, аминов на соединения переходных металлов (см., например, [12]), переэтерификация металлоэфиров непредельным спиртом или кислотой, реакции  $MX_n$  с енолизирующими альдегидами или кетонами и т. д. Для синтеза металлогорганических мономеров используют методы с применением реак-

тивов Гриньара, содержащих в углеводородном остатке кратные связи. Отметим, что в настоящее время практически для всех металлов разработаны методы синтеза МСМ с  $\sigma$ -связью. Их стабильность зависит как от природы металла, так и от структуры МСМ, причем известны методы стабилизации таких соединений [174]. В то же время в отличие от МСМ, включающих радикалы винилового, аллилового и ацетиленового типов, в литературе пока отсутствуют сведения о МСМ, включающих металл,  $\sigma$ -связанный с диеновыми или алленовыми группировками.

Получение МСМ с координационной связью основано на образовании донорно-акцепторных комплексов соединений  $MX_n$  с мономерами, имеющими кроме кратной связи еще и группировки или атомы с неподеленной парой электронов. По природе координационной связи такие МСМ можно разделить на соединения с азот-(винилпиридины, винилкарбазол, винилимидазол, винилбензимидазол, винилбензтриазол, аллил- и диаллиламин, акрилонитрил и др.); кислород-(метилметакрилат, метилакрилат, винилацетат, метилвинилкетон, винилпирролидон, аллиловый спирт и др.); фосфор-(диалкил- и дифенилстирилфосфины, винилфосфоновые кислоты, их эфиры и др.), а также серусодержащими (диаллилсульфид и др.) лигандами. Диапазон энергий координационного взаимодействия достаточно широк и определяется природой реагирующих компонентов [13]. Изучение закономерностей образования таких МСМ показало, что их состав и структура, как правило, не отличаются от таковых для координационных соединений с обычными лигандами. Хотя донорно-акцепторное взаимодействие приводит к перераспределению электронных плотностей на всех связях мономера, кратная связь чаще всего не претерпевает существенных изменений.

Что касается синтеза МСМ, включающих  $\pi$ -связанный переходный металл, то широкое распространение получили два основных метода: а) введение (путем ряда последовательных превращений) винильной, аллильной либо акрилатной группы в цикlopентадиенильное или бензольное кольцо; б) присоединение  $MX_n$  к традиционным мономерам (например, к стиролу и его производным). По числу группировок, способных к полимеризации, полученные  $\pi$ -связанные МСМ могут быть моно- и дизамещенными [4, 14].

Из нетрадиционных методов получения МСМ, успешно развивающихся в последнее время, отметим интересные синтезы  $\pi$ -связанных МСМ с использованием методики «голых» атомов [15] — МСМ образуются при взаимодействии паров атомов переходных металлов при низких температурах с виниловыми мономерами. В работе [16] восстановительным замещением  $MX_n$  в присутствии мономеров (например, диенов) получены  $\pi$ -связанные металлорганические мономеры, включающие атомы переходных металлов низкой валентности. Металлсодержащие мономеры  $n\sigma$ - и  $\pi$ -типов в принципе могут быть получены методом, основанным на окислительном растворении металлов в присутствии соответствующих мономеров [17]. Указанные приемы обладают широкими потенциальными синтетическими возможностями, их реализация, по-видимому, позволит получить целый ряд не известных пока МСМ.

Можно ожидать появления новых видов МСМ, например, содержащих циклические группировки типа эпоксидных, известных в настоящее время для производных ферроцена [18] и оловоорганических соединений [19]. Представляется перспективной возможность создания МСМ с полифункциональным типом связывания металла, а также полиметаллических МСМ.

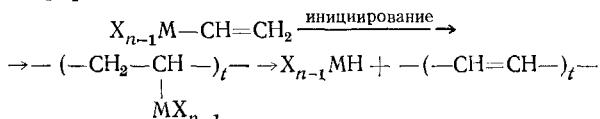
Вопросам структуры МСМ, проблемам стабилизации и дестабилизации их кратных связей уделено пока значительно меньше внимания, чем синтетическим аспектам; однако реакционная способность кратных связей и методы их активации представляют первостепенный интерес для полимеризации и сополимеризации МСМ.

### III. ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Полимеризация МСМ протекает (за исключением особых случаев) под действием самых различных инициаторов и, как правило, характеризуется теми же элементарными актами, что процесс полимеризации традиционных мономеров. Отличия здесь скорее количественного, чем качественного характера. С другой стороны, в системе МСМ — инициатор (тип инициирования может быть различным — радикальный или ионный, использование металлокомплексных катализаторов Циглера — Натта) мономер может подвергаться нежелательным с точки зрения полимеризационного процесса превращениям, а также оказывать существенное влияние на активный центр полимеризации.

#### 1. Полимеризация МСМ с $\sigma$ -связью

В настоящее время отсутствуют публикации, посвященные гомополимеризации и сополимеризации МСМ, у которых винильная группа связана непосредственно с металлом, хотя такие исследования представляли бы большой интерес: они были бы полезны для выяснения вопросов о влиянии атома металла на винильный центр, стабилизации или дестабилизации металл-углеродной связи МСМ в полимерной цепи и др. Возможно, трудности обусловлены отщеплением гидрида металла в процессе полимеризации [1]:



В то же время МСМ с полимеризующимися группировками других типов (аллильной, акрилатной и др.), как это будет показано ниже, оказались способными к полимеризации, причем в образующемся полимере сохраняется атом металла.

##### а) Гомополимеризация МСМ, включающих непереходный металл

Сравнительные работы по гомо- и сополимеризации МСМ, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, в водных растворах и некоторых других полярных средах подробно освещены в монографии [9].

Влияние природы металла (даже однотипного) на склонность МСМ к гомополимеризации [20—22] может быть проиллюстрировано на примере солей щелочных металлов N-виниламидоянтарной кислоты: Li-, Na- и K-соли в отсутствие инициаторов не полимеризуются в водном и метанольном растворах вплоть до 333—353 К, образование полимера наблюдается лишь в присутствии инициатора ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В то же время Rb- и Cs-соли полимеризуются спонтанно уже на стадии синтеза МСМ, что приводит к образованию смесей мономерных и полимерных солей. Характерно, что склонность этих МСМ к спонтанной полимеризации возрастает при переходе от водных к метанольным растворам. В целом соли N-виниламидоянтарной кислоты по скорости образования полимера располагаются в ряд:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ .

Скорость полимеризации *n*-стирилсульфоната калия, молекулярная масса (ММ) полимера и отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  возрастают с повышением ионной силы раствора; одновременно снижается энергия активации полимеризации (от 47,9 до 30,7 кДж/моль) [23]. В области концентраций 0,12—0,3 моль/л начальная скорость процесса, ММ полимера и отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  при полимеризации Ca-, Sr- и Ba-солей *n*-стирилсульфоновой кислоты увеличиваются в ряду катионов  $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$  [24]. С повышением ионной силы раствора скорость полимеризации увеличивается, однако влияние природы катиона уменьшается, что дало авторам [24] основание объяснить это влияние с точки зрения электростатического

взаимодействия между ионизированными мономерами и растущими полимерными радикалами.

Ионизация мономеров не происходит в случае их твердофазной полимеризации, обычно инициируемой радиационно-либо фотохимически. Так, при  $\gamma$ -облучении (при 196 К) акрилатов K и Rb в спектрах ЭПР наблюдали [25] триплетные линии, типичные для большинства облученных виниловых мономеров (по крайней мере, когда имеет место их димеризация). Молекулярная подвижность акрилат-иона в солях коррелирует со скоростью их радиационной постполимеризации и увеличивается в ряду  $\text{Na} < \text{Li} \leq \text{K} < \text{Rb}$  [26]. Исследование радиационно-инициированной полимеризации акрилатов Li, Na и K показало [27], что акрилат калия является наиболее быстро полимеризующимся мономером: даже при 273 К он полимеризуется быстрее, чем литиевая соль при 374 или натриевая при 393 К. Скорость полимеризации акрилата калия быстро уменьшалась в ходе процесса с возрастанием степени конверсии  $E_a = 70,1$  кДж/моль; степень полимеризации практически не зависела от выхода полимера и для акрилата калия была на порядок выше, чем для натриевой и литиевой солей.

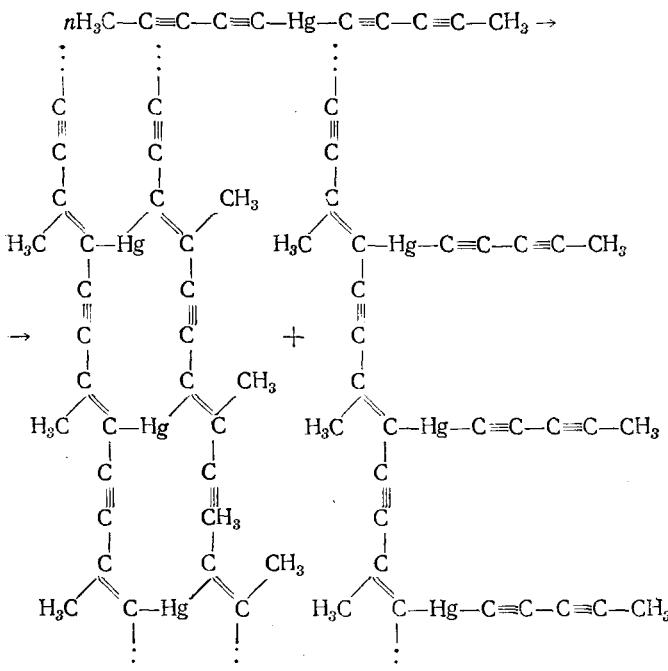
Эффективно протекает фотополимеризация акрилата калия [28] (250–300 нм): выход полимера достигает 40% при 346 К, причем ММ уменьшается от  $4,7 \cdot 10^5$  до  $2,2 \cdot 10^5$  с повышением степени конверсии от 15,8 до 43,6%.

Отмечается [29], что радиационной твердофазной полимеризации безводного метакрилата бария не наблюдается вплоть до температуры его разложения; в работе [30] замечено образование лишь олигомерных продуктов. Однако при увеличении давления скорость полимеризации (в отличие от таких традиционных мономеров, как акриламид или метакриламид) возрастила. Это связывают [31] с предпочтительным протеканием полимеризации в совершенных кристаллах. Из того факта, что скорость полимеризации значительно выше при использовании гидратов солей, авторы работы [32] сделали вывод, что обилие дислокаций должно облегчать полимеризацию. Дано и другое объяснение [33]: радикалы — продукты радиолиза гидратов солей (кристаллизационной воды) вносят существенный вклад в образование свободных радикалов, инициирующих твердофазную полимеризацию. Выход полимера в значительной степени зависит от степени гидратации соли: максимальная скорость процесса наблюдается при использовании полуgidрата акрилата кальция [32, 34]. Начальная скорость и предельный выход полимера растут в ряду: дигидрат  $<$  безводная соль  $<$  полуgidрат; энергии активации составляют 84, 38 и 4 кДж/моль соответственно. Пока не выяснен вопрос о влиянии кислорода на этот процесс: по данным работы [35], скорость полимеризации не зависит от присутствия кислорода (дигидрат метакрилата бария); по данным работы [34] наблюдается полное ингибирование процесса (исследована полимеризация дигидрата, полуgidрата и безводного акрилата кальция). Для акрилатов или метакрилатов кальция и бария возможно протекание постполимеризации [30].

В случае фотоинициированной (250–300 нм) полимеризации акрилата кальция [36] процесс протекает с постоянной скоростью вплоть до глубоких степеней превращения.

Для МСМ, содержащих металл подгруппы цинка, более характерно образование координационных полимеров. Исследования полимеризации ртутьсодержащих мономеров с  $\sigma$ -связью металла обобщены в обзоре [38]. Мы рассмотрим лишь полимеризацию одного из немногочисленных МСМ ацетиленового типа — *bis*-(1,3-пентадиенил)ртути [37] (схема 1): при нагревании до 373–473 К быстро достигалась 100%-ная конверсия; при УФ-облучении при комнатной температуре скорость полимеризации оказалась значительно ниже, поскольку мономер окружен полимером, который не пропускает УФ-свет. Полученные полимеры содержали диацетиленовые группы и обладали различной степенью разветвленности и циклизации.

Схема 1



Полииновые полимеры, содержащие в главной цепи другие металлы (Ni, Pd, Pt), рассмотрены ниже (гл. VII).

Для элементов III группы более характерно образование координационных полимеров, а также разнообразные реакции конденсации, приводящие к возникновению высокомолекулярных продуктов.

В результате гомополимеризации МСМ, включающих Ge, Sn и Pb, образуются, как правило, вязкие масло- либо каучукоподобные продукты. Ранние работы по полимеризации МСМ этого класса обобщены в монографиях [7, 10]. Интересные результаты получены при изучении гомополимеризации трибутилстанилметакрилата (ТБСМА) в блоке (333 К), инициированной азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) [39, 41].

Оценены значения параметров  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_p$  и сопоставлены с соответствующими параметрами для метилметакрилата (ММА): отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  равны 0,19—0,24 и 0,321, а константы  $k_p$  (л/моль·с) составляют  $6,3 \cdot 10^3$ — $9,4 \cdot 10^3$  и  $1 \cdot 10^3$  соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что константа скорости реакций роста полимерной цепи в сопоставимых условиях для ТБСМА выше, чем для MMA, что можно объяснить линейным обрывом кинетических цепей. Триметилвинилово и трибутилвинилово оказались не способными к гомополимеризации [112].

Гомополимеризация дибутилхлорстанилакрилата сопровождается образованием сшитого полимера [42], что вызвано, вероятно, диспропорционированием мономера, приводящим к дибутилстанилдихлориду и дибутилстанилдиакрилату (с полимеризацией последнего). Сшитый полимер образовывался и при полимеризации диметилстанилдиметакрилата. Полимер из триметилстанилметакрилата характеризовался сравнительно высоким содержанием синдиотактических триад и был растворим в ДМФА и метаноле [43]. По радикальному механизму полимеризуется и триэтилстанилмалеинимид [44], причем при использовании инициирующих количеств перекиси бензоила в полимерной цепи не происходит потери фрагментов  $-Sn(C_2H_5)_3$ . Вместе с тем обнаружено конкурентное взаимодействие инициатора с исходным мономером при увеличении концентрации перекиси бензоила, сопровождающееся расщеплением связи Sn—N и образованием бензоата триэтилолова.

б) Гомополимеризация МСМ, включающих  $\sigma$ -связанный переходный металл

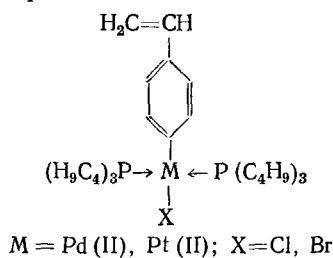
Полимеризация мономеров, включающих поливалентные переходные металлы, характеризуется целым рядом особенностей с точки зрения как кинетических закономерностей, так и свойств образующихся полимеров. Им присуще еще большее разнообразие в полимеризационном поведении, которое зависит от типа и валентного состояния переходного металла и от природы лигандных групп. Так, дивинилоксидизопропоксититан при выдерживании в течение нескольких дней самопроизвольно полимеризовался и становился не растворимым в гептане, тогда как тетрастирилоксититан полимеризуется лишь при нагревании до 423 К, а дигексадиенилоксидизопропоксититан — при 498 К [45].

Аллилоксититаноценхлорид при нагревании в бензоле в присутствии 0,1% перекиси бензоила превращается в тример с ММ 770 [46]. Полимеры низкой степени полимеризации выделены [47, 48] при нагревании до 353 К растворов титаноценовых производных метакриловой кислоты в ДМФА (инициатор — перекись бензоила). При этом диметакрилосититаноцен образовывал сшитый полимер.

Отмечено [49], что трибутоксититанметакрилат в присутствии 2% перекиси бензоила и нагревании до 353–373 К не полимеризуется. Это связано с преимущественным протеканием взаимодействия между перекисью бензоила и алкилортотитанатом с образованием ацилатов титана [49, 50]. В присутствии же 2% АИБН трибутоксититанметакрилат полимеризуется (при нагревании до 423 К в течение 5 ч.). В то же время дигидроксититанмагнийнат полимеризуется самопроизвольно [51] с образованием продукта с ММ 2230 (соответствующей семи мономерным звеньям), растворимого во многих органических растворителях.

Что касается МСМ с  $\sigma$ -связью, содержащих другие переходные металлы, то способными к полимеризации оказались акрилаты меди и никеля [52], а также акрилат и метакрилат цирконила ( $ZrO_4^{2+}$ ) [53]. Твердофазная полимеризация метакрилата железа протекает [54] под действием  $\gamma$ -излучения (мощность дозы 2,7 кДж/кг·ч,  $T=398$  К). В указанных условиях через 12 ч достигается практически количественный выход полимера, не растворимого в метаноле. С хорошим выходом полимеризуется метакрилатопентаамминокобальт(III)перхлорат (рН 3, инициатор — смесь  $K_2S_2O_8$  и  $Na_2S_2O_3$ ) [55].

Сведений о полимеризации немногочисленных  $\sigma$ -связанных МСМ подгрупп V, Cr и Mn не имеется. Однако сравнительно подробно изучена [56] радикальная полимеризация хлоридов и бромидов транс-(4-винил-фенил)бис(трибутилfosфин)палладия или платины:



Полимеризация протекает в мягких условиях (АИБН, 328—333 К) в бензole или толуоле. Получены растворимые полимеры белого цвета с ММ в пределах 3600—10 900, выход которых зависел от условий полимеризации. Попытки провести полимеризацию мономера с  $X = CN$  или  $C_6H_5$  оказались безуспешными из-за разложения мономеров при температуре полимеризации. В то же время их катионная полимеризация при низкой температуре (инициатор  $B(C_4H_9)_3 \cdot O_2$ ) приводит к образованию полимеров.

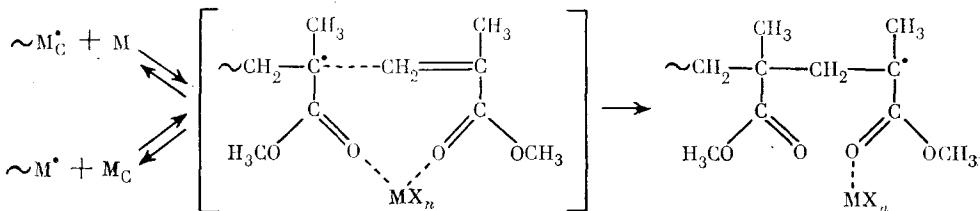
В настоящее время нет данных о полимеризации алленовых, диено-вых и ацетиленовых  $\sigma$ -производных переходных металлов.

## 2. Полимеризация комплексно-связанных МСМ

В области полимеризации возникло новое направление, основанное на управлении реакцией путем образования комплексов исходного мономера с солями металлов [57, 58]. В принципе взаимодействие между молекулами мономера и комплексообразователя способно кардинальным образом влиять на все стадии полимеризационного процесса. Довольно часто при этом мономер становится «химически активированным». Химическая активация может быть связана как с внутримолекулярными, так и с межмолекулярными эффектами. Следствием этого является, как правило, значительное повышение скорости полимеризации. В рассматриваемой проблеме можно выделить три основных направления, каждое из которых обладает своей спецификой: а) полимеризация комплексно-связанных мономеров винилового типа; б) полимеризация комплексно-связанных мономеров аллилового типа; в) полимеризация комплексно-связанных гетероциклов.

а) Особенности полимеризации комплексно-связанных мономеров винилового типа

Влияние  $MX_n$  на полимеризацию зависит от природы металла, мономера и способа инициирования полимеризации, от отношения  $[MX_n]/[\text{мономер}]$  в системе. Наиболее часто при полимеризации таких МСМ в качестве комплексообразователя применяется  $ZnCl_2$ . Так, в случае полимеризации MMA в присутствии  $ZnCl_2$  или  $AlCl_3$  (АИБН при 323 К или фоторазложение азосоединений) при малых содержаниях  $MX_n$  скорость процесса линейно увеличивается с ростом отношения  $[MX_n]/[MMA]$  вплоть до 0,2, а далее наблюдается некоторый нелинейный рост скорости полимеризации [59]. При этом с увеличением отношения  $[MX_n]/[MMA]$  растет  $k_p$ , а  $k_o$  практически не изменяется; при  $[MX_n]/[MMA] > 0,25$  значение  $k_p$  начинает уменьшаться, а  $k_o$  падает резко (на два порядка). В присутствии  $ZnCl_2$  отмечено значительное возрастание скорости полимеризации и других виниловых мономеров (4-винилпиридина, 2-винилпиридина, метилвинилпиридина, акрилонитрила) [60]. Комplexообразователь рассматривают [59] как «комплементарную частицу», участвующую в формировании переходного комплекса (координационно-радикальный механизм роста):



где  $M_c$  и  $M_c^\cdot$  — комплексно-связанные мономер и растущий радикал соответственно. Нельзя исключать из рассмотрения возможность возникновения организованных агрегатов комплексно-связанных мономеров (лабильных заготовок), содержащих звенья, стерически расположенные подходящим образом для полимеризации (межмолекулярный эффект) [61].

Важность стерической организации подтверждается и данными по твердофазной полимеризации комплексно-связанных с галогенидами цинка акриламида и его N-алкилпроизводных. Полимеризация комплексов сопровождается значительным (в 1,5—2 раза) повышением  $E_a$  [104]. Это связывают с тем, что расстояние между молекулами мономера в кристалле чистого мономера гораздо меньше, чем в кристалле комплекса. Интересно, что полученные полимерные комплексы обладают линейной структурой в отличие от сильно спицких полимеров, образующихся при полимеризации незакомплексованных производных акриламида. Существенное (в 3—5 раз) увеличение скорости гомогенной полимериза-

ции этих мономеров в присутствии солей лития, кальция и цинка связывают с изменениями величины  $k_p/k_o^{1/2}$  [197]. Повышенную активность входящего в комплекс радикала объясняют [198] образованием структуры  $\sim \dot{\text{C}}\text{H} - \overset{\cdot}{\underset{\text{O}^- \text{M}^+}{\text{C}}} = \text{NH}_2\text{X}^-$ , характеризующейся повышенной локализацией неспаренного электрона на атоме углерода.

Довольно подробно изучена гомополимеризация виниловых мономеров (особенно различных винилпиридинов (ВП)), комплексно-связанных с солями переходных металлов. Так, комплексы хлоридов кобальта и никеля оказались подвержены твердофазной полимеризации [62]:  $\text{Co}(4\text{-ВП})_2\text{Cl}_2$  полимеризовался при нагревании до 380—405 К, в присутствии АИБН реакция значительно ускорялась;  $\text{Co}(4\text{-ВП})_4\text{Cl}_2$  и  $\text{Co}(2\text{-ВП})_2\text{Cl}_2$  полимеризуются при фотохимическом инициировании. В работе [63] изучена также полимеризация аддуктов  $\text{CoCl}_2$  с различными винилпиридинами (ДМФА, АИБН, 323 К). Их полимеризационное поведение оказалось качественно таким же, как и в случае комплексов с  $\text{ZnCl}_2$  [64]. В то же время комплексы никеля менее склонны к полимеризации:  $\text{Ni}(4\text{-ВП})_4\text{Cl}_2$  разлагается до  $\text{Ni}(4\text{-ВП})_2\text{Cl}_2$ , который при 353—403 К полимеризуется на поверхности кристаллов, образуя небольшое количество полимера [62]. Комплексы  $\text{Cu}(2\text{-ВП})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}(2\text{-ВП})\text{Cl}_2$  при нагревании до 353 К разлагаются с растворением в собственном лиганде без какой-либо полимеризации, тогда как  $\text{Cu}(4\text{-ВП})_2\text{Cl}_2$  подвержен термической полимеризации.

Взаимодействие карбонилов W, Co и Mp с 4-ВП приводит к его термополимеризации [65]. Показана [66] возможность полимеризации 4-ВП, комплексно-связанного с Ru(II) (комплексов *cis*-Ru(dipy)<sub>2</sub>··(4-ВП)<sub>n</sub><sup>+</sup>, где  $n=1$ , X=Cl;  $n=2$ , X=CO или 4-ВП); свойства получаемых полимеров в работе не описаны.

В случае полимеризации винилпиридинов в присутствии  $\text{MX}_n$  происходит ускорение полимеризации 4-ВП и метилвинилпиридида и резкое замедление полимеризации 2-ВП [63, 64]. Ускоряющий эффект в первых двух случаях связывают с увеличением  $k_p$  за счет гетерогенизации полимерной системы, тогда как для 2-ВП существенную роль играют стерические эффекты, вызывающие экранирование винильной группы.

Из других МСМ отметим радикальную полимеризацию *bis*(1-венилимидазол)марганецдихлорида в водном метаноле [67]. Характерно, что  $\text{MnCl}_2$  оказался более эффективным комплексообразователем, чем HCl и  $\text{CH}_3\text{I}$ : при замене HCl в комплексе на  $\text{MnCl}_2$  скорость полимеризации увеличивалась в 4,5 раза<sup>1</sup>. Полагают [69], что вследствие сильного динамического сопряжения π-электронных систем винильной группы и гетероцикла координация винилимидазола с  $\text{MnCl}_2$  приводит к увеличению полярности двойной связи и возрастанию фактора полярности  $e$ . При полимеризации координационно-связанного винилимидазола отмечается также увеличение отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ , что может быть обусловлено уменьшением  $k_o$  за счет снижения молекулярной подвижности связанных в комплекс полимерных цепей.

Процесс получения полимерного комплекса может быть значительно облегчен за счет свободнорадикальной полимеризации 1-венилазолов с добавлением хлорида соответствующего металла в реакционную смесь [68, 70]. В этом случае происходит совмещение реакций комплексообразования и полимеризации. Состав полимерного звена при этом обычно

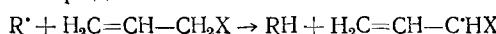
<sup>1</sup> В то же время в более ранней работе [68] было показано, что комплексы M (винилимидазол)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (M=Mn, Co, Ni) проявляют меньшую активность в свободнорадикальной полимеризации по сравнению с некоординированным винилимидазолом; например, в одинаковых условиях (4% АИБН, 343 К, спирт) степень конверсии винилимидазола достигала 75%, а его комплексов с хлоридами марганца и никеля — только 60 и 35% соответственно. Более того, аналогичные комплексы с хлоридами железа и меди превратить в полимерные продукты совсем не удалось; очевидно, в данном случае имеет место ингибирование образующихся радикалов. Выход полимерных комплексов в случае соединений Ni (винилбензимидазол)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Ni (винилбензтриазол)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> был невелик.

соответствовал соотношению исходных компонентов. Таким способом в спиртовом растворе удалось получить полимеры, исходя из следующих систем: винилимидазол —  $MnCl_2$ , винилимидазол —  $NiCl_2$ , винилбензимидазол —  $NiCl_2$ ; винилбензтриазол —  $NiCl_2$ . Сопоставление влияния природы лиганда показало, что более эффективно полимеризация протекала в случае использования в качестве мономера винилимидазола.

В водной среде в присутствии солей меди, железа, никеля, кобальта, марганца происходит ускорение полимеризации MMA [72]. Отмечено, что определяющим в этом эффекте является катион, активность которого меняется в следующем ряду:  $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ , в то время как влияние аниона оказывалось менее значительно. Полученные данные объясняны образованием соответствующих комплексов. Описана гомополимеризация комплексов галогенидов палладия и никеля с винилпиридиновыми и фосфорсодержащими мономерами [73].

б) Полимеризация комплексно-связанных мономеров аллилового типа

Подход, основанный на полимеризации комплексно-связанных соединений, особенно успешно реализован в случае мономеров аллилового типа. Как известно [74], полимеризация аллиловых мономеров сопряжена с большими трудностями, связанными с эффективно протекающей деградационной передачей цепи, в результате которой образуется малоактивный аллильный радикал:



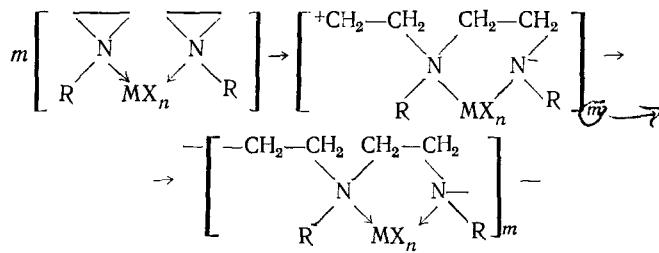
В то же время радикально-инициированная полимеризация комплексно-связанных аллиловых мономеров с солями металлов протекает с высокими скоростями и с образованием полимеров с высокими ММ. Полагают [75], что комплексообразование способствует реализации стерических условий, необходимых для реакции мономера и радикала, являющихся лигандами одного координационного комплекса (внутримолекулярный эффект). При этом, во-первых, возможно уменьшение вероятности отрыва атома водорода растущим радикалом, а во-вторых, образующийся в этом случае координационно-связанный аллильный радикал, передающий цепь, может оказаться способным к раскрытию двойной связи мономера (например, вследствие уменьшения скорости гибели таких частиц).

В качестве комплексообразователя в случае аллиловых мономеров используют различные соли непереходных металлов [75—77]:  $LiCl$ ,  $LiNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ . Из немногочисленных работ, в которых использовались в качестве комплексообразователя соли переходных металлов, отметим работу [78] по радикальной полимеризации аллилового спирта в присутствии солей хрома [78]. Найдено возрастание скорости процесса в 14,8 раз ( $CrCl_3$ , 348 К,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Найденное понижение порядков реакции по инициатору и мономеру (с 1,8 до 0,8 и с 0,5 до 0,4 соответственно) авторы [78] связывают с участием комплексообразователя в элементарных стадиях процесса и с увеличением за счет этого вероятности перехода деградационной передачи цепи в эффективную.

в) Полимеризация комплексно-связанных гетероциклов

За счет перераспределения электронных плотностей на атомах и связях гетероциклов в результате комплексообразования становится возможным протекание специфических химических реакций гетероциклов в координационной сфере  $MX_n$ , результатом которых является образование поликомплексных макромолекул. Это может быть продемонстрировано на примерах комплексов  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $CoCl_2$  и др. с этиленимином и его производными [79—81]. При комплексообразовании напряжение цикла этиленимина увеличивается приблизительно на 42 кДж/моль, что приводит к резкому снижению прочности эндоциклических связей. Такие комплексы способны к термической полимеризации (как в массе, так и в аprotонных растворителях) с раскрытием гетероцикла, протекающего по механизму гетеролитического расщепле-

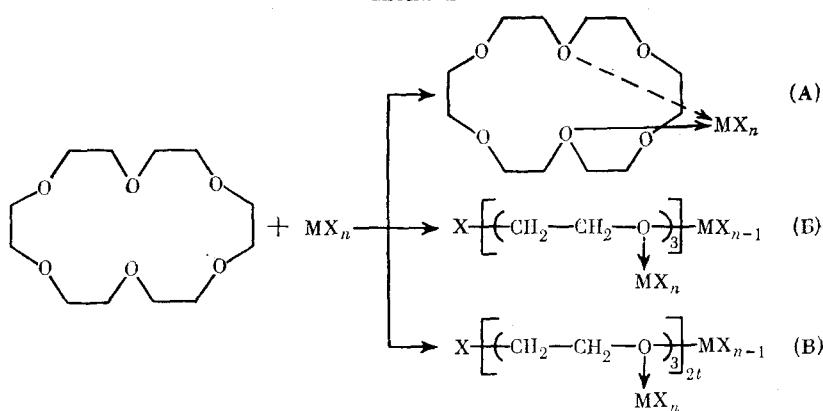
ния C—N-связей с образованием координационных биполярных ионов:



Координационные связи сохраняются в процессе полимеризации, что приводит к образованию полимерных комплексов хелатной структуры. Характерные особенности таких реакций — это наличие в исходном комплексе не менее двух<sup>2</sup> гетероциклов в координационной сфере металла, с одной стороны, и наличие «критических» температур для раскрытия связей в гетероциклах, с другой.

Еще более сложным образом происходит взаимодействие  $MX_n$  с макроциклическими краун-эфирами [82, 83], при котором образуется три типа продуктов (схема 2): (А) — комплексы *nv*-типа — посредством экзоциклической координации молекулы  $MX_n$  с двумя атомами кислорода; (Б) — продукты раскрытия цикла краун-эфира; (В) — полимеры, образующиеся, вероятно, по механизму катионной полимеризации (степень полимеризации составляет 3—4).

Схема 2



Содержание фракций (А), (Б) и (В) в продуктах взаимодействия дибензо-18-краун-6 с  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$  и  $MoCl_5$  составляет соответственно (масс. %): 87,5, 4,5, 8,0; 60,0, 20,0, 20,0 и 64,0, 24,0, 12,0. Возможно, подобные реакции могут иметь место и для других типов комплексно-связанных гетероциклов.

Таким образом, полимеризация комплексно-связанных МСМ является одним из наиболее изученных разделов химии МСМ, уже обозначились не только теоретические, но и практические возможности этого направления: регулирование ММ получаемых полимеров (что особенно важно в случае мономеров аллилового типа), ускорение процесса,

<sup>2</sup> Превращения комплексов, содержащих один гетероцикл в координационной сфере заканчиваются образованием циклических димеров (производных пиперазина); комплексы, включающие гетероцикл и первичный либо вторичный амин, не способны к полимеризации.

вышение степени превращения мономеров, раскрытие и полимеризация гетероциклов. Есть все основания полагать, что в дальнейшем это направление будет интенсивно развиваться.

### 3. Гомополимеризация $\pi$ -связанных МСМ

Из этого класса МСМ наиболее полно изучена гомополимеризация (при использовании разных методов инициирования) винилферроцена [1, 4, 5]. Основные выводы, сделанные при исследовании полимеризации этого мономера, сводятся к следующему. При радикальном инициировании в присутствии АИБН происходит внутримолекулярная передача электрона от атома железа к радикальному центру с образованием Fe(III)-содержащей концевой группы; это сопровождается внутримолекулярным обрывом цепи. Поэтому порядок реакции полимеризации по инициатору равен 1, а ММ полимера не увеличивается при понижении концентрации инициатора. Авторы [4] объясняют это большой величиной константы передачи цепи ( $k_p/k_t = 8 \cdot 10^{-3}$  по сравнению со значением, равным  $6 \cdot 10^{-5}$  для полимеризации стирола при 333 К); высокое значение  $k_p$  приводит к разветвлению образующегося полимера.

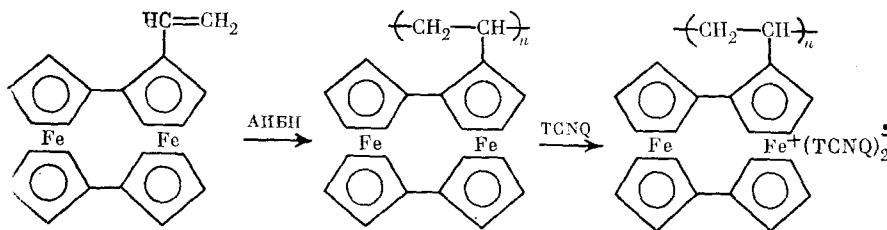
Винилферроцен является примером влияния переходного металла в молекуле МСМ на характер его полимеризации. Так, введение между ферrocенильной и активной винильной группами разделительных мостиков или групп (как, например, в ферrocенилметакрилате) приводит к обычному механизму обрыва цепи, при котором зависимость скорости от концентрации инициатора имеет порядок, равный 0,5.

Радикальная полимеризация винилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца [84] (бензол, АИБН) приводит к образованию полимеров с  $MM > 2500$ . При его термической полимеризации в массе (443 К) образуется стеклообразный полимер. Отмечены необычные кинетические закономерности полимеризации этого мономера в бензонитриле: скорость полимеризации выражается уравнением  $w_p = k_p[M]^2[AIBN]$ , объяснения которому пока еще не найдено.

Способностью к гомополимеризации обладают  $\eta^3$ -винилцикlopентадиенилдикарбонилмolibден и -вольфрам [85]. Интересно, что  $\eta^5$ -винилцикlopентадиенилдикарбонилcobальт не полимеризуется из-за разложения металлогорганической части молекулы, в то время как аналогичный мономер иридия дает гомополимер, содержащий до 50 масс.% металла.

Пока не выяснены причины, по которым гомополимеризация стирилтрикарбонилхрома не имеет места — ни по радикальному механизму, ни в присутствии  $LiC_4H_9$ ; во всяком случае, эти причины не относятся к стерическим. Вероятно, здесь происходит стабилизация переходного состояния путем сильного (контактного или резонансного) взаимодействия активного центра с группой  $Cr(CO)_5$ . В то же время  $\eta^6$ - (бензилакрилат) трикарбонилхром легко полимеризуется в ТГФ (АИБН, 328—343 К), образуя полимеры с различными значениями ММ [86]. Гомополимер, полученный в этилацетате, имел ММ  $1,5 \cdot 10^4$ . Из  $\eta^4$ -диенилтрикарбонильных МСМ хорошо полимеризуется лишь  $\eta^4$ - (2,4-гексадиен-1-ил-акрилат) трикарбонилжелезо (АИБН, бензол) [87]. Отмечается значительная роль реакции переноса цепи на полимер (особенно при высоких концентрациях мономера), что приводит к образованию полимера разветвленной структуры с широким ММР и частично — к образованию микрогеля. Из других МСМ, включающих  $\pi$ -связанное железо, отметим радикальную полимеризацию 3-винил-(бис-фульвалендижелеза) (схема 3) (раствор в бензоле, 343 К, 24 ч, выход 18%) [88]. Образующийся полимер с ММ 5000 (средняя степень полимеризации 18) обладает той особенностью, что при окислении тетрацианохинодиметаном (TCNQ) приобретает исключительно высокую для органических полимеров проводимость, равную ( $6 \div 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ):

Схема 3



В полимере окислению подвергается  $>70\%$  Fe; получаемый продукт представляет собой смешанно-валентную соль  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}][\text{TCNQ}]_2$ . По данным физико-химических исследований [88], звенья бис-фульвалендижелеза с TCNQ представляют собой делокализованную систему с одним типом атомов железа, имеющих формальную степень окисления Fe, равную 2,5.

Изучена [89–91] гомополимеризация  $\eta^5$ -(винилцикlopентадиенил)трикарбонилметилвольфрама (АИБН, бензол, 333 К). Первоначально предполагалось наличие двух различных механизмов полимеризации этого мономера: традиционный — по винильной связи, и необычный, заключающийся в инициировании процесса радикалом  $\text{W}-\text{CH}_3^{\cdot}$ , образующимся путем внутримолекулярного отщепления атома водорода от группы  $\text{W}-\text{CH}_3$ . Однако в более поздней работе [85] авторы пришли к выводу о традиционном механизме винильной полимеризации. Процесс протекает с трудом до значений  $M_M$ , равных 14 000 с большим расходом инициатора, что соответствует кинетическому уравнению процесса  $\omega_n = 1,13 \cdot 10^{-2} [\text{АИБН}]^{2,3} \cdot [M]^{0,8}$  [91]. Теоретического обоснования столь высокому порядку реакций по инициатору в работе [91] не дано. Рассчитанная энергия активации реакции роста цепи оказалась чрезвычайно большой (338 кДж/моль).

По-видимому, для окончательного заключения о влиянии атома металла на элементарные стадии процесса полимеризации МСМ нужны дополнительные исследования. По имеющимся в настоящее время данным можно лишь констатировать, что такое влияние сугубо индивидуально в зависимости от типа связывания металла в МСМ, природы самого металла, его лигандного окружения и валентного состояния. Как правило, МСМ проявляют высокую активность в реакциях передачи и обрыва цепи, хотя механизм этого процесса пока не ясен. С уверенностью можно лишь заключить, что пространственное разделение кратной связи и атома металла уменьшает такой эффект. Нет прямых данных о взаимном влиянии атомов металла, включенных в полимерную цель.

Практически отсутствуют сведения по стереоспецифической полимеризации МСМ, хотя из общих представлений нетрудно предположить, что атом металла может воздействовать на ориентацию молекулы МСМ в ходе ее присоединения к растущей цепи и, следовательно, влиять на процесс образования стереорегулярных полимеров.

#### IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Целый ряд МСМ, не способных к гомополимеризации или полимеризующихся с трудом до олигомеров, способны эффективно сополимеризоваться с другими мономерами. Необходимо отметить, что практически нет систематических исследований радикальной сополимеризации МСМ, позволяющих рассчитать соответствующие константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) и выявить влияние переходного металла на их значение, а также не рассчитаны параметры  $Q$  (мера резонансной стабилизации мономера в ходе сополимеризации) и  $e$  (мера полярности заместителя у двойной связи) в схеме Алfreя—Прайса. Исключение составляют лишь металлоценовые МСМ [1, 4] и отмеченное выше стирилзамещенное соединение Pd [56].

## 1. Сополимеризация $\sigma$ -связанных МСМ, включающих непереходный металл, с традиционными мономерами

Скорость сополимеризации ММА с метакрилатами щелочных металлов (метанол, 333 К, АИБН) уменьшается по мере увеличения размера катиона [92]. Обращает на себя внимание тот факт, что в сополимере ММА—метакрилат лития наблюдается четкая тенденция к чередованию мономеров,  $r_1 \cdot r_2 = 0,044$ . Чередующийся сополимер получен и в случае сополимеризации акриламида с акрилатом натрия [93]. При сополимеризации натриевой соли аллилсульфоновой кислоты с акрилонитрилом в ДМФА [94] состав сополимера адекватно не описывается: по-видимому, параметры активности мономеров менялись по мере изменения начального мольного соотношения мономеров.

Исследовано строение таких металлсодержащих полимеров. Так, методами Раман-спектроскопии (полоса поглощения в области 166—170  $\text{см}^{-1}$ ) показано [95, 96], что в сополимере стирола с метакрилатом натрия, особенно при высоком содержании металла, наблюдаются агрегаты катионов и анионов — кластеры. К сожалению, механизм их образования и природа связей в таких агрегатах пока изучены недостаточно.

Довольно подробно исследована сополимеризация акрилатов щелочно-земельных металлов с традиционными винильными мономерами. Так, проведена сополимеризация акрилатов Ca, Sr и Ba в водном растворе с акриламидом и метакриламидом (смесь  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 303 К) [97, 98]. Величина  $r_2$  изменялась в ряду  $\text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cr}^{2+}$ , а  $r_1$  — в ряду  $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+}$ . Общая скорость сополимеризации уменьшалась с ростом концентрации МСМ. При прочих равных условиях при добавлении акрилата Ba скорость процесса снижалась в большей степени, чем при введении акрилатов Ca и Sr. Эти факты авторы [97, 98] связывают с электростатическим взаимодействием между растущими макрорадикалами и акрилат-ионами, которое существенно зависит от взаимодействия катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  с сегментами полиакриламидной цепи в макрорадикале (как для акрилатов щелочных металлов). Подобные результаты получены и при изучении эмульсионной сополимеризации стирола с акрилатом стронция, инициированной  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [99]: с увеличением концентрации МСМ до значений  $> 0,5\%$  выход сополимера резко уменьшался. Предложен механизм реакции, в котором учитывается рост макрорадикалов в различных фазах и предполагается образование сополимера в основном за счет рекомбинации этих макрорадикалов на границе раздела фаз вода — мицелла.

Особого внимания заслуживают немногочисленные исследования каталитической сополимеризации МСМ. Например, в работах [100, 101] исследована сополимеризация акрилата кальция с этиленом под действием каталитических систем Циглера—Натта  $(\text{RO})_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ , где  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_9$  или изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ . В случае  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$  или изо- $\text{C}_4\text{H}_9$  выход сополимера не изменялся при увеличении концентрации МСМ от 0,04 до 0,012 моль/л, тогда как при  $\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$  выход заметно падает. Реакционная способность кальциевой соли оказалась вдвое ниже, чем калиевой. Содержание Ca в сополимере зависело от строения алcoxильной группы в  $(\text{RO})_2\text{TiCl}_2$  и увеличивалось в ряду изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} <$  изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ . Обнаружение влияния стерических факторов и учет этого влияния позволяют уменьшить воздействие полярного мономера на каталитическую систему при сополимеризации (подробнее этот вопрос рассмотрен ниже)<sup>3</sup>.

Известны и обратные примеры, когда скорость сополимеризации увеличивалась по мере увеличения содержания МСМ в реакционной среде, например [103], в системах ММА, стирол или 2-гидроксиэтилметакри-

<sup>3</sup> Отметим, что каталитические системы на основе аллоксипроизводных титана в сочетании с алюминиогорганическими компонентами под действием полярных мономеров (например, ММА) генерируют свободные радикалы [102], которые могут вносить изменения в протекание полимеризационного процесса.

ТАБЛИЦА 1

Значения констант относительной реакционной способности Sn-содержащих мономеров  $M_1$  в реакции сополимеризации с традиционными мономерами  $M_2$

$M_1$	$M_2$	Условия	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Ссылки
$(CH_3)_3Sn(CH=CH_2)$	Ст	АИБН, бензол, 323 К	0,001	44,8	0,0448	[112]
$(CH_3)_2Sn(CH=CH_2)$	MMA	то же	0,03	25,1	0,753	[112]
$(C_4H_9)_3Sn(CH=CH_2)$	Ст	»	0,005	16,0	0,08	[112]
$(C_4H_9)_3Sn(CH=CH_2)$	MMA	»	0,03	27,9	0,837	[112]
$(CH_3)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	Ст	АИБН, ДМФА, 333 К	0,53	1,57	0,832	[43]
$(CH_3)_2Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАН	то же	0,20	0,0	0,0	[43]
$(CH_3)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАН	ПБ, 333 К, в масле	0,220	0	0	[114]
$(C_2H_5)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАН	то же	0,122	0	0	[114]
$(C_3H_7)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАН	»	0,081	0	0	[114]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАН	»	0,053	0	0	[114]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МА	АИБН, толуол, 343 К	1,738	0,657	1,142	[111]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ЭА	то же	1,261	0,610	0,768	[111]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	БА	»	0,851	0,575	0,489	[111]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	АН	»	0,468	0,471	0,220	[111]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ММА	»	0,79	1,0	0,79	[110]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ПМА	»	0,58	0,9	0,52	[110]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	БМА	»	0,65	0,68	0,442	[110]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ВПр	»	3,160	0,438	1,384	[107]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ВА	»	4,408	0,017	0,0749	[107]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	Ст	»	0,258	1,106	0,2848	[108]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	АМА	»	2,343	1,035	2,4258	[108]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ГА	»	1,356	0,367	0,4977	[109]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ГМА	»	0,754	0,794	0,5987	[109]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	МАА	»	4,230	0,381	1,6116	[109]
$(C_2H_5)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	ММА	АИБН, бензол, 333 К	0,705	0,37	0,261	[113]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ММА	333 К	0,93	1,04	0,9672	[40]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	ВА	333 К	0,76	0,028	0,0213	[40]
$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)=CH_2)$	Ст	333 К	0,40	1,14	0,4560	[40]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	МА	АИБН, ДМФА, 323 К	0,03	0,82	0,0246	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ЭА	то же	0,08	0,75	0,0600	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	БА	»	0,45	0,70	0,1050	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ОА	»	0,23	0,66	0,1141	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	МА	водная эмульсия, 345 К	0,51	1,97	1,0047	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ЭА	то же	0,41	0,89	0,3650	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	БА	»	0,42	0,73	0,3086	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ОА	»	0,49	0,67	0,3283	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ММА	АИБН, толуол, 343 К	0,398	2,190	0,8714	[106]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ПМА	то же	0,319	1,699	0,5440	[106]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	БМА	»	0,496	1,659	0,3260	[106]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	АН	»	0,242	1,003	0,2421	[106]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ВПр	»	2,567	0,006	0,0154	[107]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ВА	»	0,547	0,610	0,3129	[107]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	Ст	»	0,213	1,910	0,4157	[108]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	АМА	»	0,195	2,257	0,4883	[108]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ГА	»	0,295	1,409	0,4157	[109]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	ГМА	»	0,344	4,290	1,4758	[109]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	МАА	»	0,977	1,258	0,2291	[109]
$(C_4H_9)_2(Cl)Sn(OOCCH=CH_2)$	МА	АИБН, бензол, 333 К	0,08	0,81	0,065	[42]
$(C_4H_9)_2(Cl)Sn(OOCCH=CH_2)$	МА	то же	0	2,0	0	[42]
$(CH_3)_2Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)_2$	Ст	АИБН, 333 К	0,83	0,28	0,232	[46]

Обозначения: МАН — малеиновый ангидрид, МА — метилакрилат, ЭА — этилакрилат, БА — бутилакрилат, ОА — октилакрилат, АН — акрилонитрил, ПМА — пропилметакрилат, БМА — бутилметакрилат, АМА — аллилметакрилат, ГМА — глицерилметакрилат, ГА — глицерилакрилат, Н-МАА — N-метилолакриламид, Ст — стирол, ВПр — винилипирролидон, ВА — винилацетат.

**ТАБЛИЦА 2**

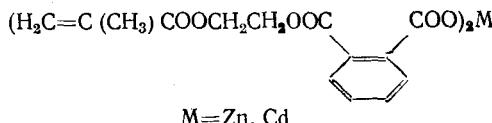
Значения  $Q$  и  $e$  в схеме Алфрея — Прайса при сополимеризации **Sn-мономеров**

$M_1$	$M_2$	$Q$	$\epsilon$	Ссылки
$(CH_3)_3Sn(CH=CH_2)$	Cт	0,005	0,962	[112]
$(CH_3)_3Sn(CH=CH_2)$	MMA	0,036	0,933	[112]
$(C_4H_9)_3Sn(CH=CH_2)$	Cт	0,017	0,822	[112]
$(C_4H_9)_3Sn(CH=CH_2)$	MMA	0,034	0,822	[112]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	алкилакрилаты	0,23	-0,5	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	алкилакрилаты*	0,23	-0,1	[105]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCCH=CH_2)$	**	0,235	0,401	[109]
$(CH_3)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	Cт	0,45	-0,37	[43]
$(CH_3)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	МАН	0,31	-0,64	[114]
$(C_2H_5)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	МАН	0,27	-0,75	[114]
$(C_8H_7)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	МАН	0,23	-0,81	[114]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	МАН	0,18	-0,88	[114]
$(C_4H_9)_3Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)$	**	0,852	0,197	[109]
$(CH_3)_2Sn(OOCC(CH_3)=CH_2)_2$	Cт	1,36	0,41	[43]

\* Эмульсионная сополимеризация.

\*\* Значения получены усреднением данных для глицидилакрилата, глицидилметакрилата и N-метиленакриамида.

лат — соли Zn или Cd с этиленгликольметакрилатфталатом:

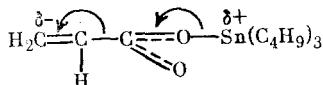


В системах, содержащих MMA, сополимеризация протекает быстрее, чем в системах, содержащих стирол: полная конверсия достигается за несколько часов, однако при 15—30%-ном превращении происходит желатинизация системы.

Наиболее подробно изучена сополимеризация оловосодержащих МСМ, главным образом триалкилстанилакрилатов, данные о константах сополимеризации которых суммированы в табл. 1, 2. Для сополимеризации трибутилстанилакрилата (ТБСА) с алкилакрилатами выявлены [105] следующие закономерности.

1. Скорость процесса снижается с увеличением длины алкильной цепи алкилакрилата и доли ТБСА в смеси мономеров.

2. Наблюдается чередование звеньев, подтвержденное S-образными кривыми состава сополимеров и значениями  $r_1$  и  $r_2$ , меньшими единицы; это чередование обусловлено отрицательной поляризацией двойной связи в молекулах ТБСА и положительной — у алкилакрилатов. Отрицательная поляризация двойной связи у ТБСА обусловлена сосредоточением на атоме кислорода при олове значительного отрицательного заряда, который индуктивно передается на двойную связь и свидетельствует о высокой полярности связи O—Sn:



3. Доля ТБСА в азеотропных мономерных смесях растет с увеличением длины алкильной цепи алкилакрилата, что обусловлено снижением активности в ряду алкилакрилатов.

Интересно, что ТВСА и дибутилхлорстанилакрилат при сополимеризации с метилакрилатом имеют близкие значения  $r_1$  и  $r_2$  [42, 105], что свидетельствует об одинаковом влиянии групп  $C_4H_9$  и  $Cl$  при атоме олова на реакционную способность кратной связи.

Скорость сополимеризации триалкилстанилакрилатов с малеиновым ангидридом проходит через максимум при эквимолярном составе мономерных смесей [19, 71, 114]. Константа  $r_2 = 0$  для всех систем, зна-

чения  $r_1$  и  $Q$  уменьшаются, а  $e_1$  возрастает с ростом длины алкильного радикала МСМ. Предполагают, что образование чередующихся сополимеров обусловлено взаимодействием атома Sn металлсодержащего мономера с карбонильной группой малеинового ангидрида в переходном комплексе, возникающем в реакции роста цепи [19]. При этом с увеличением длины алкильных заместителей у атома олова склонность триалкилстанилметакрилатов к комплексообразованию растет, а скорость их сополимеризации с малеиновым ангидридом уменьшается. Показано [44], что при сополимеризации N-триалкилстанилмалеинимида со стиролом образуются сополимеры со строгим чередованием мономерных звеньев в широком интервале конверсий и молярных соотношений мономеров.

Синтезированы также оловосодержащие терполимеры: ТБСА — винилацетат — винилпирролидон, ТБСМА — винилацетат — винилпирролидон [107], ТБСА — метилметакрилат — акрилонитрил, ТБСА — бутилметакрилат — акрилонитрил [111], ТБСА — стирол — акрилонитрил, ТБСМ — бутилметакрилат — акрилонитрил [108], причем состав сополимеров соответствует значениям констант сополимеризации.

## 2. Сополимеризация $\sigma$ -связанных МСМ на основе переходных металлов

Тетраметаллилоксититан не полимеризуется (как в отсутствие, так и в присутствии таких добавок как  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{BF}_3$ ), но в работе [115] получен (без добавления инициаторов, при комнатной температуре) его сополимер с винилацетатом, хотя последний не способен к гомополимеризации при комнатной температуре. Такой же эффект наблюдался для сополимеризации трихлортитанаакрилата со стиролом (реакция происходит со взрывом, даже в разбавленном растворе) или с изопреном [116]. По-видимому, сам мономер является в этих случаях катализатором катионной полимеризации. Сополимер тетраметаллилоксититана с ММА получен [115] в присутствии перекиси бензоила при 338 К. Образующийся твердый желтый полимер оказался нерастворимым в специфических для полиметилметакрилата растворителях.

Трибутоксититанметакрилат сополимеризуется (перекись бензоила, 363 К) с МА, а дибутоксититандиметакрилат и дибутоксититанмалеинат в тех же условиях сополимеризуется со стиролом [51]. Отмечена [12] возможность радикальной сополимеризации с винильными мономерами бутеноксильного производного титана. Сополимеризация аллилоксититаноценхлорида [46] со стиролом или ММА (мольное соотношение мономеров 1 : 10; 0,5% перекиси бензоила, 373—393 К) приводит к образованию твердых, прозрачных сополимеров оранжевого цвета с ММ соответственно 22 100 и 70 000 (для полученных в тех же условиях полистирола и полиметилметакрилата ММ составляли соответственно 50 000 и 90 000). Эти данные подтверждают выводы о высокой активности МСМ в реакциях передачи и обрыва растущих цепей. Данные ИК-спектроскопии указывают на сохранение титаноценовой структуры в сополимере [46]. Сополимеризация метакрилоксититаноценхлорида, а также диметакрилоксититаноценца с теми же мономерами подтверждает эти выводы [48].

Сообщается также о сополимеризации метакрилата и акрилата циркония [53] со стиролом и различными алкилакрилатами с образованием сшитых сополимеров, нерастворимых в органических растворителях и имеющих температуру размягчения выше значений для соответствующих гомополимеров — полистирола, полиалкилакрилата; количественные данные, однако, не приводятся.

Отмечается [117], что желатинизация системы этиленгликоль — метакрилатфталат Сг(III) — стирол (инициатор перекисного типа, 328—373 К) наступает уже при 10—20%-ной конверсии. Нерастворимые в обычных растворителях сополимеры образовывались и при радикальной сополимеризации метилметакрилатэтиленгликольбутоксититана со стиролом [118].

ТАБЛИЦА 3

Значения констант сополимеризации и параметров  $Q$  и  $e$  для сополимеризации метакрилатопентаамминокобальт(III)перхлората(I) и *цис*-диметакрилатотетраамминокобальт(III)перхлората(II) с метакриловой кислотой (водный раствор, 303 К, инициатор  $K_2S_2O_8 + Na_2S_2O_3$ ) [55]

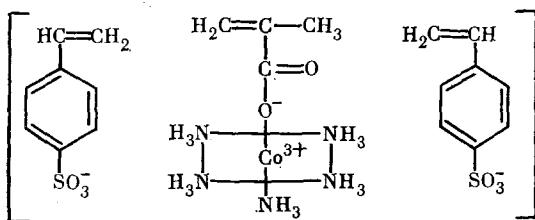
Мономер	pH	$r_1$	$r_2$	$Q$	$e$
(I)	3	$0,02 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,4$	0,17	-0,91
(II)	3	$0,001 \pm 0,001$	$2,1 \pm 0,5$	0,17	-1,8
(I)	7	$0,8 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,1$	1,4	+0,46

Имеются данные о радикальной (сомономер — винилпирролидон, АИБН, раствор в ДМФА, 323—353 К) и катионной (сомономер —  $\alpha$ -метилстирол,  $BF_3$ ) сополимеризации металлопорфириновых [119] и хлорофиллодержащих [120] МСМ.

Подробно исследована сополимеризация со стиролом *транс*-(4-винилфенил)бис(трибутилфосфин)палладийхлорида (бензол, АИБН, 328 К) [56]. По уравнению Файнемана—Росса при низких степенях превращения рассчитаны значения  $r_1=1,49$  (стирол) и  $r_2=0,45$ , на основании которых величины  $Q$  и  $e$  для схемы Алфрея—Прайса оказались равными 0,41 и -1,4 (для стирола соответственно 1,0 и -0,8). Значение  $e_1$  показывает, что  $\sigma$ -связанная палладиевая группа *n*-замещенного стирола, судя по корреляционному уравнению, связывающему  $e$  с константой Гамметта, — сильно электродонорная, типа *n*-амино- или *n*-метоксигруппы у ароматического кольца. Можно было ожидать, что *транс*-(4-винилфенил)бис(трибутилфосфин)палладийхлорид из-за большого отрицательного значения  $e$  будет проявлять высокую реакционную способность в катионной полимеризации, однако эфират  $BF_3$  не вызывал его полимеризации, что авторы [56] объяснили взаимодействием палладиевой группировки с  $BF_3$ , приводящим к ингибираванию гомополимеризации.

Интересные закономерности обнаружены [55] при исследовании радикальной сополимеризации метакрилатопентаамминокобальт(III)перхлората и *цис*-диметакрилатотетраамминокобальт(III)перхлората с метакриловой кислотой. Как видно из табл. 3, pH среды существенно сказывается на процессе сополимеризации. Вероятно, это связано с тем, что при pH 7 ионизировано 99% метакриловой кислоты, а при pH 3 — лишь 3%. Соответственно, в первом случае происходит сополимеризация положительно заряженного мономера с метакрилат-анионом, во втором — с неионизированной метакриловой кислотой. Полученные сополимеры слабо растворимы в воде, но легко растворяются в растворах кислот. Учитывая, что значения  $Q$  и  $e$  для метакриловой кислоты и метакрилат-иона равны 2,0, +0,7 и 0,9, -1,0 соответственно, наличие кобальтодержащей группы приводит к уменьшению  $Q_1$  для обоих мономеров, а также  $e_1$  для *цис*-диметакрилатотетраамминокобальт(III)перхлората. Характерно, что сополимер, полученный при pH 3, содержал гораздо больше изотактической фракции.

Изучена также сополимеризация (pH 1, 323 К, инертная атмосфера,  $K_2S_2O_8$ ) метакрилатопентаамминокобальт(III)перхлората с *n*-стирилсульфонатом натрия [121]. Через 12—24 ч выход сополимера достигал 5—10%. В результате был получен полиамфолит, нерастворимый в воде, ДМФА и ДМСО, представляющий собой чередующийся сополимер (A—B—A), в котором мольное содержание натриевой соли сульфоната стирола не зависело от состава реакционной смеси и составляло 60—70%. Полученный сополимер характеризуется повторяющимся звеном в результате полимеризации переходной структуры:



Очевидно, из-за своего гидрофобного характера образование таких структур за счет ионного взаимодействия между мономерами более вероятно, чем возникновение пар ионизованных мономеров с противоионом. Вообще говоря, МСМ, благодаря широкой вариации значений  $Q$  и  $e$ , представляют большие, чем обычные мономеры, возможности для получения чередующихся сополимеров, однако этот вопрос для МСМ на основе переходных металлов в достаточной степени не проанализирован, что обусловлено отсутствием экспериментальных данных.

### 3. Сополимеризация МСМ, включающих координационно-связанный металл

Рассмотрим два случая: когда один, либо оба сополимеризующихся мономера образуют комплексы с соединениями металлов. В первом случае сополимеризация ММА с винилиденхлоридом, 2,6-дихлорстиролом, *n*-хлорстиролом и стиролом (АИБН или УФ-облучение, 323 К) в присутствии ZnCl<sub>2</sub> или AlBr<sub>3</sub> приводит к образованию чередующихся сополимеров [59] вследствие резкого возрастания эффективных констант скорости перекрестного роста цепи под действием комплексообразователя. По другим данным [122], при сополимеризации стирола с метилакрилатом в присутствии ZnCl<sub>2</sub> (спонтанный процесс либо фотоинициирование) состав сополимера зависел от соотношения мономеров; чередование наблюдалось лишь тогда, когда мольное содержание метилакрилата в исходной смеси составляло <0,8. Это связывают с образованием двух видов комплексов: ZnCl<sub>2</sub> — метилакрилат и ZnCl<sub>2</sub> — метилакрилат — стирол; соответственно этому чередующийся сополимер является продуктом гомополимеризации второго комплекса, при избытке же в мономерной смеси метилакрилата происходит сополимеризация двух видов комплексов. При спонтанной сополимеризации 1,3-цикlopентадиена с акрилонитрилом в присутствии ZnCl<sub>2</sub> образовывались одновременно сополимер, имеющий преимущественно 1,4-циклическую структуру, и небольшое количество циклоаддукта [123].

Исследованы закономерности радикальной сополимеризации аллилбензола с метилакрилатом, акрилонитрилом, метакрилонитрилом, фумаронитрилом в присутствии ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, Zn(SCN)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> или SnCl<sub>4</sub> (333 К, АИБН) [124]. В системах аллилбензол — ММА и аллилбензол — фумаронитрил в отсутствие указанных солей полимеризация не происходила, тогда как в присутствии ZnCl<sub>2</sub> образовывались чередующиеся сополимеры. Рассчитаны значения  $Q$  и  $e$  для акрилонитрила и ММА, комплексно-связанных с ZnCl<sub>2</sub>.

Чередующиеся сополимеры были получены и при сополимеризации мономеров, каждый из которых способен к образованию комплексов с MX<sub>n</sub> — например, акриловой кислоты и акриламида в присутствии ZnCl<sub>2</sub> (АИБН, 318 К, бензол) [124].

Следует отметить, что при сополимеризации мономеров аллилового типа с винильными (M<sub>1</sub>) присутствие MX<sub>n</sub> практически не оказывается на величине  $r_2$  [59]. В то же время при сополимеризации с мономерами, каждый из которых способен к образованию комплекса (аллилацетат или АС с MMA; ZnCl<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>), величины  $r_1$  и  $r_2$  заметно сближаются. Однако в случае использования SnCl<sub>4</sub> в качестве комплексообразователя, как показано для пар мономеров MMA — акрилонитрил и метилакрилат — акрилонитрил [36], более активным является соответствующий эфир, независимо от соотношения активностей исходных мономеров.

Сополимеризация стирола ( $M_1$ ) с винилпиридинами (ДМФА, АИБН, 323 К) в присутствии  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [64] в сравнении с тем же процессом в отсутствие добавки приводит к значительному (в  $\sim 3$  раза) росту  $r_1$  и столь же значительному снижению  $r_2$  (в случае как 4-ВП, так и 2-ВП и метилвинилпиридина). Авторы [64] связывают эти эффекты с образованием соответствующих комплексов.

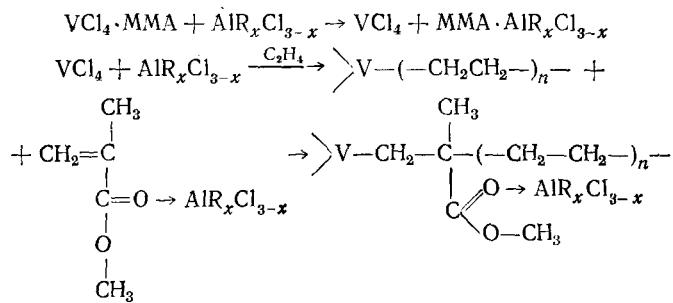
Описаны [66] сополимеры *cis*-[Ru(dipy)<sub>2</sub>(4-ВП)X]<sup>n+</sup> со стиролом ММА и 4-ВП (АИБН, 343—348 К, растворитель CH<sub>3</sub>CN). Структура полученных полимеров доказана элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Комплексы ацетатов Ni(II), Co(II), Fe(III), Cu(II) с винилимидазолом сополимеризуются с винилпирролидоном при добавлении дивинилбензола в качестве сшивающего агента ( $\gamma$ -облучение, водный раствор) [126]. После облучения полученный полимер измельчали, ион металла, использованный как «трафаретный», удаляли кипячением полимерного порошка в соляной кислоте. Оказалось, что каждый «трафаретный» полимер адсорбировал затем ионы металлов лучше, чем чистый поливинилимидазол. При этом кобальтсодержащий «трафаретный» полимер адсорбировал эффективнее всего ионы  $\text{Co}^{2+}$ , в то время как для других «трафаретных» полимеров селективной адсорбции не наблюдалось<sup>4</sup>.

Сообщено [129] о радикальной сополимеризации ряда Co, Ni- и Pd-содержащих комплексных соединений стиролфосфинов со стиролом в различных органических растворителях.

Отметим одну интересную особенность сополимеризации комплексно-связанных МСМ с олефинами. В случае сополимеризации этилена с винилпиридинами [130], акрилонитрилом [131] или MMA [132], комплексно-связанных с  $VCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$ , металлсодержащий мономер выполняет функции компонента металлокомплексной катализитической системы, с одной стороны, а комплексообразование этих мономеров предотвращает ингибирующее действие гетероатомов на анионно-координационную полимеризацию олефинов и активирует двойную связь мономеров — с другой.

Схема такого процесса может быть представлена в следующем виде [132]:



К подобным результатам приводит комплексообразование  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  с полярными мономерами — акрилонитрилом, акриловой кислотой, метакрилатом калия, что облегчает их сополимеризацию с этиленом на каталитической системе  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  [133]. Содержание полярного мономера в таких сополимерах достигает 2,5 масс. %.

<sup>4</sup> Интересно отметить, что подобное явление «настройки» наблюдается также при образовании комплексов соответствующих катионов с некоторыми сополимерами с последующим сшиванием [127, 128]. в этом случае после удаления ионов имеет место значительный рост емкости и скорости сорбции на настроенных сорбентах. Однако, в отличие от [126], отмечалась повышенная селективность по отношению к тому иону металла, на который данные сорбенты были «настроены» [127].

ТАБЛИЦА 4

Значения констант сополимеризации и параметров  $Q$  и  $e$  для сополимеризации  $\pi$ -связанных МСМ\*

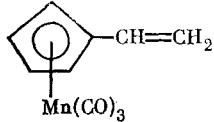
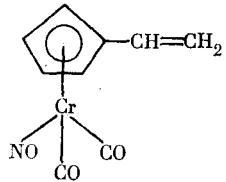
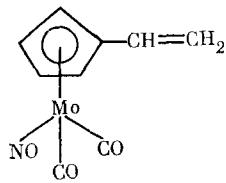
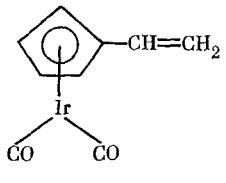
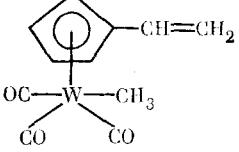
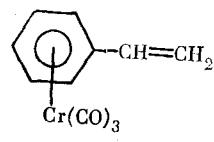
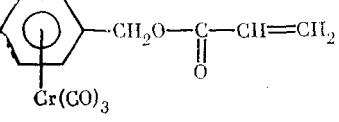
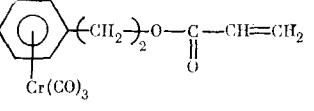
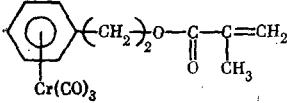
Мономер $M_1$	Параметр	Стирол	МА	MMA	АН	ВА	Ссылки
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,10 2,5 1,03 -1,99	— — — —	0,19 0,47 — -0,95	2,35 0,06 — -0,59	0,19 0,22 — -2,9	[137]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,30 0,82 3,13 -1,98	— — — —	— — — —	— — — —	5,3 0,079 — —	[138]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,31 0,83 — -1,97	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	[85]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,29 0,77 — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	[85]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,16 4,55 1,66 -1,98	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	[89, 91]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0 1,39 — —	— — — —	0 0,75 — —	— — — —	— — — —	[134]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,10 0,34 — —	0,56 0,62 — —	— — — —	— — — —	— — — —	[84]
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,1 0,5 — —	0,3 1,0 — —	— — — —	0,6 0,2 — —	— — — —	[135]

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Мономер $M_1$	Параметр	Стирол	МА	MMA	АН	ВА	Ссылки
	$r_1$ $r_2$ $Q$ $e$	0,04 1,35 — —	— — — —	0,90 1,19 — —	0,07 0,79 — —	— — — —	[136]

\* Обозначения см. табл. 1.

#### 4. Сополимеризация МСМ с $\pi$ -связью переходного металла

По-видимому, сополимеризация  $\pi$ -связанных МСМ с классическими винильными мономерами является наиболее изученным разделом полимерной химии МСМ. Результаты исследования сополимеризации стирол-трикарбонилхрома,  $\eta^5$ -ванилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца,  $\eta^6$ -(2-фенилалкилакрилатов) трикарбонилхрома,  $\eta^4$ -(2,4-гексадиен-1-ил-акрилаттрикарбонилжелеза) со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом, MMA, бутадиеном и другими мономерами подытожены в обзора [1, 84]. Трикарбонил(метилвинилициклопентадиенил)марганец (1,2- и 1,3-изомеры) сополимеризовали [199] со стиролом и 1,4-дивинилбензолом; полученные продукты содержали 27–50 мол. % МСМ.

Проблемам сополимеризации  $\eta^5$ -ванилцикlopентадиенилтрикарбонилметилвольфрама,  $\eta^5$ -ванилцикlopентадиенилдикарбонилнитрозилмolibдия, -хрома и -иридия, а также винилрутеноцина и винилосмоцина посвящены исследования [85, 90]. Сведения о сополимеризационных параметрах и величинах  $Q$ ,  $e$  для рассматриваемых МСМ приведены в табл. 4. Сополимеризация МСМ с  $\pi$ -связью металла характеризуется большими отрицательными значениями  $e$  ( $-1,6 \div -2,1$ ). Это связано с сильным электронодонорным характером цикlopентадиенильного кольца, и, по-видимому, вполне оправданным следует считать вывод авторов работы [85] о том, что природа металла, а также присоединение группы NO в дополнение к двум CO-группам, мало сказываются на реакционной способности мономеров.

Отметим также, что для радикальной сополимеризации стиролтрикарбонилхрома ( $M_1$ ) со стиролом или MMA получено  $r_1 = 0$  [134], т. е. растущая цепь, оканчивающаяся радикалом  $M_1$ , не может присоединять  $M_1$ . Это согласуется с неспособностью стиролтрикарбонилхрома к гомополимеризации.

Особенностью сополимеризации  $\eta^6$ -(2-фенилэтилакрилат) трикарбонилхрома со стиролом, MMA, акриловой кислотой является образование полимеров с широким бимодальным ММР: для высокомолекулярной фракции  $MM > 10^6$ , для низкомолекулярной  $1 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^4$ . Высокомолекулярная фракция представляет собой сильно разветвленный полимер. Это же относится и к сополимерам  $\eta^4$ -(2,4-гексадиен-1-ил-акрилат) трикарбонилжелеза. Сополимеризацией 3-ванилбисфульвалендижелеза со стиролом (соотношение мономеров 1 : 4) получен [88] сополимер, содержащий 28 мол. % МСМ. Его обработка TCNQ в бензole,  $CHCl_3$ , либо в бензонитриле приводила к окислению 88% исходного количества железа (II) и образованию смешанно-валентных солей  $[Fe^{II}-Fe^{III}][TCNQ]_2^+$ , аналогичных солям гомополимера. Однако их проводимость ( $2,5 \cdot 10^{-5}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ ) была ниже, чем у гомополимерных солей ( $6 \div 9 \cdot 10^{-3}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ ).

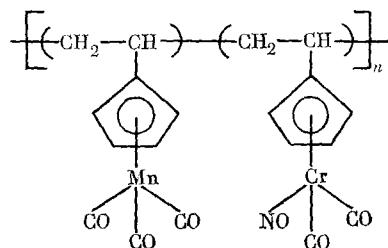
#### 5. Сополимеризация различных МСМ между собой

Исследования сополимеризации различных МСМ с целью получения биметаллических металлокомплексных полимеров крайне ограничены, хотя такие продукты, по-видимому, могли бы представить определенный интерес (например, в металлокомплексном катализе).

Из наиболее существенных достижений в этом направлении отметим сополимеризацию винилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца с винилферроценом (бензол, 343 К, АИБН), при которой  $r_1=0,44$ ,  $r_2=0,49$ ;  $e_1=-2,6$ ,  $e_2=-2,1$ , а полученный полимер имел  $M_n=7700$  и  $M_w=13800$  [137].

В этилацетате легко протекает радикальная сополимеризация  $\eta^5$ - (бензилакрилат) трикарбонилхрома с ферроцинилэтилакрилатом [1].

Полимер со структурой



получен лишь при определенном соотношении мономеров  $\eta^5$ -винилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца и  $\eta^5$ -винилцикlopентадиенилдикарбонилнитрозилхрома [138].

Сообщается [139] о сополимеризации двух мономеров, в состав которых входят наряду с незамещенной метакриловой кислотой метакрилаты железа и цинка. Предполагается, что между атомами Fe и Zn имеет место взаимодействие дальнего порядка, передающееся по полимерной цепи.

Сополимеризация различных МСМ не является единственным методом получения биметаллических полимеров на стадии их синтеза. Для этого могут быть применены также методы поликонденсации (см. ниже), а также полимеризации биметаллических мономеров, относительно которых, как уже отмечалось выше, экспериментальные данные практически отсутствуют. Однако предпринята попытка [140] провести связывание кластеров с традиционными мономерами и их полимеризацию и сополимеризацию. Такой метод считают перспективным, хотя его реализация и осложнена реакциями инициатора с кластером, а также большими различиями в относительной реакционной способности содержащих кластеры и традиционных мономеров.

Таким образом, сополимеризация МСМ с традиционными мономерами позволяет выявить влияние природы металла в МСМ на относительную реакционную способность сополимеризующихся мономеров. Хотя это влияние трудно поддается систематизации из-за специфических факторов даже в МСМ-гомологах, тем не менее его учет во многих случаях позволяет эффективно воздействовать на процесс сополимеризации и на свойства образующихся продуктов (см. гл. VIII).

## V. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ МСМ

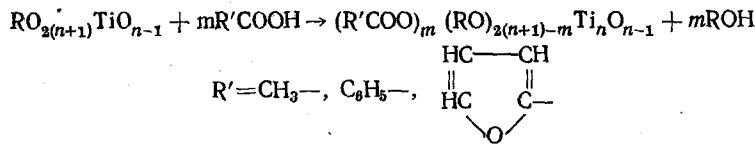
К полимеризации и сополимеризации способны металлсодержащие олигомеры, а также полимеры, включающие кратные связи. Олигомерные МСМ часто образуются уже на стадии синтеза мономеров как основные или побочные продукты.

Исследована возможность гомо- и сополимеризации с виниловыми

мономерами лишь титансодержащих полимеров типа  $\text{---Ti---O---Ti---O---}$ ,  
 $\text{---OR---OR---}$

в которых некоторые из обрамляющих групп являются непредельными. Такие соединения получали путем полимераналогичных превращений, основанных на легкости замещения алcoxигрупп в полиаллоксититан-

оксанах ацильными остатками с кратными связями [7, 49, 141]:



Так, взаимодействие между полибутокситаноксаном и метакриловой, а также фурилакриловой и коричной кислотами приводит к образованию воскообразных или канифолеобразных веществ (в зависимости от количества введенной кислоты). Полибутокситаноксанметакрилат вел себя аналогично низкомолекулярному аналогу — трибутокситанметакрилату, поскольку в присутствии перекиси бензоила полимеризация не происходила даже при длительном нагревании, в то время как при инициировании с помощью АИБН и выдерживании при 423 К в течение 5 ч происходило значительное уменьшение количества двойных связей [49]. Полибутокситаноксанфурилакрилат и полибутокситаноксанциннамат сополимеризуются со стиролом (373 К, 1—2% перекиси бензоила); образуются прозрачные сополимеры красно-коричневого цвета. Они оказались, в отличие от исходного полибутокситаноксана, нерастворимыми в таких растворителях, как ацетон, бензол, толуол, и не реагировали даже с кипящей водой. Для олигомерных продуктов других металлов подобные превращения не описаны. Здесь же отметим олигомерные π-комплексы вольфрама [201], получаемые реакциями обмена.

## VI. ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МСМ

Данных о прививочной полимеризации МСМ очень мало, причем почти все публикации по этому вопросу появились лишь в течение последних десяти лет. Описаны только результаты изучения радикальной прививочной полимеризации МСМ, причем чаще всего использовались методы химического инициирования. Для прививки в основном были использованы МСМ на основе солей акриловой кислоты непереходных металлов, что, очевидно, обусловлено несложностью их синтеза и легкой полимеризуемостью.

Так, для прививки акрилата натрия к полисахариду эффективной оказалась окислительно-восстановительная система  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [142], для прививки акрилата и метакрилата натрия к целлюлозе —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [143]. Интересный метод прививки акрилата и винилсульфоната натрия предложен в работе [144]. Шерстяное волокно выдерживали в водном растворе МСМ, после чего обрабатывали плазмой газового разряда; выход привитого сополимера достигал 2—5%. Этот метод весьма перспективен и, по-видимому, может быть распространен и на другие МСМ. Химический метод инициирования (окислительно-восстановительная система  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ ) применялся [145] и для прививки акрилата кальция к целлюлозе в водном растворе. При использовании 20%-ного раствора процесс происходил с высокой скоростью и заканчивался за 5 минут. Повышение температуры от 292 до 353 К не сказывалось на выходе привитого сополимера, тогда как уменьшение концентрации МСМ до 16% резко снижало его. Очевидно, при использовании 20—30%-ных водных растворов акрилата кальция в прививке участвуют ассоциаты мономера с упорядоченным расположением молекул.

Сообщается о прививке к полиолефинам акрилата цинка [146], а к полипропиленовым и к поливинилхлоридным волокнам — Са- и Ва-солей акриловой и метакриловой кислот [147, 148].

Однако использование химических методов прививки должно приводить к образованию наряду с привитым сополимером значительных количеств гомополимера. Применение высокоэнергетических излучений (изотопа  $^{60}\text{Co}$ , электронного ускорителя, плазмы тлеющего разряда) в качестве инициатора постпрививочной полимеризации имеет в этом отношении значительные преимущества. Попытки прямой пост-радиаци-

бнной (ускоренные электроны) прививки винил- и стирилсульфоната натрия на полиэтиленовую пленку оказались безуспешными [200]. В то же время эти мономеры прививались в случае предварительной гидрофилизации полиэтилена.

Для прививки некоторых титан- и ванадийсодержащих мономеров к порошкообразным полиэтилену, полипропилену, полистиролу, сopolимеру этилена с пропиленом использован метод захваченных радикалов, основанный на контакте прививающего раствора с предварительно облученной в вакууме полимерной подложкой [149, 150]. Были привиты МСМ как акрилового, так и аллилового рядов. В случае прививки  $(C_5H_5)_2Ti(Cl)OCH_2-CH=CH_2$ ,  $(C_4H_9O)_2Ti[NH(CH_2-CH=CH_2)]_2$ ,  $Cl_3Ti(OCH_2-CH=CH_2)$ ,  $(C_3H_7O)_3Ti(OCH_2-CH=CH_2)$  и  $CH_2=CH-CH_2OVOCl_2$  содержание металла в привитом сopolимере не превышало 0,10–0,12%; это не удивительно, если учесть малую склонность аллиловых соединений к полимеризации.

В то же время, при осуществлении радиационной прививочной постполимеризации трибутоксититанакрилата (доза предварительного облучения в вакууме 200 кДж/кг) максимальное содержание металла также не превышало приведенных выше значений [151]. По-видимому, это вызвано стерическими затруднениями реакции роста цепи, связанными большими размерами группировки —  $Ti(OCH_4)_3$ . При исследовании температурной зависимости выхода процесса прививки был выявлен максимум в области 303 К, что можно объяснить наложением двух конкурирующих эффектов: увеличения скорости роста цепи и возрастания скорости гибели полимерных радикалов при повышении температуры.

Весьма перспективным направлением прививочной полимеризации МСМ является прививка комплексно-связанных мономеров.

На прививочную полимеризацию акриламида, ММА, винилацетата, стирола к 1,4-полибутадиену (бензол, 333 К, АИБН) добавки солей  $ZnCl_2$ ,  $ZnI_2$  или  $AlCl_3$  оказывали незначительное влияние [152]. В то же время прививка ММА или стирола к 1,2-полибутадиену значительно ускорялась в присутствии этих солей, которые по влиянию на параметры прививки можно расположить в следующий ряд:  $ZnCl_2 > AlCl_3 > ZnI_2$ . Рассмотренный случай — единственный пример, иллюстрирующий роль стереоструктуры полимера-подложки на характер прививки МСМ.

Показана [153] возможность прививки к каучуку комплекса органической или неорганической никелевой соли с винилпиридином (мольное соотношение от 0,1÷1 до 1:1) в присутствии радикального инициатора.

Все сказанное выше относительно полимеризации комплексно-связанных аллиловых мономеров справедливо и для их прививочной полимеризации. К полиэтилену, полипропилену, полистиролу и полиметилметакрилату в присутствии  $LiCl$ ,  $CaCl_2$  и  $ZnCl_2$  прививали аллиловый спирт, аллиламин, аллилацетат, аллилмеркаптан и др. [154, 155]. С этой целью был использован метод совместного облучения. Скорость прививочной полимеризации аллилового спирта (АС) возрастила в пять раз (мольное отношение  $[AC]:[ZnCl_2]=2:1$ ) [155]. Впервые были получены привитые сopolимеры некоторых других аллиловых мономеров [154]. Кроме того, при достижении той же степени прививки виниловых мономеров значительно снижалась необходимая доза облучения (более чем в четыре раза).

Осуществлена также прививочная полимеризация аллиловых мономеров в присутствии солей некоторых переходных металлов.

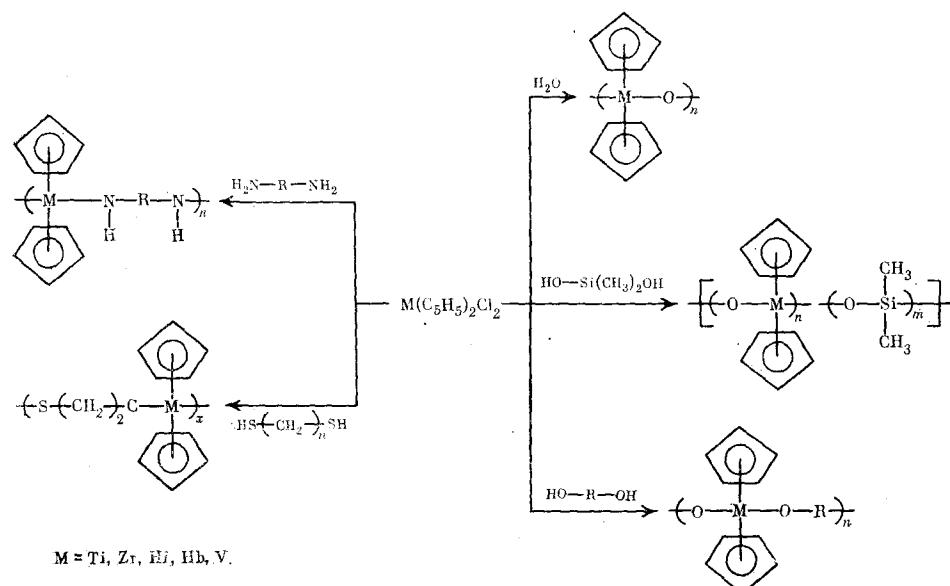
Методом пост-радиационной прививочной полимеризации (предварительное облучение как в вакууме, так и на воздухе) прививали аллиловый спирт, аллиламин и диаллиламин к порошкообразным полиэтилену и полипропилену в присутствии  $CoCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiI_2$ ,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  [156]. В случае прививки комплекса  $CoCl_2(AC)$  (доза предварительного облучения полиэтилена на воздухе составляла 200 кДж/кг, мольное соотношение  $AC:CoCl_2=3:1$ , 343 К, инертная атмосфера) скорость процесса постоянна в значительном временном интервале, на что указывает линейная зависимость содержания кобальта в сopolимере от продолжительности реакции. Рассчитана энергия активации для этого

процесса; она оказалась равной 40 кДж/моль. Вероятно, такой путь может быть использован и для проведения прививочной сополимеризации МСМ с виниловыми или аллиловыми мономерами, а возможно, и гетерометаллических МСМ. По вопросу о прививочной полимеризации  $\pi$ -связанных МСМ данные отсутствуют.

## VII. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛОСДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Достаточно подробно изучена конденсация металлоценовых соединений; сравнительно ранние исследования обобщены в работах [7, 157], более поздние в работах [158—164, 203—205]. Такие превращения в общем виде представлены на схеме 4.

Схема 4

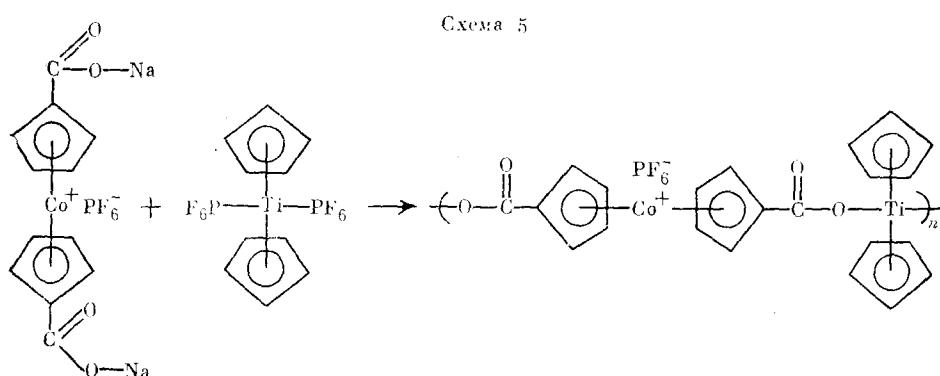


$M = Ti, Zr, Hf, Nb, V$ .

Степень поликонденсации в таких продуктах изменяется в широких пределах — от 2 до 2000 в зависимости от природы реагирующих компонентов. В работе [165] описан удобный метод получения металлоценовых полимеров реакцией с альдегидами.

Известны реакции поликонденсации металлоценов, например, производных кобальтоцина с титаноцином [158] (схема 5)

Схема 5



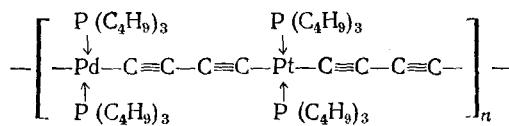
приводящие к образованию полимерной цепи, включающей атомы различных переходных металлов.

Вероятно, многие из рассмотренных реакций окажутся перспективными для получения полимеров на основе не только металлоценовых производных, но и из аллокси-, амино-, амино-, а также карбоксилпро-

изводных переходных металлов. Например, конденсацией тетракис(салцилальдегида)циркония(IV) с 1,2,4,5-тетрааминобензолом или дикарбокси-бис-(5,7-дихлоро-8-хинолято) (трифенилfosфин)вольфрама с хинолин-5,8-диолом получены [166] линейные сопряженные координационные полимеры. Молекулярная масса полимеров достигает 50 000, и они характеризуются тем, что включают восемькоординированные металлы. Получения подобных продуктов можно ожидать в случае Mo, Nb, Re и др.; в этом направлении проводятся интенсивные исследования.

Интересная серия работ [167—174] посвящена поликонденсации ацетиленовых МСМ. В присутствии иодида или хлорида одновалентной меди такие МСМ способны образовывать полимеры с хлорпроизводными Ni, Pd, Pt, а некоторые из них могут вступать в сополиконденсацию с диэтилбензолом. При этом были синтезированы самые различные полиновые полимеры, содержащие в главной цепи атомы Ni, Pd или Pt (схема 6).

Полиновые полимеры растворимы в различных органических растворителях, несмотря на то, что они обладают в растворе жесткой стержневообразной структурой. Таким же путем получены полимеры, содержащие в главной цепи различные металлы [170], например, Pd и Pt:



Эти полимеры имели ММ от 8000 до 120 000, при определенных условиях они деполимеризовались с образованием полиядерных комплексов со связью Pt—C. Характерно, что во всех случаях образующиеся продукты могут рассматриваться как чередующиеся сополимеры. Особенности поликонденсации ацетиленовых производных ферроценового типа обобщены недавно в обзоре [175].

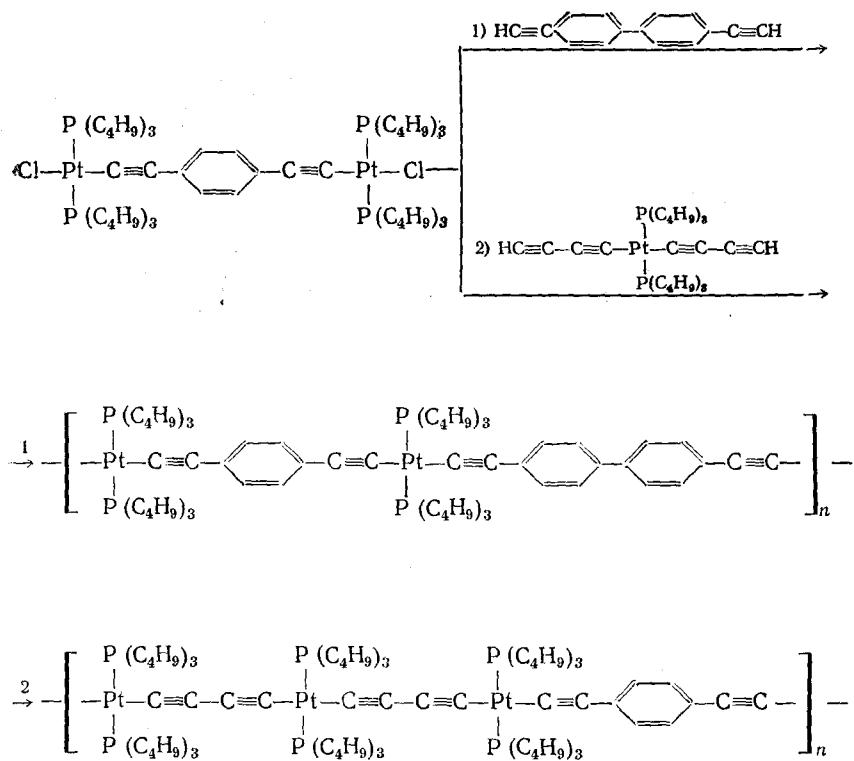
### VIII. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Металлсодержащие полимеры находят самые различные, подчас довольно неожиданные области применения; эти сведения приведены, главным образом, в патентной литературе. При этом можно отметить два основных направления: применение, связанное с улучшением каких-либо свойств полимеров и композиций на их основе, и использование, основанное на появлении новых свойств, обусловленных наличием металла в главной или боковой полимерной цепи.

Так, введение в ПММА звеньев метакрилатов Li, Na или K значительно увеличивает термостабильность полимера, причем тем больше, чем короче блоки ПММА [176]. В этом случае протекают реакции внутримолекулярной циклизации соседних боковых групп с образованием ангидридных циклов и выделением метилата соответствующего металла. Введение металлилсульфоната натрия в полиакрилонитрил заметно сказывается на температуре стеклования ( $T_g$ ) сopolимера [177]: наблюдалась экстремальная зависимость с максимумом при содержании МСМ в сopolимере, равном 8 масс.%. По-видимому, повышение  $T_g$  связано с увеличением жесткости цепи за счет включения в цепь более объемистых полярных группировок. При высоких содержаниях МСМ происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия нитрильных групп за счет разрыхления структуры.

Добавки полиакрилата натрия или цинка в состав некоторых композиций [178] значительно повышают их теплостойкость и сопротивление коронному разряду; сopolимеры акрилатов натрия или калия с ненасыщенными полиэфирами обладают высокой ударной прочностью, устойчивостью размеров и огнестойкостью [179]. Тройной сopolимер состава стирол — метакриловая кислота — метакрилат натрия характеризуется повышенной температурой текучести, что связывают [180] с возрастанием степени нейтрализации карбоксильных групп. Титансодержащие

Схема 6



полимеры проявляют свойства, известные как «аномальное волокнообразование» [90]: их масса и исходные размеры мало изменяются в условиях термообработки.

Все полимеры на основе МСМ, включающих переходные металлы, как правило, стабильны до 473—523 К. Даже небольшое их содержание в сополимерах с традиционными мономерами, например, акрилата либо метакрилата циркония с алкилакрилатами [53], приводит к получению сшитого полимера с повышенной термопластичностью, устойчивостью к органическим растворителям. Эти свойства используются, особенно в случае титансодержащих полимеров, для получения различных покрытий, часто с эмалеподобными поверхностями. Отметим также применения металлсодержащих полимеров, получаемых полимеризацией или со-полимеризацией МСМ, в качестве основных составных частей для получения пенопластов [181], гидрофильтров отделочных препаратов для малосминаемых хлопчатобумажных тканей [182], материалов с хорошим скольжением [183]. Акрилаты и метакрилаты щелочно-земельных металлов и меди используются как основные компоненты при изготовлении структурообразователей почв и грунтов, применяемых для их закрепления [184—186], а также водоизолирующих агентов при нефтедобыче [187], флокулянтов и коагулянтов [188, 189].

Одним из наиболее перспективных направлений использования металлсодержащих полимеров является применение их в качестве металлокомплексных катализаторов многочисленных процессов. Так, полимеры, полученные полимеризацией комплексно-связанных стирилфосфинов с солями Co, Ni и Pd являются катализаторами реакций гидроформилирования [129], а ферроценсодержащие полимеры катализируют процессы дегидрогенизации и дегидратации [175].

Привитые металлсодержащие полимеры, как и следовало ожидать, оказались еще более эффективными катализаторами, например, привитые комплексы солей никеля с винилпиридином на каучуке катализируют процесс димеризации этилена [153]; титан- и ванадийсодержащие мо-

номеры, привитые на порошкообразные полиолефины, катализируют полимеризацию и сополимеризацию этилена [150]. Комплекс  $PdCl_2$  с 4-ВП, привитой на поверхность полиэтилена, оказался эффективным катализатором стереоспецифической полимеризации ацетиленовых мономеров [190, 191], а также восстановительного N-алкилирования карбонильными соединениями нитробензола и продуктов его восстановления [192]. Данные о возможностях использования процессов полимеризации, сополимеризации и прививочной полимеризации МСМ для получения нанесенных катализаторов различных процессов суммированы в работах [193, 194]. Появились сведения [199] о фиксации молекулярного азота марганецсодержащими металлополимерами. Металлсодержащие полимеры на основе Pb и W-ценовых мономеров использованы в качестве покрытий для мишеней индуцированного лазером термоядерного синтеза [202].

Ряд металлсодержащих полимеров обладает бактерицидными свойствами. Содержащие платину полимеры конденсационного типа были использованы для лечения опухолей [195], при этом в процессе биохимического гидролиза платиновый комплекс медленно отщепляется, что приводит к пролонгированному действию такого лекарства. Полимеры  $\eta^6$ -винилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца и его сополимеры применяются как ингибиторы роста грибков [137]. Германийсодержащие полимеры используются для лечения фиброза легких [196].

Потенциальные возможности применения металлсодержащих полимеров в этом направлении еще окончательно не изучены. Заслуживает внимания рассмотрение металлсодержащих полимеров в аспекте приятия специфических эксплуатационных свойств образующимся композициям. Речь идет о применении полимеров акрилатов и метакрилатов металлов I—IV групп, а также их сополимеров с винильными мономерами в качестве термостабилизаторов для хлорсодержащих смол, например, поливинилхлорида [206—208].

Особый интерес представляет метод стабилизации таких полимеров на стадии их синтеза, например, путем сополимеризации оловосодержащих мономеров с хлористым винилом [19]. В этом случае стабилизирующие центры в сополимере распределены в порядке, определяемом параметрами сополимеризации, и не удаляются из полимера в процессе эксплуатации (конституционно-стабилизированные полимеры). Подобным методом осуществлено [209] стойкое и равномерное конституционное окрашивание полиолефинов, основанное на использовании в качестве сокатализатора продукта взаимодействия  $Ti(IV)$ ,  $V(III)$ ,  $V(V)$  с диазо-ацетиленовыми спиртами, содержащими кратную связь и хромофорную группировку.

В то же время в результате термической и фотохимической деструкции металлсодержащего полимера могут образовываться металлы или их окислы, что, в свою очередь, приводит к получению систем с новыми свойствами. Так, УФ-облучение пленок сополимера  $\eta^6$ -(2-фенилэтилакрилат) трикарбонилхрома со стиролом сопровождалось отщеплением группы CO и образованием  $Cr_2O_3$ , заключенного в الشтые пленки [135]. Это же относится к полимерам, полученным полимеризацией мономеров, содержащих железо [210]. Для некоторых полимеров полное разложение до окиси происходит лишь при температуре выше 1000 К.

Среди других областей использования металлсодержащих полимеров можно назвать получение светочувствительных сред для фотокопирующих устройств, kleев, замедлителей горения, пламегасителей, электропроводящих материалов [88] и полупроводников, ионнообменников. Продукты полимеризации и поликонденсации МСМ находят применение в качестве фотосенсибилизаторов и материалов для термо- и радиационной защиты. Разработаны и исследованы фотополимеризационные системы для быстрого сухого процесса получения изображения, в качестве основного компонента которых использован акрилат бария [211, 212]. Для получения фоторезисторов с высокой чувствительностью и, хорошей разрешающей способностью, устойчивых к действию повышен-

ных температур и агрессивных сред, проводят радикальную сополимеризацию ММА с метакрилатами Pd, Ca, Ba и Sr [213].

По-видимому, применение металлсодержащих полимеров не ограничивается этими областями. Можно ожидать их значительного расширения, так как синтетические возможности в этой быстро развивающейся области полимерной химии выявлены еще не полностью и далеко не реализованы.

Вместе с тем в этом направлении имеется целый ряд проблем, решение которых дало бы возможность выявить общие закономерности. Наиболее существенны из них, на наш взгляд, следующие: поиски методов стабилизации МСМ (особенно металлоорганических), синтез би- и полиметаллических МСМ; нахождение методов эффективной активации кратных связей МСМ, новых методов инициирования полимеризационных процессов, детальный анализ влияния природы металла на элементарные стадии, составляющие полимеризационный процесс; вопросы стереорегулирования, надмолекулярной организации металлсодержащих полимеров; особенности чередующейся сополимеризации МСМ между собой и с традиционными мономерами; изучение структуры цепей металлополимеров, изменений, претерпеваемых металлами при включении их в полимерную матрицу, а также кооперативных взаимодействий между атомами металлов; вопросы катализа, выявление специфики цепочечной структуры металлокомплексов и ее проявления в катализитических процессах; изучение реакционной способности кратных связей МСМ в других превращениях, протекающих с участием этих связей. В этом направлении изучено [214, 215] лишь гидрирование комплексно-связанных мономеров, скорость которого, как и в случае полимеризации, выше, чем в отсутствие комплексообразователя.

Хотя проведенный анализ результатов изучения процессов полимеризации и сополимеризации МСМ свидетельствует о наличии значительного прогресса в понимании многих сторон этой проблемы, а также об интенсивности исследований в этой области; однако для выяснения до статочно общих закономерностей этих процессов требуются согласованные исследования химиков, специализирующихся в области металлорганического синтеза и в области полимерной химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pittman C. U., Jr. In: *Organometallic Reactions*, v. 6/Ed. by Becker E. I., Tsutsui M., New York, 1977, p. 1.
2. Arimoto F. S., Haven A. C., Jr. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6295.
3. Матвеева Н. Г. Координационные полимеры. В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 1100.
4. *Organometallic Polymers*/Ed. Carraher C. E., Sheats J. E., Pittman C. U., Jr. New York — London: Acad. Press, 1978. (см. перевод под ред. В. В. Коршака: Металлоорганические полимеры/Под ред. Карраера Ч., Шитса Дж., Питтмена Ч., М.: Мир, 1981).
5. Carraher C. E., Sheats J. E., Pittman C. U., Jr. J. Macromol. Sci., A, 1981, v. 16, p. 1.
6. Несмеянов А. Н. Элементоорганическая химия. М.: Наука, 1970.
7. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1966.
8. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980.
9. Кабанов В. А., Топчиев Г. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
10. Кочкин Д. А., Азербаев И. Н. Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1968.
11. Фишер Э., Вернер Г. π-комpleксы металлов. М.: Мир, 1968.
12. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. М.: Мир, 1968.
13. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
14. Rausch M. D., Hart W. P., Macomber D. W. J. Macromol. Sci., A, 1981, v. 16, p. 243.
15. Francis C. G., Ozin G. A. Ibid., 1981, v. 16, p. 167.
16. Slocum D. W., Conway B., Hodgman M., Kuchel K., Moronski M., Noble R., Webber K., Duraj S., Siegel A., Owen D. A. Ibid., 1981, v. 16, p. 357.
17. Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 596.
18. Коршак В. В., Сосин С. Л. В кн.: Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981, с. 34.

19. Рзаев Э. М. В кн.: Вопросы развития нефтехимии и химии присадок в Азербайджане. Баку: Элм, 1980, с. 67.
20. Николаев А. Ф., Бондаренко С. Г. Высокомолек. соед. 1965, т. 7А, с. 1822.
21. Николаев А. Ф., Бондаренко С. Г. Там же, 1970, т. 12А, с. 883.
22. Бондаренко С. Г., Николаев А. Ф., Каазику Х. О. Там же, 1979, т. 21Б, с. 323.
23. Куренков В. Ф., Тихонова Г. П., Калашникова В. И., Мягченков В. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 303.
24. Kurenkov V. F., Vagapova A. K., Myagchenkov V. A. Europ. Polym J., 1982, v. 18, p. 763.
25. Saviotti P. P., Gilson D. F. R. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1841.
26. Saviotti P. P., Gilson D. F. R. Ibid., 1976, v. 80, p. 1057.
27. Morawetz H., Rubin I. D. J. Polym. Sci., 1962, v. 57, p. 669.
28. Baysal B. M., Erten H. M., Ramelov U. S. J. Polymer Sci., A-1, 1971, v. 9, p. 581.
29. O'Donnell J. H., Sothman R. D. J. Macromol. Sci., A, 1972, v. 6, p. 745.
30. O'Donnell J. H., Pomery P. J., Sothman R. D. Makromol. Chem. 1980, B, 181, S. 409.
31. Charlesby P. P. J. Polymer Sci., C, 1969, pt. 8, p. 4493.
32. Watine F. B., Pierre L. E. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1972, № 42, p. 123.
33. Watine F. B., Pierre L. E. Ibid., 1973, v. 42, p. 135.
34. Costaschuk F. M., Gilson D. F. R., Pierre L. E. Macromolecules, 1970, v. 3, p. 393.
35. Bowden M. J., O'Donnell J. H., Sothman R. D. Makromol. Chem., 1969, B, 122, S. 186.
36. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Славницкая Н. Н., Хватова Н. Л., Кашаева В. Н. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1414.
37. Steinbach M., Wegner C. Makromol. Chem., 1977, B, 178, S. 1671.
38. Лунева Л. К. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений/Под ред. Коршака В. В. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 7, с. 76.
39. Deb P. C., Samui A. B. Angew. Makromol. Chem., 1982, B, 103, S. 77.
40. Samui A. B., Deb P. C. Ibid., 1983, B, 112, S. 15.
41. Deb P. C., Samui A. B. Angew. Makromol. Chem., 1979, B, 80, S. 137.
42. Ayrey G., Humphrey M. J., Poller R. C. Europ. Polym. J., 1982, v. 18, p. 693.
43. Yamada B., Yoneno H., Otsu T. J. Polymer Sci., A-1, 1970, v. 8, p. 2021.
44. Семчиков Ю. Д., Щербаков В. И., Хватова Н. П., Столярова Н. Е., Разуваев Г. А. Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 81.
45. Haslam J. H. Пат. США 2708205 (1952); С. А., 1956, v. 50, 4211.
46. Коршак В. В., Сладков А. М., Лунева Л. К., Гиршович А. С. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 1284.
47. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Берлин А. М., Гиршович А. С., Шаталов О. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 2146.
48. Ralea R., Ungureanu C., Maxim I. Rev. Roumaine Chim., 1967, v. 12, p. 523.
49. Алексеева И. А., Абрамова О. И., Суворов А. Л. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 31.
50. Алексеева И. А., Абрамова О. И., Суворов А. Л. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 856.
51. Herman D. F. Пат. США 2940957 (1960); РЖХим., 1962, 14П181.
52. Hopkins R. R. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 2258.
53. Heher H. T., Conn W. R., Krocker E. H. Пат. США 2502411 (1947); С. А., 1950, v. 44, 6094.
54. Sarma P. R., Tripathi K. C., Gupta H. M. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 2609.
55. Osada Y. Macromol. Chem., 1976, B, 177, S. 1259; Ibid., 1975, B, 176, S. 1893.
56. Fujita N., Sonogashira K. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 2845.
57. Каргин В. А., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 124.
58. Кабанов В. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 217.
59. Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1305.
60. Tazuke S., Tsuji K., Yonegawa T., Okamura S. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2957.
61. Bamford C. H., Brumby S., Wayne R. P. Nature, 1966, v. 209, p. 292.
62. Agnew N. H., Brown M. E. J. Polymer Sci., A-1, 1971, v. 9, p. 2561.
63. Tazuke S., Shimada K., Okamura S. Ibid., 1969, v. 7, p. 879.
64. Tazuke S., Okamura S. Ibid., 1967, v. 5, p. 1083.
65. Biedermann H. G., Graf W. Chem. Z., 1975, B, 99, S. 460.
66. Clear J. M., Kelly J. M., O'Connell C. M., Vos J. G. J. Chem. Res. Synop., 1981, № 9, p. 260; J. Chem. Res. Microfiche, 1981, p. 3039.
67. Скушинкова А. И., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. 24Б, с. 11.
68. Скворцова Г. Г., Домнинна Е. С., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1593.
69. Фролов Ю. Л., Манцивода В. Б., Модонов В. Б., Еловский С. Н., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г. Теор. эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 238.
70. Ивлев Ю. Н., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г., Шостаковский М. Ф. Авт. свид. СССР 271014 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 17, с. 78.
71. Рзаев З. М., Медякова Л. В., Мамедова С. Г. Высокомолек. соед. 1983, т. 25Б, с. 111.
72. Moustafa A. B., Badran A. S. Angew. Makromol. Chem., 1982, B, 103, S. 153.
73. Ragg P. L. Пат. ФРГ 1937225 (1968); С. А., 1970, v. 72, 79628.
74. Schildknecht C. E. Allyl Compounds and their Polymers. New York: Wiley Intersc., 1973, p. 201.
75. Клонильева В. Ф., Мастерова М. Н., Гарина Е. С., Зубов В. П., Кабанов В. А., Полак Л. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1830.

76. Кулкова В. Ф., Савинова И. В., Зубов В. П., Кабанов В. А., Полак Л. С., Каргин В. А. Там же, 1967, т. 9А, с. 299.
77. Каргин В. А., Полак Л. С., Зубов В. П., Кулкова В. Ф., Кабанова В. А. Авт. свид. СССР 225444 (1967); Бюл. изобр., 1970, № 15, с. 191.
78. Ганзюк Л. И., Степанова Л. С., Чернышова Л. С. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 101.
79. Наметкин Н. С., Перченко В. Н., Сытов Г. А., Мирскова И. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 98.
80. Сытов Г. А., Крапивин А. М., Перченко В. Н., Наметкин Н. С., Шарафутдинов М. С. Там же, 1977, т. 237, с. 114.
81. Перченко В. Н., Сытов Г. А., Лебедина Л. Е., Ишмуханбетова Н. К., Крапивин А. М., Наметкин Н. С. Там же, 1981, т. 261, с. 114.
82. Бочкин А. М., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Иванченко П. А., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С. Тезисы докл. XV Всесоюзн. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. I, с. 126.
83. Ениколопян Н. С., Бочкин А. М., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Иванченко П. А., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 95.
84. Питтмен Ч. В кн.: Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981, с. 9.
85. Pittman C. U., Jr., Jayaraman T. V., Priester R. D., Jr., Rausch M. D., Macomber D. W., Hart W. P. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 73.
86. Pittman C. U., Jr., Voges R. L., Elder J. Macromolecules, 1971, v. 4, p. 302.
87. Pittman C. U., Jr., Ayers O. E., McManus S. P. J. Macromol. Sci., A, 1973, v. 7, p. 1563.
88. Pittman C. U. Jr., Surynarayanan B. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7916.
89. Macomber D. W., Rausch M. D., Jayaraman T. V., Priester R. D. Jr., Pittman C. U. Jr. J. Organometal. Chem., 1981, v. 209, p. 353.
90. Pittman C. U. Jr., Jayaraman T. V., Priester R. D., Jr., Spencer S., Rausch M. D., Macomber D. W. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 237.
91. Pittman C. U. Jr., Priester R. D. Jr., Jayaraman T. V. J. Polymer. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, № 12, p. 3351.
92. Hamoudi A., McNeill J. C. Europ. Polym. J., 1978, v. 14, p. 177.
93. Neidlinger H. H., McCormick C. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 901.
94. Renak A., Foldes-Bereznich T., Czajlik I., Tüdös F. Europ. Polym. J., 1982, v. 18, p. 435.
95. Neppel A., Butler I. S., Eisenberg A. J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 2145.
96. Rouse G. B., Risen W. M., Tsatsas A. T., Eisenberg A. Ibid., 1979, v. 17, p. 81.
97. Wojnarowski T. Polimery, 1967, v. 12, p. 509.
98. Plochocka K., Wojnarowski T. Europ. Polym. J., 1972, v. 8, p. 921.
99. Suchocka-Galas K., Gronowski A., Wojtczak Z. Polimery, 1980, v. 25, p. 444.
100. Czaja K., Nawakowska M. Ibid., 1976, v. 21, p. 249.
101. Czaja K., Nawakowska M. Ibid., 1978, v. 23, p. 394.
102. Abe H., Imai K., Matsumoto M. J. Polymer Sci., B, 1966, v. 4, p. 589.
103. Matsuda H., Miyashi N. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 1941.
104. Zurakowska-Orszagh J., Mirowski K., Chaewski A. J. Polymer Sci., Polym. Chem., Ed., 1982, v. 20, p. 1775.
105. Заботин К. П., Малышева Л. В. Труды по химии и хим. технологии. Горький, 1973, вып. 1 (32), с. 45; с. 49.
106. Messiha N. N., Ghanem N. A., Ikladious N. E., Shaaban A. F. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 1047.
107. Messiha N. N. Polymer, 1981, v. 22, p. 807.
108. Ghanem N. A., Messiha N. N., Ikladious N. E., Shaaban A. F. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 97.
109. Garg B. K., Corredor J., Subramanian R. V. J. Macromol. Sci., A, 1977, v. 11, p. 1567.
110. Ghanem N. A., Messiha N. N., Ikladious N. E., Shhaaban A. F. Europ. J. Polym. J., 1979, v. 15, p. 823.
111. Ghanem N. A., Messiha N. N., Ikladious N. E., Shaaban A. F. Ibid., 1980, v. 16, p. 339.
112. Minoura Y., Suzuki Y., Sakanaka Y., Doi H. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 2757.
113. Новодержкина И. С., Кочкин Д. А., Зубов П. И., Кузнецова Г. И. Пластмассы, 1969, № 3, с. 13.
114. Рзаев З. М., Брыксина Л. В. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, № 8, с. 1691.
115. Rothrock H. S. Пат. США 2258718 (1939); С. А., 1942, v. 36, 595.
116. Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Джардималиева Г. И., Савостьянов В. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
117. Matsuda H., Dohi H. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 2289.
118. Джардималиева Г. И., Шупик А. Н., Помогайло А. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
119. Kamogawa H. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, 2317.
120. Kamogawa H. J. Polymer Sci., B, 1972, v. 10, p. 711.
121. Osada Y., Ishida K. Makromol. Chem., 1976, B. 177, S. 2209.
122. Tanabe T., Koima H., Hirai H. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 3293.
123. Nagai K., Machida S. Ibid., 1981, v. 19, p. 571.
124. Masuda S. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1982, p. 500.
125. Mast C. J., Cabaness W. R. J. Polymer Sci., Polym. Letters Ed., 1973, v. 11, p. 161.

126. Kato M., Nishide H., Tsuchida E., Sasaki T. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 1981, v. 19, p. 1803.
127. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1393.
128. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 589.
129. Рэгг П. Л. Пат. СССР 445203; Бюл. изобр., 1974, № 36, с. 146.
130. Помогайло А. Д., Матковский П. Е., Коновалов В. П., Бейхольд Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 1364.
131. Матковский П. Е., Леонов И. Д., Бейхольд Г. А., Помогайло А. Д., Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 930; 1970, с. 1311.
132. Помогайло А. Д., Байшиганов Е., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 220.
133. Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Хайкин С. Я., Смольянова О. В. В сб.: Полиолефины. Л.: Пластполимер, 1980, с. 71.
134. Pittman C. U., Jr., Grube P. L., Ayers O. E., McManus S. P., Rausch M. D., Moser G. A. J. Polymer Sci., A-1, 1972, v. 10, p. 379.
135. Pittman C. U., Jr., Marlin G. V. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2753.
136. Pittman C. U., Jr., Ayers O. E., McManus S. P. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 737.
137. Pittman C. U. (Jr.), Barlin G. V., Rounsefell T. D. Ibid., 1973, v. 6, p. 1.
138. Питтмен Ч., Раунсфелл Т., Шигтс Дж., Эдвардс Б., Раунд М., Минц Э. В кн.: Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981, с. 76.
139. Tripathi K. S., Sarma P. R., Gupta H. M. J. Polymer Sci., Polym. Letters Ed., 1978, v. 16, p. 629.
140. Gates B. C., Lieto I. Chem. Technol., 1980, v. 10, p. 248.
141. Суворов А. Л., Спасский С. С. Докл. АН СССР, 1959, т. 127, с. 805.
142. Charch J. A. J. Polymer Sci., A-1, 1967, v. 5, p. 3138.
143. Drgaović-Bozović V. Tehnika, 1975, v. 30, № 3, Hem. Ind., v. 24, № 3, p. 649; РЖХим., 1975, 23C335.
144. Pavlath A., Lee K. S. J. Macromol. Sci., A, 1976, v. 10, p. 619.
145. Пененжик М. А., Вирник А. Д., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 245.
146. Aslan V., Muteanu D., Nica C. Пат. Румынии 58137 (1971) РЖХим., 1976, 13C423.
147. Zurakowska-Orszagh J., Olejniczak H. Polimery, 1969, v. 14, p. 440.
148. Sakurada J., Okada T., Kaji K. JAERI, 1976, № 6702, р. 55; РЖХим., 1978, 6C148.
149. Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Помогайло А. Д., Загорец П. А. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии, М., ИНЭОС АН СССР, 1979, с. 305.
150. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
151. Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Нашибуллин Ф. Я., Дьячковский Ф. С. Авт. свид. СССР 553907 (1974); Бюл. изобр., 1981, № 34, с. 315.
152. Kuramochi T. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1982, p. 670.
153. Крейцберг Г. Н., Цайлингольд В. Л., Смирнова Н. И., Петрушанская Н. В., Фельдблум В. Ш., Копылов Е. П., Степанов Г. А., Уставщикова О. Б., Кабанов В. А., Сметаник В. И., Прудников А. И., Плужнов С. К. Авт. свид. СССР 827151—827153 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 17, с. 32.
154. Платэ Н. А., Вадуев Л. И., Мастерова М. Н., Истомин А. П. Авт. свид. СССР 608813 (1977); Бюл. изобр., 1978, № 20, с. 73.
155. Курбанов Ш. А., Хакимджанов Б. Ш., Мусаев У. Н., Тиллаев Р. С. Сб. научных трудов Таш. ГУ, 1975, № 498, с. 26.
156. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Пономарева А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
157. Neuse E. W., Rosenberg H. J. Macromol. Sci., C, 1970, v. 4, p. 1.
158. Carraher C. E., Jr. Europ. Polym. J., 1972, v. 8, p. 215.
159. Carraher C. E., Jr., Sheets J. E. Makromol. Chem., 1973, B, 166, S. 23.
160. Carraher C. E., Jr., Reimer J. T. Polymer, 1972, v. 13, № 4, p. 153.
161. Carraher C. E., Jr., Wang L.-S. Angew. Makromol. Chem., 1972, B, 25, S. 121.
162. Carraher C. E. Jr., Nordin R. J. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1972, v. 10, p. 521.
163. Carraher C. E. Jr., Yambaya L. M. Angew. Makromol. Chem., 1976, B, 52, S. 111.
164. Carraher C. E. Jr. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, v. 17, p. 175.
165. Neuse E. W. J. Organometal. Chem., 1966, v. 6, p. 92.
166. Archer R. D., Batschelet W. H., Illingsworth M. L. J. Macromol. Sci. A, 1981, v. 16, p. 261.
167. Sonogashira K., Takahashi S., Hagiwara N. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 879.
168. Takahashi S., Kariya N., Yataki T., Sonogashira K., Hagiwara N. Ibid., 1978, v. 11, p. 1063.
169. Takahashi S., Murata E., Kariya M., Sonogashira K., Hagiwara M. Ibid., 1979, v. 12, p. 1016.
170. Sonogashira K., Kataoka S., Takahashi S., Hagiwara N. J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 319.
171. Takahashi S., Murata E., Sonogashira K., Hagiwara N. J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 661.
172. Takahashi S., Ohyama Y., Murata E., Sonogashira K., Hagiwara N. Ibid., 1980, v. 18, p. 349.

173. Sonogashira K., Ogha K., Takahashi S., Hagiwara N. J. Organometal. Chem., 1980, v. 188, p. 237.
174. Hagiwara N., Sonogashira K., Takahashi S. Adv. Polym. Sci., v. 41, p. 149.
175. Simionescu C., Lixandru T., Tătaru L., Mosilă I., Vătă M. J. Organometal. Chem., 1982, v. 238, p. 363.
176. Hatoudi A., McNeill I. C. Европ. Polym. J., 1978, v. 14, p. 951.
177. Романко О. И., Захарова Н. Н., Андреева И. Н., Волков Л. А., Калашник А. Т., Зверев М. П. Хим. волокна, 1982, № 3, с. 17.
178. Хасэбэ М., Кухара Т., Фукуда Т. Яп. пат. 9371 (1968); РЖХим., 1969, 15C484.
179. Харумото Ц., Ники М. Яп. пат. 48-6190 (1973); РЖХим., 1974, 1C354.
180. Антонова Л. Ф., Ионова И. А., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р. Деп. ВИНИТИ № 3026-75; РЖХим., 1976, 1C215.
181. Митани К., Коюма М. Яп. заявка 52-104570 (1977); РЖХим., 1978, 15T296.
182. Rowland S. P., Wade C. P., Cirino V. O. Text. Res. J., 1977, v. 47, p. 692.
183. Foster G. N. Англ. пат. 1324109 (1973); РЖХим., 1974, 6C484.
184. Miura C., Iwada K., Sudzuki C. Яп. пат. 49-8048 (1964); РЖХим., 1974, 21C1410.
185. Зурабишвили Ц. И., Огнева Н. Е., Коршак В. В. Авт. свид. СССР 443869 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 35, с. 55.
186. Phillips K. G. Пат. США 4173556 (1979); РЖХим., 1980, 8C311.
187. Шварева Г. Н., Милова Е. И., Макаров Ю. А., Шмаков Г. Б., Трофимов Н. Н., Пеньков Е. И., Варламов В. И., Сидоров И. А., Усачев П. М., Сазонова В. М. Авт. свид. СССР 682531 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 32, с. 91.
188. Chatot W. M., Burke J. T. Пат. США 3479282 (1969); РЖХим., 1970, 13C232.
189. Kulicke W.-M., Kniewske R., Hörl H.-H. Angew. Makromol. Chem., 1980, B. 87, S. 195.
190. Карклинь Л. Н., Клюев М. В., Помогайло А. Д. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 408.
191. Помогайло А. Д., Кияшкина Ж. С., Клюев М. В., Дьячковский Ф. С. Авт. свид. СССР 804646 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 6, с. 128.
192. Клюев М. В., Помогайло А. Д., Хидекель М. Л. В сб.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980, ч. 1, с. 131.
193. Помогайло А. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
194. Савостьянов В. С., Помогайло А. Д. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы, Черноголовка: ИХФ АН СССР 1983, сб. 8, серия II, с. 46.
195. Carraher C. E., Jr. 179-th ACS Nat. Meet. Houston. 1980, Abstr. Pap., Washington; РЖХим., 1982, 1C456.
196. Ishikawa A., Ishida Y., Ikegami S., Satoh H., Sato R., Tomisawa S., Toyoshima S. Пат. США, 4321273 (1978); РЖХим., 1982, 24C417.
197. Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. 1983, т. 25Б, с. 287.
198. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Там же, 1980, т. 22А, с. 668.
199. Kurimata Y., Ohta F., Gohda J. Makromol. Chem., 1982, B. 183, S. 2889.
200. Shkolnik S., Behar D. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, p. 2189.
201. Калинина Е. В., Козырева Н. М., Валецкий П. М., Коршак В. В. Пластмассы, 1983, № 2, с. 17.
202. Sheats J. E., Tsarouhas L., Kool L. B., Nolen R. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 79.
203. Carraher C. E. Jr. J. Macromol. Sci., 1982, v. A12, p. 1293.
204. Carraher C. E. Jr., Gasper A. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 75.
205. Carraher C. E. Jr., Manek T., Giron D. J., Cerutis D. R., Trombley M. Ibid., 1982, v. 23, № 2, p. 77.
206. Kuwashara K., Sonoda S., Ishii M. Пат. США 3705137 (1969); РЖХим., 1973, 21C290.
207. Anderson D. F., Yu A. J. Пат. США 4178423 (1979); РЖХим., 1980, 10C339.
208. Акиба И., Сэкитити Т., Курита А. Яп. заявка 53-115766 (1978); РЖХим., 1979, 18T87.
209. Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С. Авт. свид. СССР 570618 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 32, с. 71.
210. Gentzkow W., Widermann R. Angew. Makromol. Chem., 1977, B. 62, S. 33.
211. Margerum J. D., Miller L. J., Rust J. B. Photogr. Sci. Eng., 1968, v. 12, № 4, p. 177.
212. Rust J. B. Пат. США 3607272 (1971); РЖХим., 1972, 13H558.
213. Webb D. J., Hatzakis M. J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, p. 1008.
214. Помогайло А. Д., Сокольский Д. В., Ягудеев Т. А., Шункаров У. Ш., Сарбаев Т. Г. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1381.
215. Помогайло А. Д., Сокольский Д. В., Ягудеев Т. А., Леонов И. Д., Шункаров У. Ш., Сарбаев Т. Г. Химия гетероцикл. соед., 1971, с. 565.

Отделение института химической физики  
АН СССР, Черноголовка