

Поликетоны — чередующиеся сополимеры монооксида углерода

Г.П.Белов, Е.В.Новикова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–5420

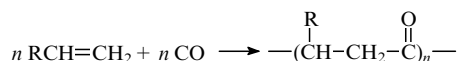
Рассмотрены особенности каталитического синтеза чередующихся сополимеров монооксида углерода с различными олефинами, диенами, стиролом и его производными. Продемонстрировано разнообразие каталитических систем, используемых при сополимеризации монооксида углерода, и проанализировано их влияние на структуру и молекулярную массу образующихся сополимеров. Впервые систематизированы и обобщены данные по структуре, физико-химическим и механическим свойствам поликетонов — нового поколения функциональных сополимеров. Библиография — 296 ссылок.

Оглавление

I. Введение	292
II. Соплимеры монооксида углерода с олефинами	292
III. Механизм чередующейся сополимеризации монооксида углерода	304
IV. Структура и свойства поликетонов	306
V. Модификация поликетонов	314
VI. Области применения	315

I. Введение

Чередующиеся сополимеры монооксида углерода с ациклическими и циклическими олефинами, диенами, стиролом и его производными — новое поколение функциональных низко- и высокомолекулярных соединений.



Систематические сведения о синтезе, структуре и свойствах этих необычных сополимеров стали появляться в литературе с середины 1980-х годов. Некоторые из них (например, сополимеры олефинов и монооксида углерода) уже нашли практическое применение.

О большом интересе исследователей к проблеме чередующейся сополимеризации монооксида углерода с различными мономерами свидетельствует ежегодное увеличение числа публикаций на эту тему. При этом около 60% статей посвящено синтезу чередующихся сополимеров монооксида углерода с олефинами, диенами, стиролом и его производными. К настоящему времени только Европейским патентным ведомством выдано более 300 патентов на

каталитические системы и способы получения чередующихся сополимеров монооксида углерода с олефиновыми и диеновыми мономерами и композиций этих сополимеров с другими полимерами. Соплимеризации монооксида углерода с олефинами посвящен ряд обзоров.^{1–8}

Доступность и низкая стоимость монооксида углерода являются важными факторами при получении сополимеров на его основе.⁹ Возможность регулирования строения сополимеров путем изменения последовательности соединения СО-групп с другими мономерными звеньями позволяет получать полимеры с комплексом новых свойств (например, с высокой адгезией, высокой стабильностью по отношению к фото- и биодеструкции и т.д.).^{2, 10, 11}

Целью настоящего обзора является анализ основных результатов, полученных за последнее десятилетие в области каталитической чередующейся сополимеризации монооксида углерода не только с олефинами, но также с диенами и функционализированными олефинами. На примере сополимеризации монооксида углерода с этиленом (наиболее изученная пара сомономеров) рассмотрен поэтапный механизм сополимеризации, впервые систематизированы и обобщены данные по структуре, физико-химическим и механическим свойствам нового поколения поликетонов.

II. Соплимеры монооксида углерода с олефинами

1. Монооксид углерода — этилен

Синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода и этилена был впервые осуществлен под действием Ni(CN)₂ в 1941 г.¹² Позднее в качестве катализатора были использованы Pd(CN)₂¹³ и его гидридная форма.¹⁴ Образующиеся при этом сополимеры этилена и монооксида углерода имели высокую молекулярную массу и температуру плавления.

Г.П.Белов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией поликетонов ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522–2642, e-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Е.В.Новикова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (096) 522–2642, e-mail: novik@cat.icp.ac.ru

Область научных интересов авторов: катализ металлокомплексами, кинетика и механизм реакций гомо- и сополимеризации виниловых и диеновых мономеров, структура и свойства полимеров.

Дата поступления 10 апреля 2003 г.

Заметное влияние на выход и величину характеристической вязкости ($[\eta]$) сополимеров оказывает природа растворителя, используемого в качестве реакционной среды. Так, выход полимера и его характеристическая вязкость увеличиваются в ряду растворителей вода < ацетонитрил < *m*-крезол < хлороформ < метилэтилкетон < этилацетат.

Опубликованные в патентной литературе до 1980 г. данные о получении сополимеров этилена с монооксидом углерода свидетельствовали о необходимости проведения синтеза при высокой температуре (100–200°C) и образовании сополимера с низким выходом (см., например, работы^{12–14}). Активность катализаторов (различных комплексов Ni и Pd), описанных в этих работах, была очень низкой.

Первое сообщение о возможности сополимеризации этих мономеров при комнатной температуре было опубликовано в 1982 г.¹⁵ В качестве катализатора авторы использовали комплекс $[\text{Pd}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$. Реакцию сополимеризации проводили в хлороформе при давлении эквимолярной смеси мономеров 5 МПа. Средняя скорость сополимеризации не превышала $10 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Позже было показано,^{16–18} что в уксусной кислоте в присутствии монодентатных фосфорорганических лигандов процесс чередующейся сополимеризации монооксида углерода и этилена может протекать со скоростью до $1000 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. В работе¹⁹ рассмотрены особенности сополимеризации монооксида углерода и этилена в кислой среде.

Применение в качестве компонентов Pd-катализатора бидентатных фосфорорганических лигандов и кислот с $\text{p}K_{\text{a}} \leq 2$ положило начало новым интенсивным исследованиям в этой области.²⁰ При детальном исследовании^{21,22} кинетики сополимеризации монооксида углерода и этилена в присутствии системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –дифосфин–кислота установлено, что на скорость реакции оказывают влияние природа фосфина и кислоты, присутствие окислителя (например, 1,4-бензохинона), а также их количество по отношению к ацетату палладия.[†] Эти результаты нашли подтверждение в исследованиях китайских ученых.²⁵

Как правило, процесс сополимеризации этилена и монооксида углерода под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и других Pd-комплексов проводят в достаточно полярной среде (наиболее предпочтительным является использование метанола).^{26,27} При этом для увеличения каталитической активности Pd-катализаторов необходимо присутствие в растворителе следовых количеств (а в некоторых случаях и нескольких процентов) метанола или воды.^{27–29} Большой индукционный период и низкая скорость сополимеризации объясняются несоблюдением этого требования.²⁸

Сополимеризация этилена и монооксида углерода в присутствии комплексов палладия $[(\text{L})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$, $[(\text{L})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{TsO})](\text{TsO})$ ($\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (**1**)), $\text{trans}-[(\text{PCy}_3)_2\text{Pd}(\text{H})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$ (Cy — циклогексил)^{27–30} протекает с несколько меньшей скоростью, чем в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –дифосфин–кислота.

Обычно в качестве кислот в каталитической системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ –кислота используют CF_3COOH и TsOH (можно применять также их медные соли).^{16,31,32} Имеются сведения об активирующем действии перхлорной³³ и фосфорной³⁴ кислот, а также сульфатов или перхлоратов никеля, меди, железа, циркония или ванадия. В работах^{31,35} показано, что скорость сополимеризации этилена и монооксида углерода зависит от типа кислоты и уменьшается в ряду $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{PhCOOH} \approx \text{HBF}_4 > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{COOH} > \text{HCl}$. Однако для

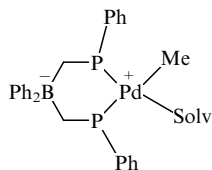
установления количественной корреляции между скоростью сополимеризации и $\text{p}K_{\text{a}}$ кислоты требуется проведение систематических исследований.

Скорость сополимеризации этилена и монооксида углерода в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –дифосфин–кислота зависит также от природы дифосфина. Патентные данные по синтезу сополимеров этилена и монооксида углерода свидетельствуют, что наиболее активной каталитической системой является $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – CF_3COOH – $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2)$ (**2**).³⁶ В этом случае скорость сополимеризации может достигать $33\,000 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (при общем давлении 9 МПа). Осуществление реакции при более низких давлениях и температуре приводит к уменьшению скорости сополимеризации и выхода сополимера. При проведении сополимеризации СО с этиленом в метаноле и при использовании в качестве кислоты CF_3COOH скорость реакции возрастает в следующем ряду дифосфинов: бис(дифенилфосфино)метан (**3**) < 1,6-бис(дифенилфосфино)гексан (**4**) < 1,5-бис(дифенилфосфино)пентан < 1,4-бис(дибутилфосфино)бутан (**5**) < 1,4-бис(дибутилфосфино)бутан (**6**) < 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dprpe) (**7**) < 2,3-бис(дифенилфосфино)бутан (*meso, rac*) (**8**) < 2,4-бис(дифенилфосфино)пентан (*meso, rac*) (**9**) < 1,3-бис(ди-*n*-бутилфосфино)пропан (dbpp) (**10**) < 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан (**11**) < 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (**1**) < 1,3-бис[ди(2-метоксифенил)фосфино]пропан (**2**).^{21,31,34,37–39} Сравнение активностей различных дифосфинов с активностью обычно применяемого 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана показало, что введение алкильных заместителей в положение 2 пропана практически не влияет на активность катализатора, в то время как введение алкильных заместителей в положения 1,3 меняет активность соответствующего палладиевого катализатора. Это свидетельствует о влиянии электронных и стерических факторов на активность катализаторов. В работах^{40–43} показано, что при сополимеризации монооксида углерода с этиленом в присутствии комплексов $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(\text{P-P})](\text{PF}_6)$ (P-P — лиганды **1** и **9** или **7** и **8**) в апротонном растворителе CH_2Cl_2 молекулярная масса сополимера возрастает в рядах **1** > *meso*-**9** > *rac*-**9** и *meso*-**8** > *rac*-**8** > **7**. Присутствие следов влаги в реакционной среде приводит к образованию μ -гидроксокомплексов $[\text{Pd}(\mu\text{-OH})(\text{P-P})_2](\text{PF}_6)_2$ и увеличению выхода сополимера в ряду *rac*-**9** < *meso*-**9** < **1**. В случае бисхелатных комплексов $[\text{Pd}(\text{P-P})_2]^{2+}$ наблюдается другой ряд активности $[\text{Pd}(\text{rac-9})_2]^{2+} < [\text{Pd}(\text{1})_2]^{2+} < [\text{Pd}(\text{meso-9})_2]^{2+}$. При использовании бисхелатных комплексов палладия и проведении сополимеризации монооксида углерода с этиленом в метаноле выход сополимера возрастает в ряду **1** $\ll$ *rac*-**9** < *meso*-**9**.

Несмотря на то что в настоящее время отсутствуют количественные данные о связи между скоростью сополимеризации и структурными (или другими) характеристиками дифосфинов, можно полагать, что существенными факторами, определяющими каталитическую активность дифосфинового Pd-комплекса, являются конформация лиганда, длина метиленовой цепочки (n) между атомами Р и жесткость комплекса. Угол P-Pd-P увеличивается с ростом n от 74° (для $n = 1$) до 175° (для $n = 5$). Рассматриваемые выше дифосфиновые комплексы Pd имеют плоскостное строение координационного узла с *cis*-расположением атомов фосфора для $n = 1–4$. По мере роста длины метиленовой цепи ($n \geq 5$) более выгодным становится образование димера с *trans*-расположением лигандов. Повышение структурной жесткости Pd-комплекса, приводящее к увеличению активности катализатора (примерно на порядок) в реакции сополимеризации монооксида углерода с этиленом, было продемонстрировано на примере 1,2,3,4-тетраakis(дифенилфосфино)циклобутанового комплекса $\text{Pd}(\text{II})$.⁴⁴

[†] Замена ацетата палладия на ацетаты никеля, кобальта, меди или серебра приводит к снижению скорости сополимеризации в десятки раз.^{20,23,24}

Большого внимания заслуживает сообщение⁴⁵ о возможности чередующейся сополимеризации монооксида углерода с этиленом под действием цвиттер-ионного комплекса палладия,



активность которого оказалась сопоставимой с активностью обычно применяемых Pd-комплексов с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропановым лигандом.

В последние годы появились сообщения о применении в качестве катализаторов сополимеризации монооксида углерода с этиленом комплексов палладия с P-N- и N-N-бидентатными лигандами и о использовании вместо кислот (CF_3COOH , $p\text{-MeC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ и т.п.) некоторых арил- и фторсодержащих арилборанов или их солей (Na, K или Li),^{46–51} а также аллюмоксанов.^{52–55} Так, при использовании каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2 - (\text{Bu}^t\text{Al})_2\text{O}$ сополимеризация этилена и монооксида углерода в толуоле идет со скоростью до $2900 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В работе⁵⁶ было показано, что дикатионные комплексы Pd, содержащие N-гетероциклические карбеновые лиганды, общей формулы $[\text{cis-CH}_2\{\text{N}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{R})\text{C}\}_2\text{Pd}(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)[‡] являются активными катализаторами сополимеризации этилена и монооксида углерода. Реакция протекает со скоростью до $810 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

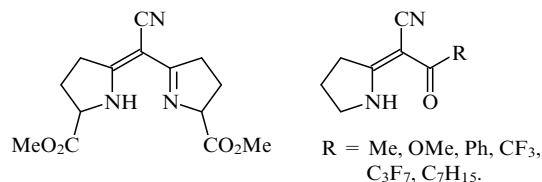
В настоящее время осуществлен синтез нового семейства P-N- и P-P-лигандов на основе 2-метил-2-(2-пиридил)-1,3-бис(дифенилфосфино)пропановых⁵⁷ и C₂-, C₃- и C₄-мостиковых бисфосфолильных⁵⁸ лигандов и показано, что их Pd-комплексы являются активными катализаторами чередующейся сополимеризации монооксида углерода с этиленом. В присутствии фосфиниминовых комплексов палладия $[\text{Pd}(\text{P-N})(\text{Me})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ протекает живая сополимеризация и блок-сополимеризация монооксида углерода с этиленом.⁵⁹

Фосфиновые комплексы рутения(II) — $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2](\text{OTf})_2$ и $[\text{Ru}\{\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2](\text{OTf})_2$ — проявляют очень низкую активность при сополимеризации монооксида углерода и этилена. Однако добавление трифторуксусной кислоты и 1,4-бензохинона значительно повышает их каталитическую активность.⁶⁰ При этом наряду с высокомолекулярным сополимером образуется низкомолекулярный продукт, растворимый в метаноле. Аналогичным образом ведут себя и 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценовые комплексы палладия(II) — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_4\text{PPh}_2)_2\}](\text{OTf})_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Me). В их присутствии сополимеризация монооксида углерода и этилена протекает с образованием олигокетона и метилпропионата (в результате реакции метоксикарбонилирования этилена).⁶¹ Синтезированы комплексы палладия с дифосфиновыми монооксидными лигандами⁶² — $[(\text{MeCN})(\text{Me})\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,O-Ar}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2)]\text{X}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $n = 1-3$, $\text{X} = \text{BF}_4$, SbF_6), $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\kappa^2\text{-P,O-Ar}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2\}]\text{X}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$: $n = 2, 3$, $\text{X} = \text{OTf}$, OTf ; $n = 1$, $\text{X} = \text{SbF}_6$; $\text{Ar} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$: $n = 1$, $\text{X} = \text{SbF}_6$). К сожалению, эти комплексы проявляют более низкую каталитическую активность, чем описанные выше каталитические системы.^{20, 36}

Из-за высокой стоимости палладия неоднократно предпринимались попытки заменить его более дешевыми нике-

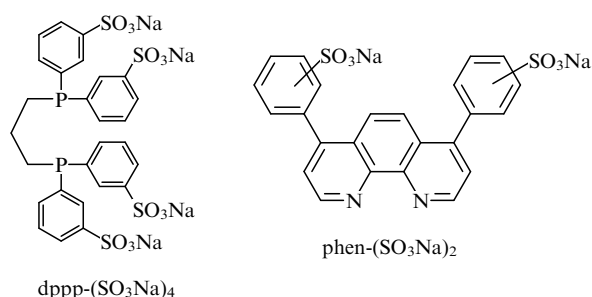
лем или медью. В работе⁶³ для сополимеризации монооксида углерода с этиленом были использованы фосфиновые комплексы никеля(II) — $[\text{Ni}\{\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}\}](\text{PEt}_3)\text{Ph}$. Позднее^{62, 64} были синтезированы комплексы Ni(II) с N-O-бидентатными лигандами $[\text{Ni}(\text{N-O})\{o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3\}](\text{N-O} - 4\text{-нитропиридин-2-карбоксилат, пиразин-2-карбоксилат, 4-метоксипиридин-2-карбоксилат})$ и с дифосфиновыми монооксидными лигандами $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)\text{Ni}\{\kappa^2\text{-P,O-Ph}_2\text{PXP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]\text{SbF}_6$ ($\text{X} = o\text{-C}_6\text{H}_4$, NH).

Недавно был получен ряд комплексов никеля $[(\text{L})\text{Ni}\{o\text{-MeC}_6\text{H}_4\}(\text{PPh}_3)]$ с бидентатными N-N- и N-O-хелатными лигандами (L),



которые позволяют проводить сополимеризацию монооксида углерода с этиленом со скоростью до $2300 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.⁶⁵). В 1998 г. появилось сообщение о том, что комплекс $\text{Ni}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{Tr}^{\text{Ph}})$ (Tr^{Ph} — триподальный трис(пиразолил)боратный лиганд) в сополимеризации монооксида углерода и этилена обеспечивает получение высокомолекулярного продукта ($T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$, $M_w = 5770$).⁶⁶ Однако скорость сополимеризации при 50°C была низкой — $1.2 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Проведение сополимеризации монооксида углерода и этилена в метаноле или других полярных растворителях создает определенные трудности, связанные с безопасностью процесса, экологией, необходимостью регенерации растворителя и т.п. Эти факторы играют решающую роль при технологическом оформлении промышленного процесса. Поэтому в последние годы ведется интенсивный поиск катализаторов, в присутствии которых процессы сополимеризации можно осуществлять в водных средах. Первые сообщения о такой возможности появились в 1990-х годах.^{67–69} Авторы использовали в качестве катализаторов комплексы палладия с сульфированными бидентатными лигандами.



Было показано,^{68, 69} что при применении растворимого в воде дифосфинового лиганда $\text{dpppp}(\text{SO}_3\text{Na})_4$ и комплекса палладия $\text{Pd}(\text{TsO})_2(\text{MeCN})_2$ сополимеризацию монооксида углерода и этилена можно проводить в водной среде при 90°C и получать сополимеры с молекулярной массой $(6-8) \cdot 10^3$, при этом скорость реакции составляет до $4000 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

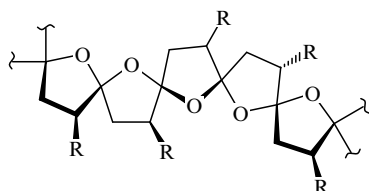
В это же время в патентной литературе появились сообщения о возможности осуществления реакции сополимеризации монооксида углерода и этилена в газовой фазе.^{70–76} В этом случае катализатор $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ — дифосфин — HBF_4 наносят на подложку (например, на сополимер $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$), пропитанную органическим непolyмеризующимся разбавителем. При этом необходимо присутствие в газовой фазе

[‡] Эти комплексы оказались неактивными в сополимеризации монооксида углерода с пропиленом или стиролом.

следов метанола. Скорость такой реакции практически сопоставима со скоростью аналогичного процесса, осуществляемого в метаноле.^{35, 77–79} Имеются данные о возможности применения в качестве носителя катализатора других полимеров, например пористого полипропилена⁷⁹ или оксида кремния.⁸⁰ И хотя в основе первого промышленного производства чередующегося сополимера монооксида углерода и этилена лежала реакция в растворе,⁸¹ впоследствии была разработана пилотная установка для синтеза поликетона в газовой фазе.⁶⁸ Проведение сополимеризации CO и C₂H₄ в газовой фазе могло бы заметно повысить экономичность процесса.

2. Соплимеры монооксида углерода с пропиленом и высшими олефинами

При проведении сополимеризации монооксида углерода с пропиленом или высшими α-олефинами (а также стиролом и его производными) необходимо учитывать факторы, оказывающие влияние на строение образующегося сополимера.⁵ При сополимеризации α-олефинов, стирола и его производных, а также некоторых диеновых мономеров с монооксидом углерода помимо основного продукта с 1,4-дикетонной структурой [CHR–CH₂C(O)]_n образуется сополимер, имеющий спирокетальную структуру.^{69, 82}



В случае пропилена такой сополимер получается, когда реакцию проводят при низкой температуре. При сополимеризации высших α-олефинов (например, гепт-1-ена) с монооксидом углерода сополимер со спирокетальной структурой образуется при 50°C.⁸³

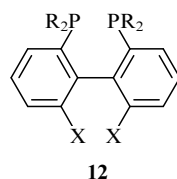
Активность пропилена в реакции с монооксидом углерода примерно на порядок ниже, чем этилена. Так, скорость сополимеризации монооксида углерода с этиленом, пропиленом и бут-1-еном в сопоставимых условиях при использовании каталитической системы Pd(OAc)₂–CF₃COOH–Ph₂P(CH₂)₃PPh₂ составляет соответственно 6000, 400 и 250 г·г_{Рд}^{–1}·ч^{–1} (см.⁸⁴). Аналогичная зависимость наблюдается и при использовании других каталитических систем, например гетерогенных и большинства гомогенных катализаторов Циглера–Натта, а также комплекса [(Ph₂P(CH₂)₃PPh₂)Pd·(MeCN)₂](BF₄)₂ в среде нитрометан–метанол.

Лучшим катализатором для проведения сополимеризации пропилена и монооксида углерода является комплекс [L₂PdX₂]ⁿ⁺ (X — слабо или некоординирующий анионный или нейтральный лиганд, L — дифосфин), а лучшей средой — смесь растворителей, содержащая MeOH.

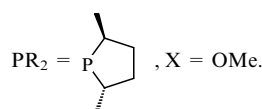
До недавнего времени удавалось получать сополимеры CO и пропилена только с низкой молекулярной массой. В результате детального исследования⁸⁵ сополимеризации монооксида углерода с пропиленом были установлены причины, обуславливающие образование низкомолекулярных полимеров. Основная причина — отсутствие контроля за содержанием MeOH и H₂O в реакционной среде. Позднее удалось получить сополимеры CO/MeCH=CH₂ с M_w = 43.2·10⁴ (см.^{5, 86, 87}). Как и в случае сополимеризации этилена и монооксида углерода, наиболее высокая скорость сополимеризации олефинов и монооксида углерода наблюдается при применении 1,ω-бис(дифенилфосфино)алканов Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ с n = 3 и 4. Активность каталитической системы Pd(OAc)₂–дифосфин–p-MeC₆H₄SO₃H при сополи-

меризации пропилена и CO возрастает в следующем ряду дифосфинов:³⁸

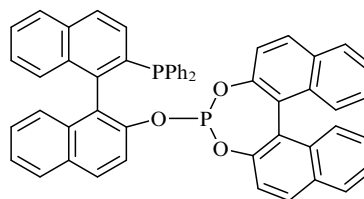
Ph₂P(CH₂)₃PPh₂ < Bu₂P(CH₂)₃PBu₂ < Bu₂P(CH₂)₄PBu₂. Соплимеры пропилена и монооксида углерода, полученные при использовании бис(дифенилфосфино)алканов, отличаются низкой стереорегулярностью. В работе⁸⁵ показано, что, изменяя природу дифосфинового лиганда, можно получать полностью изо- или атактические сополимеры монооксида углерода и пропилена. Так, с применением P,P-(6,6'-диметоксибифенил-2,2'-диил)бис(2,5-диметилфосфолана) (**12**) был синтезирован полностью атактический сополимер, а с применением P,P-о-фениленбис(2,5-диметилфосфолана) (Me-DUPHOS, **13**) — полностью изотактический полимер. Применение энантиоочищенных C₂-симметричных дифосфиновых (**12**, **13**) и фосфин-фосфитных (**14**) лигандов позволяет повысить стереорегулярность синтезируемых сополимеров.



12
PR₂ = PPh₂; X = Me, OMe;
PR₂ = PCy₂; X = H, OMe;

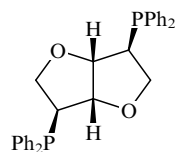


PR₂ = PPh₂; X = OMe.



14 (BINAPHOS)

При этом можно получать как право-, так и левовращающие стереоизомеры.⁸⁸ Использование высших α-олефинов (бут-1-ена, гепт-1-ена и окт-1-ена) в сополимеризации с монооксидом углерода в присутствии Pd-комплекса с дифосфиновым лигандом **15** приводит к образованию оптически активных сополимеров.^{89, 90}



15 (DDPPI)

Чередующаяся сополимеризация α-олефинов, а также стирола и его производных, диенов и некоторых других мономеров с монооксидом углерода, катализируемая хиральными комплексами палладия, является перспективным методом получения оптически активных сополимеров в основном по двум причинам: 1) хиральность основной цепи может быть обеспечена путем использования прохиральных мономеров; 2) наличие в цепи кетонных групп облегчает проведение дальнейшей функционализации таких полимеров.

В реакцию сополимеризации с монооксидом углерода можно вводить также олефины с внутренней двойной связью. Так, в работе²⁸ показано, что в присутствии катализатора [Pd(Me-DUPHOS)(MeCN)₂](BF₄)₂ *цис*-бут-2-ен сополимери-

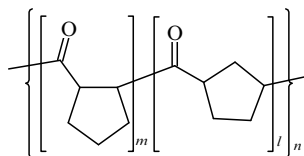
зуется с CO с образованием изотактического оптически активного олигомера с $M_n = 600$. Активность *цис*-бут-2-ена в этой реакции на порядок ниже, чем бут-1-ена, который дает с CO сополимер с $M_n = 4.0 \cdot 10^4$, содержащий как 1,4-кетонную, так и спирокетальную структуры. Авторами высказано предположение о том, что в процессе сополимеризации *цис*-бут-2-ен изомеризуется в бут-1-ен. *транс*-Бут-2-ен не сополимеризуется с монооксидом углерода.

В работе⁸⁵ описан синтез в углеводородной среде тройных сополимеров $C_2H_4/CO/MeCH=CH_2$ с разным содержанием блоков CO/C_2H_4 и CO/C_3H_6 в полимерной цепи и исследованы их свойства. Аналогичные сополимеры были получены также в водной среде⁶⁷ при использовании в качестве катализаторов растворимых в воде комплексов палладия с лигандами $drpp-(SO_3Na)_4$ и $phen-(SO_3Na)_2$. Следует отметить, что скорость сополимеризации пропилена, этилена и монооксида углерода в воде составляла $4-22 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Эти значения являются очень низкими по сравнению с данными, полученными при проведении процесса в метаноле.³ Оказалось, что скорость сополимеризации монооксида углерода и пропилена в водной среде примерно в 10 раз меньше скорости сополимеризации CO и $CH_2=CH_2$, протекающей в аналогичных условиях. Это является основной причиной образования в случае пропилена низкомолекулярного маслообразного сополимера.

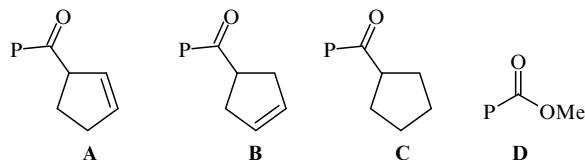
В работах^{91,92} описана двойная и тройная сополимеризация этилена, пропилена и монооксида углерода в водной среде в присутствии каталитической системы $(NaO_3SC_6H_4CH_2)_2C(CH_2PPh_2)_2Pd(CF_3COO)_2-TsOH-C_6H_4O_2$ или в присутствии растворимых в воде палладиевых комплексов с лигандами $P(C_6H_4SO_3Na-m)_3$ и $(C_6H_4SO_3Na-m)_2P(CH_2)_3P(C_6H_4SO_3Na-m)_2$. В последнем случае выход сополимера составлял $(2.6-7.2) \cdot 10^3 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. При анализе строения образующихся сополимеров (по конечным группам) методом ЯМР показано, что синтезированные сополимеры имеют diketонную структуру. При проведении сополимеризации в метаноле полученные сополимеры имеют три типа концевых групп: кетонную, кетозфирную и эфирную.⁹² В водной среде удалось получить только низкомолекулярные тройные сополимеры.^{92,93} О возможности осуществления сополимеризации в водной эмульсии при использовании нерастворимых в воде Pd-комплексов сообщается в работе⁹⁴.

3. Монооксид углерода – циклические олефины

Реакция сополимеризации циклопентена и монооксида углерода протекает по механизму 1,2- и 1,3-включения циклопентена в полимерную цепь.



Исследование влияния природы растворителя и лиганда, температуры и давления монооксида углерода на скорость сополимеризации монооксида углерода с циклопентеном и на молекулярную массу образующихся сополимеров позволило найти оптимальные условия (температура 40°C, давление CO 4 МПа, Pd-комплексы с P-P- и N-N-бидентатными лигандами) для получения высокомолекулярного изотактического сополимера (отношение $l:m > 9$).^{5,95} Следует отметить, что независимо от условий реакции основными концевыми группами сополимеров являются группы типа A–D.

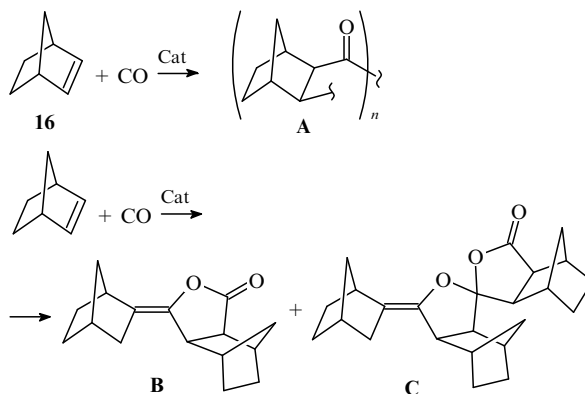


P — полимер.

В работе⁹⁶ сообщается о синтезе сополимера монооксида углерода и циклогексена под действием комплекса $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2-PPh_3$.

Из циклических олефинов, используемых в сополимеризации с монооксидом углерода, чаще других в литературе упоминается норборнен (16). Для получения сополимеров монооксида углерода и норборнена применяются различные Pd-комплексы: $Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2-PPh_3-HCl$, $[(bipy)Pd.(MeCN)_2](BF_4)_2$ и др.^{5,37,97-105}

Известно, что норборнен может полимеризоваться либо с разрывом связи C–C, либо с разрывом связи C=C и переносом активного центра, либо с раскрытием цикла. В зависимости от используемого катализатора продуктами сополимеризации могут быть полимеры с кетонной (A) или лактонной (B, C) структурами.



Результаты изучения влияния природы лигандов в палладиевом комплексе на скорость сополимеризации и температуру стеклования сополимера монооксида углерода и норборнена приведены в табл. 1.¹⁰⁶

В работе¹⁰⁷ сополимеризацию норборнена и монооксида углерода проводили в присутствии каталитической системы $Pd(OAc)_2-Ph_2P(CH_2)_3PPh_2-p-MeC_6H_4SO_3H$ в метаноле в присутствии окислителя (1,4-нафтохинона или 1,4-бензохинона). Авторы отмечают, что повышение молярного отношения *n*-толуолсульфокислоты к $Pd(OAc)_2$ с 10 до 30

Таблица 1. Влияние природы лиганда на скорость сополимеризации и температуру стеклования (T_g) сополимера CO–норборнен.

Лиганд	Скорость сополимеризации, $\text{г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	T_g , °C
bipy	334	111
Phen	371	113
5-NO ₂ -1,10-Phen	282	112
$Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$	58	126
PPh_3	31	120
AsPh ₃	28	100
NPh ₃	23	105

Примечание. Условия проведения реакции: $[Pd(OAc)_2] = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, [норборнен] = 10 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, температура 90°C.

приводит к уменьшению молекулярной массы сополимера с 8000 до 5000, а замена 1,4-нафтохинона на 1,4-бензохинон снижает выход и ухудшает растворимость сополимера в обычных органических растворителях.

На основании данных, полученных методами ЯМР ^{13}C и ^1H , ИК-спектроскопии, и молекулярно-массовых характеристик продуктов сополимеризации монооксида углерода с норборненом (**16**) в различных условиях предложен механизм реакции (схема 1),¹⁰⁷ объясняющий образование сополимеров различной структуры. В каталитическом цикле *A* (основной цикл) образуются высокомолекулярные и олигомерные структуры (при этом возможно образование как кетонных, так и спирокетальных структур). Обрыв цепи (по реакции метанолиза) приводит преимущественно к дизфирным сополимерам **17**.

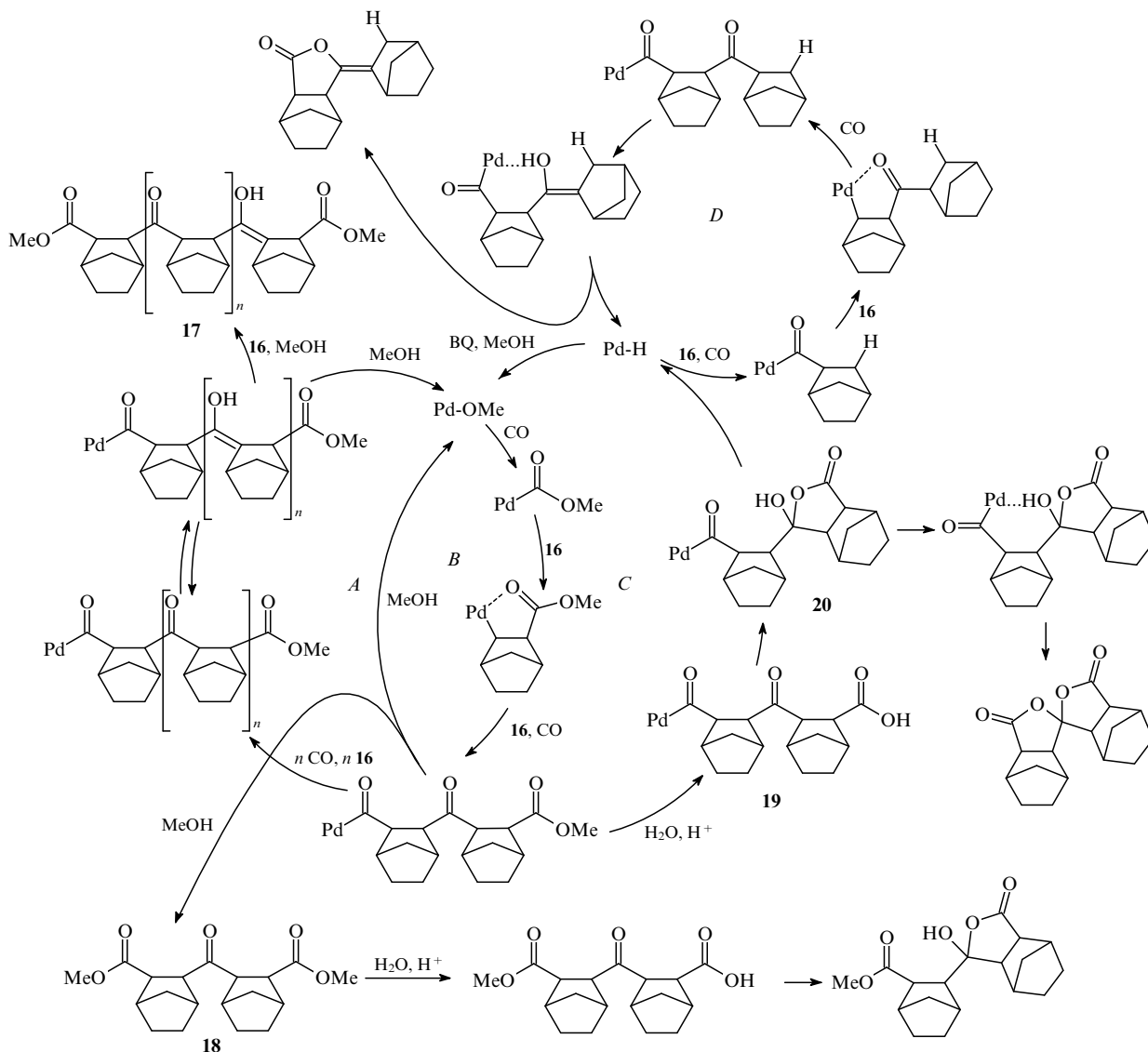
Цикл *B* аналогичен циклу *A*, но только обрыв цепи в этом случае происходит на стадии возникновения ди- (**18**) и тримерных структур. Присутствие микроколичеств воды в реакционной среде (как правило, в реакции используют неабсолютно обезвоженный метанол, а в качестве третьего компонента катализатора применяют *n*-толуолсульфокислоту, содержащую кристаллизационную воду) приводит к реали-

зации еще одного каталитического цикла *C*. В этом цикле в результате гидролиза происходит образование монокарбоновой кислоты **19** и лактоля **20** (вследствие протекания таутомерных превращений). При использовании азотсодержащих лигандов (вместо фосфиновых) необходимо присутствие в реакционной зоне окислителя, который способствует возникновению каталитически активных Pd-OMe-центров. В этом случае помимо каталитических циклов *A*, *B* и *C* реализуется также цикл *D*, в котором активными центрами являются Pd-H-центры.

В работе¹⁰⁸ описан синтез блок-сополимеров норборнена с олигомером $(\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CH}_2)_n$. В качестве катализатора использовали стабильный во времени комплекс *trans*-Pd(PPh₃)₂(Cl)(COC₆H₄Me-*p*). Реакцию проводили в апротонной среде. Были получены блок-сополимеры, которые содержали длинные блоки $(\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)_n$, чередующиеся с норборненом.

Осуществлен синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода с производными норборнена, содержащего сложноэфирные группы RC(O)O с различной длиной углеводородной цепи (ацетат, пентаноат, октаноат, деканоат, додеcanoат).¹⁰⁹ Реакцию проводили при 60°C и давлении

Схема 1



BQ — 1,4-бензохинон.

Таблица 2. Физико-химические свойства сополимеров монооксида углерода с эфирными производными норборнена.

R	M_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{разл}^1, ^\circ\text{C}$	$T_{разл}^2, ^\circ\text{C}$
Me	3800	117	—	310	424
n-C ₄ H ₉	4500	84	—	210	401
n-C ₇ H ₁₅	5000	54	—	205	240
n-C ₉ H ₁₉	4900	26	125	195	230
n-C ₁₁ H ₂₃	5300	–32	99	180	230
Ph	4600	93	—	341	406

Примечание. T_g и $T_{пл}$ определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева $20^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. $T_{разл}^1$ и $T_{разл}^2$ — температуры потери 10% массы полимера и максимального разложения соответственно, определенные методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагрева $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

монооксида углерода 3.4 МПа в течение 24 ч в смеси MeNO₂–MeOH (5:1) в присутствии катализатора [(bipy)Pd.(MeCN)₂](BF₄)₂. В табл. 2 приведены данные о некоторых свойствах синтезированных сополимеров. Полученные сополимеры обладали лучшей растворимостью, чем сополимеры монооксида углерода и норборнена (они растворялись в ДМСО, ДМФА, *N,N*-диметилацетамиде, пиридине и ацетоне, но не растворялись в бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле и эфире). Увеличение длины углеводородной цепи способствовало уменьшению степени кристалличности сополимеров и повышению их растворимости в органических растворителях.

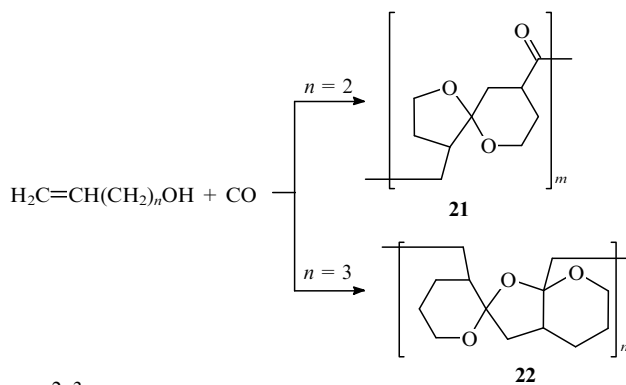
Данных о строении и свойствах таких сополимеров очень мало. Так, в работе¹¹⁰ методом спектроскопии ЭПР с временным разрешением изучен фотолиз сополимеров монооксида углерода и экзо-норборнена, имеющих $M_n = 3200–4900$ и $M_w:M_n = 1.75–2.0$. В спектрах ЭПР полученных сополимеров были обнаружены слабые сигналы эндо-2-замещенных норборнильных[§] радикалов, что указывает на неполную стереорегулярность сополимера.

Сополимеризация монооксида углерода и норборнена, цикlopentadiена или бицикло[2.2.2]окт-2-ена в присутствии [Pd(MeCN)₂(PPh₃)₂](BF₄)₂ при 100°C в ацетонитриле приводит к образованию низкомолекулярных полимеров ($M = 600–1000$), содержащих лактонные (В и С) и кетонные (А) группы.¹¹¹ Сополимеризация напряженных олефинов и СО подробно рассмотрена в обзоре⁷.

4. Монооксид углерода – функционализированные α-олефины и другие мономеры

Несомненный научный и практический интерес представляют продукты чередующейся сополимеризации монооксида углерода с различными функционально замещенными мономерами. В работе¹¹² сообщается о чередующейся сополимеризации монооксида углерода с непредельными спиртами CH₂=CH(CH₂)_nOH ($n = 2, 3, 5, 9$) и кислотами CH₂=CH(CH₂)_nCOOH ($n = 1, 2, 4, 8$) в присутствии [Pd(Me-DUPHOS)(MeCN)₂](BF₄)₂. Полученные сополимеры имеют молекулярную массу $(10–45) \cdot 10^3$ и $(12–100) \cdot 10^4$, полидисперсность 1.5–2 и 2.9–5.8 в случае спиртов и кислот соответственно. Они существуют в виде поли(1,4-кетонных) и/или полиспирокетальных структур и обладают оптической активностью. Исключение составляют сополимеры на

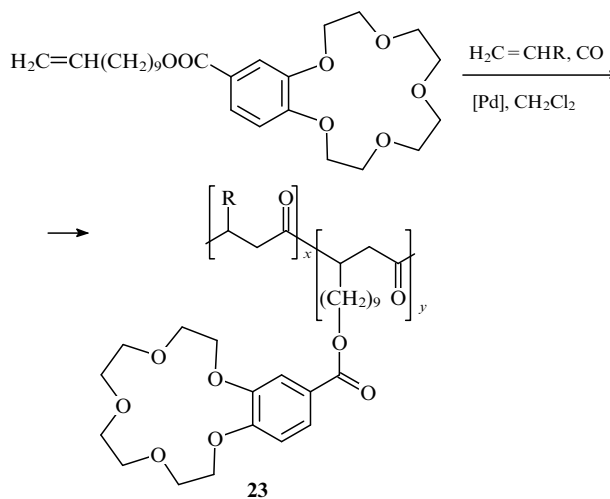
основе бут-3-ен-1-ола (сополимер **21**) и пент-4-ен-1-ола (сополимер **22**), имеющие необычную полициклическую спирокетальную структуру. Они образуются в результате взаимодействия гидроксильной группы боковой цепи с ближайшей карбонильной группой полимерной цепи (внутри-молекулярная циклизация).



$n = 2, 3$.

Синтез сополимера монооксида углерода с гепта-1,6-диен-4-олом, имеющего $M_w = 16 \cdot 10^3$ и $T_g = 7^\circ\text{C}$, описан в работе¹¹³.

При тройной сополимеризации монооксида углерода с различными α-олефинами (C₃, C₆, C₁₂ и C₁₈) в качестве сомономера может быть использован бензо-15-краун-5-функционализированный α-олефин ундец-10-енил[(бензо-15-краун-5)-4'-карбоксилат].¹¹⁴ Найдено, что увеличение молекулярной массы α-олефина приводит к уменьшению молекулярной массы сополимера **23** от 12 800 (при использовании α-олефина C₆) до 5 300 (при использовании α-олефина C₁₈) и T_g от 20°C (для C₃) и –18°C (для C₆) до –76°C (для C₁₂). Полидисперсность полученных тройных сополимеров составляла 1.5–2.0. Несмотря на невысокую молекулярную массу сополимеров **23**, из них были получены тонкие пленки, которые могут использоваться в качестве ион-селективных мембран.



R = Me, Buⁿ, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₆H₃₃.

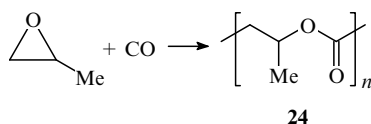
Синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода с фторированными алкенами (C_nF_{2n+1})(CH₂)_mCH=CH₂ ($m \geq 2$) описан в работе¹¹⁵ (см. §). Полученные сополимеры

§ Данные радикалы образуются по механизму Норриш-1 при разрыве полимерной цепи.

¶ Синтезу и исследованию свойств чередующихся сополимеров монооксида углерода с фторированными аллилбензолами посвящена работа¹¹⁶.

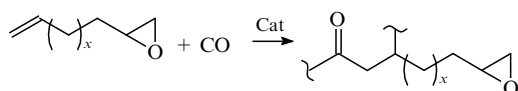
имели в основном спирокетальную (а не кетонную) структуру полимерной цепи.

Сополимеризация монооксида углерода с эпоксидами протекает с раскрытием эпексидного цикла. Впервые возможность осуществления чередующейся сополимеризации эпоксидов с монооксидом углерода была продемонстрирована в 1965 г.¹¹⁷ Сополимеризацию проводили в присутствии каталитической системы $\text{Co}(\text{acac})_3 - \text{AlEt}_3$ (acac — ацетилацетонат). В работах^{118, 119} описана чередующаяся сополимеризация монооксида углерода с эпоксидами под действием каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — пиридин, приводящая к образованию полиэфиров **24** регулярной структуры.



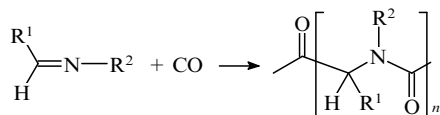
Авторы работы¹²⁰ в качестве каталитической системы использовали систему $\text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Ими показано, что молярное отношение $\text{Ru}:\text{Co}$ оказывает влияние на выход, молекулярную массу и структуру образующегося продукта.

Поликетоны, содержащие эпоксидные группы в боковой цепи, были получены при сополимеризации монооксида углерода с виниловыми эпоксидами (например, 1,2-эпокси-гекс-5-еном, 1,2-эпоксиокт-7-еном, 1,2-эпоксидец-9-еном) в присутствии системы $[\text{Pd}\{(R,R)\text{-Me-DUPHOS}\}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 - \text{HCOOH}$ (табл. 3).¹²¹



Образующиеся сополимеры имеют $M = (1-3) \cdot 10^4$ и узкое молекулярно-массовое распределение. Они растворимы в CH_2Cl_2 , ТГФ, ДМСО.

В 1998 г. была показана возможность сополимеризации монооксида углерода с иминами с образованием полипептидов, которые могут представлять интерес в качестве биомиметических материалов.^{122, 123}

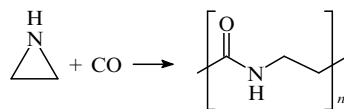


$R^1, R^2 = \text{H, Alk, Ar.}$

Таблица 3. Сополимеризация CO с эпоксидами в присутствии каталитической системы $[\text{Pd}\{(R,R)\text{-Me-DUPHOS}\}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 - \text{HCOOH}$.¹²¹

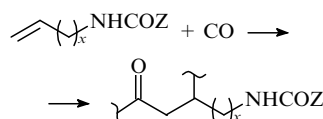
Эпоксид	Время, ч	Выход сополимера, %	M_w	$M_w : M_n$
	40	3.58	30 500	1.97
	40	4.52	33 600	1.41
	18	5.41	28 500	3.40
	18	6.3	12 300	1.72
	48	6.77	3 350	1.28
	24	—	—	—

Позднее¹²⁴ сополимеризацией азиридина с монооксидом углерода в присутствии комплексов $\text{CR}_3\text{C}(\text{O})\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ($R = \text{H, D}$) и $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ был получен растворимый в горячей воде кристаллический полимер — поли-β-аланин с $M = 14.1 \cdot 10^3$.



Установлено, что при низкой концентрации катализатора в образующемся полимере наряду со звеньями β-аланина присутствуют звенья этиленимина.

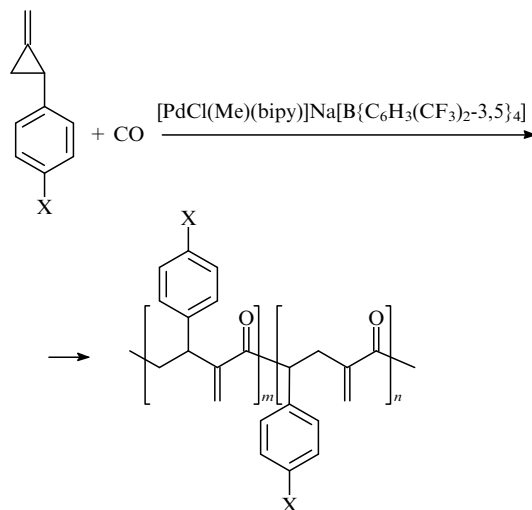
В работе¹²⁵ описан синтез сополимеров монооксида углерода и функционализированных олефиновых мономеров, содержащих карбаматную или амидную группу. В качестве катализатора был использован комплекс $[\text{Pd}(\text{Me-DUPHOS})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$.



$Z = \text{OMe, OPh, Me, Ph; } x = 1, 2.$

При этом в растворе CH_2Cl_2 или смеси $\text{MeNO}_2 - \text{MeOH}$ (2:1) были синтезированы сополимеры с M_w от $1 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^4$, а в отсутствие растворителя — с $M_w = 6 \cdot 10^4$. При сополимеризации монооксида углерода с *N*-(бут-3-енил)-бензамидом в CH_2Cl_2 или смеси $\text{MeNO}_2 - \text{MeOH}$ (2:1) получены два хиральных сополимера, характеризующиеся противоположными знаками оптического вращения.

Синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода с производными циклопропана описан в работах^{126–128}. Авторы работ^{127, 128} предложили использовать в процессах сополимеризации 2-арил-1-метиленилциклопропанов с CO дииминовые комплексы палладия, такие как $[\text{PdCl}(\text{R})(\text{bipy})]$, $[\text{PdCl}(\text{R})(\text{ArN}=\text{CHCH}=\text{NAr})]$ и $[\text{Pd}(\eta^3\text{-R'CHCHCH}_2)(\text{ArN}=\text{CHCH}=\text{NAr})]$ ($R = \text{Cl, Me; } R' = \text{H, Ph; Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).



$X = \text{Me, OMe.}$

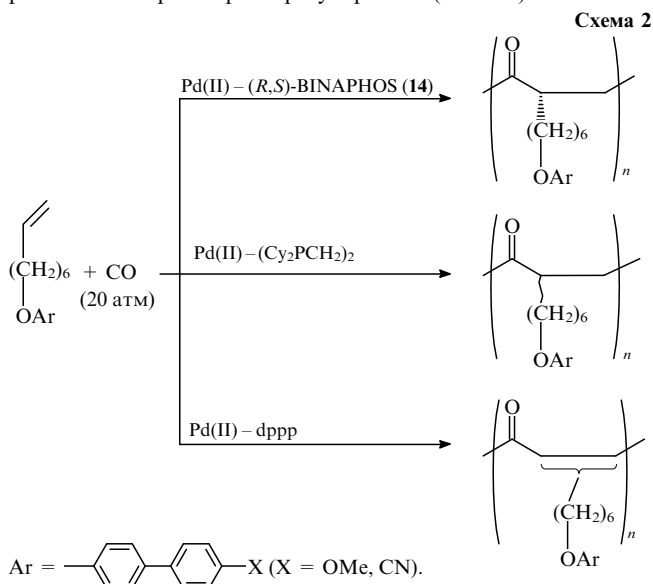
Выход сополимеров, полученных в присутствии π-аллильного комплекса палладия, ниже, чем выход сополимеров, синтезированных с использованием комплексов $[\text{PdCl}(\text{R})(\text{ArN}=\text{CHCH}=\text{NAr})]$ и $[\text{PdCl}(\text{R})(\text{bipy})]$, однако сополимеры, образовавшиеся в присутствии π-аллильного комплекса, имели регулярное строение.

Недавно на примере сополимеризации монооксида углерода, пропилена и полиспирта (полиэтиленгликоля, поливинилового спирта, монометилового эфира этиленгликоля)

была показана возможность получения линейных и разветвленных блок-сополимеров поли(1,4-кетон)–полиспирт.¹²⁹

Некоторые виниловые мономеры, не сополимеризующиеся с монооксидом углерода, в то же время могут включаться в виде единичных звеньев в полимерную цепь при тройной сополимеризации с этиленом и монооксидом углерода. Их содержание в сополимере зависит от концентрации мономера, типа применяемого катализатора, температуры и т.п. В частности, достаточно активно тройная сополимеризация протекает при использовании в качестве третьего сомономера изобутилена,¹³⁰ метилакрилата,^{130, 131} хлоргекс-1-ена,¹³¹ ундец-10-еновой кислоты и ее метилового эфира, ундец-10-енилового спирта,¹⁰⁸ ангидрида малеиновой кислоты,^{132, 133} аллилацетата^{131, 134} и винилацетата.^{131, 135}

Полимерные материалы, обладающие анизотропными свойствами, представляют большой практический интерес. Одним из путей создания анизотропии в полимерах на стадии их синтеза является включение в боковую цепь полимера мезогенных групп. В настоящее время получены двойные и тройные (третий сомономер — гекс-1-ен) сополимеры монооксида углерода с α -олефинами, содержащими метоксибифенильные мезогенные группы. Такие сополимеры существуют в виде смектических Е-мезофаз с периодичностью, соответствующей S_A . Их термостабильность сравнима с термостабильностью чередующегося сополимера CO/MeCN=CH₂, термораспад которого начинается при 270°C. Температура изотропизации двойных сополимеров снижается при увеличении длины спейсера,[†] а тройных сополимеров — с увеличением содержания гекс-1-ена.¹³⁶ Алифатические α -алкены, имеющие мезогенные заместители, вступают в сополимеризацию с монооксидом углерода в присутствии комплексов Pd(II). В зависимости от типа лиганда (L) в комплексе палладия образуются продукты различной стерео- и региорегулярности (схема 2).



Свойства полученных жидкокристаллических поликетонов¹³⁷ были изучены методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии.

5. Монооксид углерода – линейные диены

Сополимеризация монооксида углерода с бутадиеном в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂–

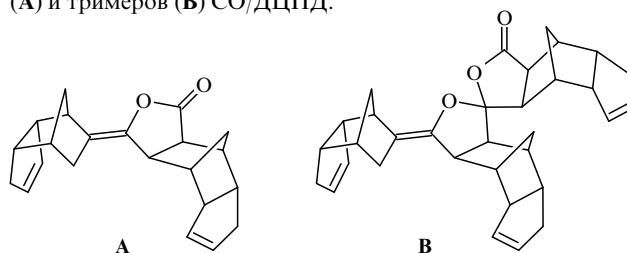
[†] Длина метиленовой цепочки, связывающей полимерную цепь с мезогенной группой.

Ph₂P(CH₂)₃PPh₂ (или bipy)–CF₃COOH (или TsOH) приводит к получению низкомолекулярных сополимеров с низким выходом.^{5, 138–140} На основе гекса-1,5-диена,^{5, 141, 142} гепта-1,6-диена или окта-1,7-диена^{5, 113, 142} и монооксида углерода были синтезированы двойные чередующиеся сополикетоны, а также тройные сополимеры с этиленом. Гекса-1,5-диен^{5, 141, 142} и гепта-1,6-диен взаимодействуют с монооксидом углерода с образованием циклических сополимеров, в то время как окта-1,7-диен сополимеризуется с СО, давая линейный чередующийся сополимер, содержащий боковые группы CH₂CH=CH₂.^{5, 113, 141}

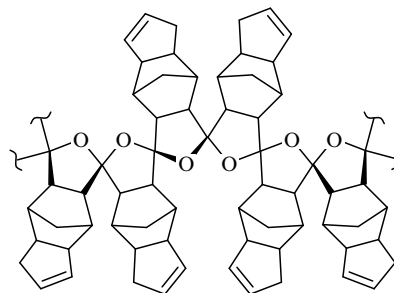
Имеются данные о синтезе тройных сополимеров гепта-1,6-диен-4-ол–монооксид углерода–пропилен ($T_g = 19^\circ\text{C}$), пропилен–монооксид углерода–метиленциклопропан, пропилен–монооксид углерода–окта-1,7-диен, гекса-1,5-диен–монооксид углерода–пропилен,¹¹³ этилен–монооксид углерода–бутадиен,^{138–140} этилен–монооксид углерода–гексадиен.^{141, 142}

6. Монооксид углерода – циклические диены

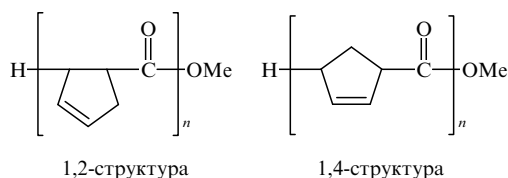
О возможности получения чередующегося сополимера дициклопентадиена (ДЦПД) и монооксида углерода впервые упоминается в патенте⁹⁸. Дициклопентадиен образуется в качестве побочного продукта при пиролизе нефтепродуктов и представляет собой трициклический углеводород с двумя неравновесными связями C=C: одной высокоактивной в норборненовом цикле и другой малоактивной в замещенном циклопентеновом цикле. При получении сополимеров ДЦПД и СО была использована каталитическая система Pd(OAc)₂–bipy–TsOH–C₆H₄O₂. Сополимер образуется с хорошим выходом даже при комнатной температуре, а присутствие воздуха в реакционной среде способствует повышению выхода сополимера. При применении каталитической системы Pd(OAc)₂–Ph₂P(CH₂)₃PPh₂–CF₃COOH сополимеризацию надо проводить при температуре выше 80–90°C.¹⁴³ Синтез сополимера ДЦПД и СО в присутствии катализатора [Pd(MeCN)₂(PPh₃)₂](BF₄)₂ (100°C, давление монооксида углерода 1.0 МПа, 5 ч) приводит к образованию твердого белого продукта, представляющего собой смесь ди- (A) и тримеров (B) СО/ДЦПД.



Сополимеры ДЦПД и монооксида углерода имеют, как правило, спирокетальную структуру, которая не переходит в кетонную даже при длительном нагревании.



Сополимеризация монооксида углерода и циклопентадиена в присутствии $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ (60°C , давление 5.6 МПа, 24 ч) и различных монодентатных лигандов (PPh_3 , AsPh_3 , NPh_3 , PMePh_2 , $\text{P}(\text{OPh})_3$) с образованием растворимого в ТГФ частично кристаллического полимера с $T_{\text{пл}} > 180^\circ\text{C}$ описана в работе⁹⁶. Значения M_n сополимера увеличиваются от 570 до 2750 при повышении давления монооксида углерода от 2.1 до 5.6 МПа. Наибольший выход сополимера достигается при использовании в качестве лиганда — PPh_3 , а в качестве реакционной среды — MeOH . По данным ЯМР ^1H образующийся сополимер состоит из макромолекул, имеющих 1,2- и 1,4-структуру,



причем при сополимеризации в полярных растворителях (MeOH , MeCN) содержание в сополимере 1,2-структур существенно повышается. Полученный сополимер является термически неустойчивым: частичная потеря массы наблюдается при температуре 120°C . Активность циклогексадиена в данной реакции примерно в 60 раз ниже.

С использованием каталитической системы PdCl_2 –1,4:3,6-диангидро-2,5-дидезокси-2,5-бис(дифенилфосфино)-L-идит– CuCl_2 –2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ – TsOH (45°C , 24 ч, давление монооксида углерода 6 МПа) были получены чередующиеся сополимеры монооксида углерода с ДЦПД и метилциклопентадиеном изотактической (1,4-кетонной) структуры с молекулярными массами 1300 ($M_w : M_n = 1.7$ для ДЦПД) и 944 ($M_w : M_n = 2.88$ для метилциклопентадиена).¹⁴⁴

Исследование¹⁴⁵ влияния растворителя на выход сополимера монооксида углерода и 4-винилциклогексена, полученного в присутствии каталитической системы $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ –L (L = PPh_3 , bipy , Phen или 5- NO_2 - Phen) (60°C , давление монооксида углерода 5.5 МПа, 12 ч), показало, что в полярных растворителях (MeOH и MeNO_2) скорость сополимеризации выше (1.45 и $0.82 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем в CHCl_3 ($0.53 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). Полученный сополимер имел сравнительно невысокую молекулярную массу (1070–6910) и содержал кетонную и циклические (циклогексильные и норборнаны) структуры в полимерной цепи. Сополимер растворим в ДМСО, *N,N*-диметилацетамиде, ДМФА, пиридине, ацетонитриле, ТГФ, нитрометане, ацетоне, хлороформе и 1-метил-2-пирролидоне, но нерастворим в бензоле, толуоле, 1,2-дихлорэтане, хлорбензоле, метаноле, эфире, 1,4-диоксане и этилацетате. По данным ДТГА потеря массы сополимера начинается при 190°C . Обработка сополимера раствором LiAlH_4 в ТГФ приводит к полиспирту, который растворим в хлороформе, ТГФ, ДМСО и метаноле, но нерастворим в бензоле, *n*-гексане и эфире.

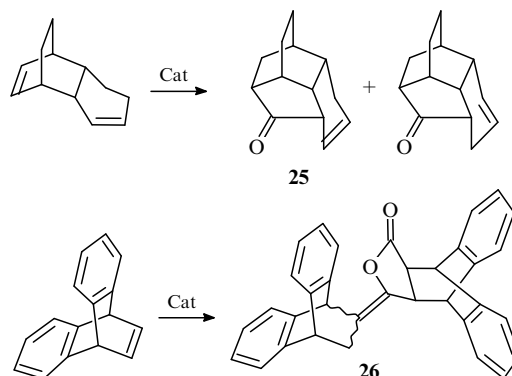
Первые сообщения о синтезе чередующегося сополимера монооксида углерода и норборнадиена появились более 30 лет назад.^{146,147} Авторы использовали в качестве катализатора PdCl_2 . Полученный сополимер имел $M_n = 2900$, $T_{\text{пл}} < 300^\circ\text{C}$, растворялся в бензоле, хлороформе и ТГФ. Однако при хранении на воздухе растворимость сополимера ухудшалась, что, по-видимому, обусловлено протеканием окислительных процессов. Применение в данной реакции комплексов палладия с бидентатными P-P- и N-N-лигандами способствовало увеличению выхода сополимера.^{98,148} При использовании $[\text{Pd}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ и проведении сополимеризации при 60°C и давлении монооксида углерода 5.6 МПа был получен растворимый в CHCl_3 и C_6H_6 сополи-

мер монооксида углерода и норборнадиена с $M_n = 3380$,⁹⁷ а при 100°C — сополимер с $M_n = 800$ –1200.¹¹¹ В ИК-спектрах полимера наблюдаются характеристические полосы при 1778, 1722 и 1702 см^{-1} , указывающие на присутствие γ -лактонных, эфирных, винильных и кетонных групп в полимерной цепи.

Авторы работы¹⁴⁸ изучали влияние природы катализатора, температуры, природы растворителя, концентрации монооксида углерода, *n*-толуолсульфокислоты и 1,4-бензохинона на выход и молекулярную массу сополимера монооксида углерода и норборнадиена. Они обнаружили, что наибольшей активностью в данной реакции обладает катализатор $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ в присутствии бидентатных N-N-лигандов типа bipy или Phen (скорость сополимеризации в этом случае достигала $60 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). Присутствие в реакционной среде дифосфина $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ уменьшает активность катализатора примерно в 1.5 раза, а присутствие монодентатных лигандов PPh_3 , AsPh_3 , NPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$ — в 5–20 раз, при этом молекулярная масса сополимера уменьшается с 9000 до 1250. Замена полярных протонных растворителей (например, MeOH) на менее полярные (ТГФ и бензол) приводит, с одной стороны, к уменьшению активности катализатора, а с другой стороны, к увеличению молекулярной массы сополимера до 16000, что свидетельствует об участии растворителя в реакции ограничения роста полимерной цепи. Увеличение концентраций монооксида углерода, TsOH и 1,4-бензохинона приводит к увеличению выхода сополимера. При увеличении концентрации монооксида углерода увеличивается также молекулярная масса сополимера (при увеличении концентрации TsOH и 1,4-бензохинона молекулярная масса уменьшается). Данные, полученные методом ДТГА, показывают, что процесс потери массы сополимером начинается при 167°C (при 356°C она составляет 24.5%). При гидрировании этого сополимера образуется полиспирт, который полностью растворим в хлороформе, ТГФ, ДМСО и *m*-крезоле, частично растворим в ацетоне и метаноле и нерастворим в бензоле, *n*-гексане и воде.

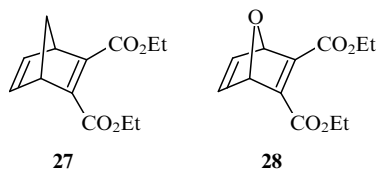
Особенности синтеза и строение чередующихся сополимеров монооксида углерода с норборнадиеном, а также механизм образования различных структурных единиц в полимерной цепи в присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{MeC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3)(\text{Tr}^{\text{Ph}})$ в апротонной среде и метаноле рассмотрены в работе¹⁴⁹.

Сополимеризация монооксида углерода с *эндо*-трицикло[6.2.2.0^{2,7}]додека-3,9-диеном протекает с образованием маслообразных димеров (преимущественно димера **25**), а с дибензобикцикло[2.2.2]октатриеном — с образованием твердого димера **26**.¹¹¹

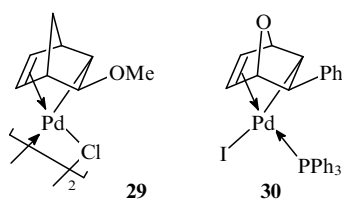


В присутствии комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ с σ,π -алкенильными лигандами и стабилизирующим пиридиновым или трифенилфосфиновым лигандом были получены чередующиеся

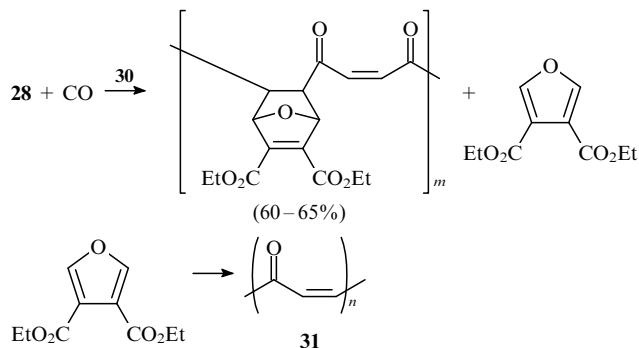
сополимеры монооксида углерода с диэтилбисцикло[2.2.1]-гепта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилатом (**27**) и диэтил-7-оксацикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилатом (**28**) по типу живой полимеризации.¹⁵⁰



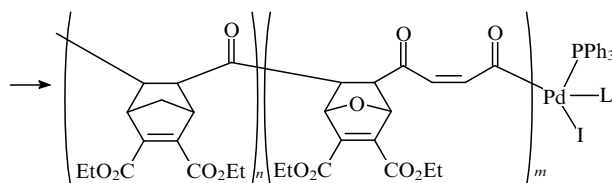
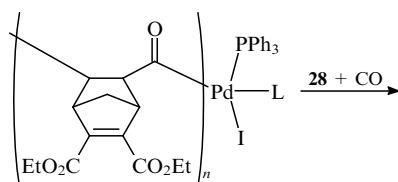
В первом случае в качестве катализатора был использован димерный хлоридный комплекс палладия (**29**), во втором — трифенилфосфиновый комплекс **30**.



При сополимеризации монооксида углерода с диеном **27** выход сополимера составляет практически 100%, в то время как при сополимеризации с диеном **28** — 60–65%. В последнем случае в качестве побочного продукта образуется диэтилфуран-3,4-дикарбоксилат, который может быть выделен из полученного сополимера путем нагревания при 70°C. Диэтилфуран-3,4-дикарбоксилат, в свою очередь, превращается в полисопряженный полимер — поликетовинилен (**31**).



Изучение влияния концентрации мономеров и Pd-комплекса на кинетику сополимеризации монооксида углерода с диеном **27** показало, что реакция ($k = 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) имеет первый порядок по CO и Pd и нулевой по диену. Во всех случаях концентрация диена **27** была примерно на два порядка выше, чем концентрация монооксида углерода. Если к сополимеру на основе CO и диена **27** добавить мономер **28**, то можно получить чередующийся блок-сополимер (CO/**27**)/(CO/**28**).



7. Монооксид углерода — производные аллена

Несмотря на то что в литературе^{151–155} имеются сведения о возможности внедрения моно- и диоксида углерода и диоксида серы по связи палладий–аллил, о синтезе двойного сополимера монооксида углерода с незамещенным алленом не сообщалось. К настоящему времени получены сополимеры монооксида углерода с 1,1-диметиалленом (1,2- и 2,3-изомеры), 1,1,3,3-тетраметилалленом^{5,156} и большим числом арилалленов $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^t$). Реакцию с арилалленами проводили при 25°C, давлении CO 0.1 МПа (21 ч) в присутствии Rh-комплекса $\text{Rh}[\eta^3\text{-CH}(\text{Ar})\text{C}\{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHAr}\}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHAr}\}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHAr}](\text{PPh}_3)_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$).^{5,157} Реакция протекает по механизму типа «живой» полимеризации. Полученные чередующиеся сополимеры имеют $M = 10^4 - 10^5$, $M_w : M_n = 1.06 - 1.16$. При сополимеризации фенилаллена и монооксида углерода и последующем добавлении в реакционную массу 4-метоксифенилаллена образуется блок-сополикетон $[-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHPh})\text{CH}_2-]_m[-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)\text{CH}_2-]_n$, тогда как сополимеризация монооксида углерода и эквимольной смеси фенилаллена и 4-метоксифенилаллена приводит к статистическому сополимеру. Этот же комплекс родия при тех же условиях был использован для сополимеризации монооксида углерода с 4-гексилфенилалленом и 4-додецилфенилалленом. Установлено, что значения $T_{\text{пл}}$ и T_g поликетонов $[\text{CO}/\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Alk-}p)\text{CH}_2]_n$ возрастают в ряду алкильных радикалов $\text{C}_{12}\text{H}_{25} < \text{C}_6\text{H}_{13} < \text{Bu}^n < \text{Me} < \text{H}$ соответственно от 65 до 170°C и от 30 до 125°C. При сополимеризации монооксида углерода со смесью фенилаллена и 4-алкилфенилаллена ($\text{Alk} \neq \text{Me}$) были получены статистические и блок-сополимеры, тогда как со смесью 4-метилфенилаллена и бисалленилбензола — поликетоны, имеющие шпигульную структуру.^{158,159} Скорость сополимеризации снижается в ряду сомономеров 1,1-диметиаллен > фенилаллен > циклогексилаллен. При сополимеризации монооксида углерода со смесью 4-(аллилокси)азобензола и 4-(метоксифенил)аллена (или 4-(*mpem*-бутил)фенилоксиаллена) получены статистические поликетоны.¹⁶⁰

Синтез новых, растворимых в дихлорметане, ТГФ и толуоле функциональных поликетонов был осуществлен путем сополимеризации пропилена и монооксида углерода с 2-аллилфенолом, 2-аллилметоксифенолом, 4-аллилметоксифенолом и 4-аллил-2-метоксифенолом в присутствии каталитического комплекса $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$,¹⁶⁰ а также монооксида углерода с 4-аллилизолом при использовании $[\text{Pd}\{(R,R)\text{-Me-DUPHOS}\}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$.^{5,112}

Анализ выполненных к настоящему времени исследований в области синтеза чередующихся сополимеров монооксида углерода и диенов показывает, что эти работы находятся на начальной стадии поиска эффективных катализаторов, в отличие от синтеза сополимеров монооксида углерода и олефинов. Полученные сополимеры имеют сравнительно низкую молекулярную массу ($10^3 - 10^4$), и только при использовании некоторых Pd-комплексов возможно осуществление реакции по типу «живой» сополимеризации, когда удастся получить чередующиеся сополимеры с молекулярной массой $\sim 10^5$. Несомненно, что в ближайшее время

будут найдены эффективные катализаторы для синтеза сополимеров монооксида углерода и диенов и эти полимеры найдут широкое применение.

8. Сополимеры монооксида углерода со стиролом и его производными

Сополимеризация монооксида углерода со стиролом и его производными происходит только в присутствии азотных N-N- или гибридных P-X-лигандов (X = N, O). В присутствии комплекса $[(\text{MeCO})\text{Pd}(\text{MeCN})\{(R,S)\text{-BINAPHOS}\}][\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]^{161}$ инициирование и рост полимерной цепи при сополимеризации монооксида углерода с *трет*-бутилстиролом происходит по механизму 1,2-включения.

В работе¹⁶² изучено влияние природы растворителя (метанол и 2,2,2-трифторэтанол (ТФЭ)), температуры, давления монооксида углерода и концентрации 1,4-бензохинона на скорость сополимеризации СО и стирола, а также на молекулярную массу образующегося сополимера. Обнаружено, что в ТФЭ реакция сополимеризации в присутствии каталитической системы $[\text{Pd}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ имеет квазистационарный характер, тогда как в метаноле скорость уменьшается во времени. При повышении температуры от 60 до 80°C скорость сополимеризации возрастает от 271 до 1134 г·г_{Рд}⁻¹·ч⁻¹, а величина $[\eta]$ уменьшается от 0.27 до 0.14 дл·г⁻¹. Продолжительность реакции (7–48 ч) и давление монооксида углерода незначительно влияют на молекулярную массу образующегося сополимера, но влияют на скорость сополимеризации. Так, повышение давления монооксида углерода от 1 до 4 МПа приводит к резкому уменьшению скорости реакции от 1081 до 290 г·г_{Рд}⁻¹·ч⁻¹.

Интересные результаты получены в работе¹⁶³, авторам которой удалось достичь скорости сополимеризации монооксида углерода со стиролом $\sim 17\,000$ г·г_{Рд}⁻¹·ч⁻¹ при использовании каталитической системы $[\text{Pd}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и проведении реакции в ТФЭ. Авторы отмечают, что каталитическая система не теряет своей активности по крайней мере в течение 48 ч. Присутствие 1,4-бензохинона оказывает влияние не только на активность катализатора, но и на молекулярную массу образующегося сополимера. При молярном отношении $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2:\text{Pd} = 5:1$ был получен сополимер с $M_w = 71\,710$ ($M_w:M_n = 2$), а в отсутствие 1,4-бензохинона — с $M_w = 84\,860$ ($M_w:M_n = 1.8$). Следует отметить, что это первый случай синтеза сополимера монооксида углерода и стирола с такой высокой молекулярной массой.

Путем варьирования соотношения мономеров стирол:этилен можно получать тройные сополимеры $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$ с высоким выходом и разным содержанием стирола в сополимере. Недавно было показано,¹⁶⁴ что применение комплекса палладия с лигандом (*S*)-3-(1,2,2- $\text{Me}_3\text{C}_3\text{H}_4$)-1,10-Phen позволяет проводить сополимеризацию монооксида углерода со стиролом (или 4-метилстиролом) в ТФЭ в течение 80 ч практически без уменьшения скорости реакции и получать сополимеры с молекулярной массой 20·10⁴ (или 30·10⁴). Увеличение молярного отношения стирол:Рд (от 48 000 до 96 000) приводит к увеличению выхода и молекулярной массы сополимера примерно в 2 раза. Концевыми группами в сополимерах, синтезированных в ТФЭ, являются $\text{PhCH}=\text{CH}$, Me(Ph)CH или $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$.¹⁶⁵ В работе¹⁶⁶ показано, что содержание ТФЭ не должно превышать 3–5 мас. %.

Изучена каталитическая активность комплекса $[\text{Pd}(\eta^1, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Me(bipy)})^+\text{X}^-]$ (где X = BPh₄, CF₃SO₃, BF₄, PF₆, SbF₆, B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃})₄) в сополимеризации монооксида углерода со стиролом в дихлорметане в зависимости от активности применяемого противоиона.¹⁶⁷ Установлен следующий ряд активности: BPh₄ << CF₃SO₃ < BF₄ < PF₆ < SbF₆ < B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃})₄. При избытке бипиридинового

лиганда ряд активности меняется: BPh₄ << CF₃SO₃ < BF₄ ≈ B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃})₄ ≈ PF₆ ≈ SbF₆.

Осуществлен синтез нового класса катализаторов на основе бипиридинового комплекса Pd(II), содержащего в качестве противоиона $[\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]^-$. Найдено, что такие катализаторы обладают более высокой активностью в реакции сополимеризации монооксида углерода со стиролом или *трет*-бутилстиролом, чем катализаторы с противоионом PF₆.

При изучении^{168, 169} тройной сополимеризации в системе $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ при высоких давлениях монооксида углерода в присутствии различных P-N-лигандов в составе Pd-комплекса $[\text{Pd}(\text{COMe})(\text{P-N})(\text{solv})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (P-N — фосфино(дигидрооксазоновый) лиганд, solv — растворитель) было установлено, что снижение давления монооксида углерода от 29 до 14 МПа приводит к уменьшению скорости реакции от 27 до 12.9 ммоль·г_{Рд}⁻¹·ч⁻¹, при этом соотношение звеньев $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}-):(-\text{CH}_2\text{CHPh}-\text{CO}-)$ в сополимере изменяется от 80:20 до 90:10. Для тройных сополимеров $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ была определена зависимость T_g от состава $(\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO})/(\text{CH}_2=\text{CHPh}/\text{CO})$. Так, сополимер, содержащий 27 мол. % звеньев $-\text{CH}_2\text{CHPhCO}-$, имеет $T_g = 37^\circ\text{C}$, прочность при разрыве (σ_p) 62 МПа и относительное удлинение при разрыве (ϵ) 270%.¹⁷⁰

Оказалось, что изменяя природу арильного заместителя при атоме фосфора в (*S*)-2-[2-(диарилфосфино)фенил]-4-бензил-4,5-дигидрооксазоле (Ar = Ph, *p*-MeOC₆H₄, *o*-MeOC₆H₄, *o*-MeC₆H₄), можно влиять на скорость сополимеризации и тактичность сополимера CO/CH₂=CHPh (см. работу¹⁷¹).

Ar	w, ммоль·г _{Рд} ⁻¹ ·ч ⁻¹	T _{пл} , °C
Ph	81	228
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	28	175
<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	71	127
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	11.7	80

Для синтеза синдиотактического сополимера CO/CH₂=CHPh был использован новый класс гомогенных бисметоксикарбонильных комплексов $[\text{Pd}(\text{L-L})(\text{MeOCO})_2]$ (L-L — замещенные фенантролиновые лиганды).¹⁷² В каталитической системе $[\text{Pd}(\text{L-L})(\text{MeOCO})_2](\text{X})_2$ — окислитель в качестве слабо координирующего противоиона применяется PF₆⁻, а в качестве окислителя — 1,4-нафтохинон. Скорость сополимеризации монооксида углерода и стирола при 65°C и давлении монооксида углерода 4 МПа составляет ~ 194 г·г_{Рд}⁻¹·ч⁻¹. Ее значение зависит от величины pK_a фенантролинового лиганда. С увеличением значения pK_a (оно увеличивается при введении заместителей в фенантролиновое кольцо) скорость сополимеризации и молекулярная масса сополимера уменьшаются в 2–6 раз при одновременном снижении тактичности сополимера. (О снижении скорости сополимеризации при увеличении значения pK_a N-N-лиганда от 4.44 (для bipy) до 6.31 (для тетраметилфенантролина) сообщается также в работе⁴⁶, в которой описана сополимеризация стирола и монооксида углерода в присутствии комплексов $[\text{Pd}(\text{N-N})(\text{MeCO}_2)_2]$ и $[\text{Pd}(\text{N-N})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ (N-N — bipy, 1,10-фенантролин и их производные).) Степень полимеризации сополимера возрастает со временем и через 6 ч достигает величины 160. Полученный сополимер имеет $T_g = 99^\circ\text{C}$ и $T_{пл} = 273^\circ\text{C}$. При кратковременном (5 мин) прогреве сополимера при температурах 200°C и 220°C происходит заметное увеличение количества концевых винильных и уменьшение количества метоксикарбонильных групп (их содержание в исходном сополимере 1:1).

Синтез двойных сополимеров монооксид углерода–стирол и монооксид углерода–*n*-метилстирол, а также тройных сополимеров стирол–монооксид углерода–этилен, стирол–монооксид углерода–пропилен, стирол–монооксид

углерода- ω -ундециловый спирт, стирол-монооксид углерода- ω -метилундеценкарбоксилат был осуществлен с использованием каталитической системы $[\text{Pd}(\text{5-Me-1,10-Phen})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.¹⁷³ Сополимер $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ плохо растворяется в 2-хлорфеноле и гексафторизопропиловом спирте (ГФИП) и имеет $T_g = 94^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 290^\circ\text{C}$. Кристалличность сополимера резко снижается после его растворения и пересадки из раствора. Так, после осаждения сополимера $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ из раствора в 2-хлорфеноле метанолом был получен аморфный полимер, который растворялся в хлороформе и дихлорметане.

Растворимость тройных сополимеров $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ и $\text{CH}_2=\text{CHMe}/\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ зависит от соотношения стирол:олефин. Например, сополимер, содержащий 11–12 мол.% звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$, растворим в хлороформе и дихлорметане, но нерастворим в ацетоне, в то время как сополимер, содержащий 80 мол.% звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$, нерастворим в обычных органических растворителях, но растворим в 2-хлорфеноле и гексафторизопропиловом спирте.

Японскими авторами[‡] изучена асимметрическая тройная сополимеризация пропилена и гекс-1-ена с 4-(*трет*-бутил)-стиролом и монооксидом углерода в присутствии комплекса Pd с фосфин-фосфитным лигандом BINAPHOS (14). Показано, что температура стеклования сополимеров зависит от содержания олефина в сополимере.

При сополимеризации монооксида углерода и стирола в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{bipy} - \text{TsOH}$ максимальная скорость сополимеризации ($68 \text{ г} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) наблюдается при молярном отношении $\text{bipy}:\text{Pd} = 15:1$. Замена метанола, используемого в качестве реакционной среды, на ацетон, ТГФ, ДМСО, анилин или ДМФА приводит к резкому снижению скорости сополимеризации и восстановлению Pd(II) до Pd(0). При проведении сополимеризации в петролейном эфире, циклогексане, нитробензоле, этилацетате или фенилэтиловом эфире скорость реакции снижается в 3–4 раза по сравнению со скоростью сополимеризации в метаноле.¹⁷⁴

Влияние природы бидентатного N-N-лиганда на структуру образующегося сополимера монооксида углерода со стиролом было продемонстрировано на примере двух лигандов: диазобутадиена и биоксазолина. Найдено, что в первом случае образуется изотактический сополимер, а во втором — синдиотактический.¹⁷⁵ При использовании в качестве катализатора ацетонитрильного комплекса Pd(II) с 2,2-бис(4-(*S*)-метил-1,3-оксазолин-2-ил)пропаном¹⁷⁶ и (4*S*,4'*S*)-(–)-4,4',5,5'-тетрагидро-4,4'-диизопропил-2,2'-биоксазолом,¹⁷⁷ являющимися лигандами с C_2 -симметрией, были синтезированы изотактический сополимер $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$ и частично изотактический сополимер $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, обладающие высокой оптической активностью. С применением комплексов Pd C_2 -симметрии (*R,R/S,S*)-*trans*-1,2- $[\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \{ \text{N} = \text{CH}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{PdMe}(\text{NCMe})_2)_2] [\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$ и $[\text{C}_2\text{H}_4\{ \text{N} = \text{CH}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{PdMe}(\text{NCMe})_2)_2]_2 [\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$ были получены синдиотактические сополимеры монооксида углерода со стиролом и 4-метилстиролом.¹⁷⁸ Комплексы палладия C_s -симметрии с несимметричными хелатными лигандами на основе 2-(пиразол-1-ил)пиридина, 2-(пиразол-1-ил)пиримидина и 2-[(3,5-диметил)пиразол-1-ил]пиримидина использовались при сополимеризации монооксида углерода с 4-(*трет*-бутил)стиролом. В этом случае были получены сополимеры синдиотактической структуры.¹⁷⁹ Применение пиридинилимидазольных лигандов C_1 -симметрии с различными углеводородными заместителями позволяет получать сополимеры монооксида углерода с 4-(*трет*-

бутил)стиролом различной тактичности, зависящей от заместителя.¹⁸⁰

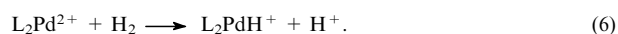
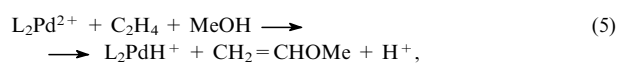
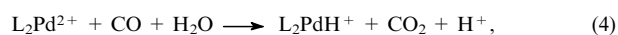
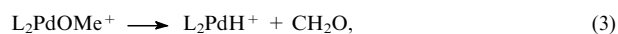
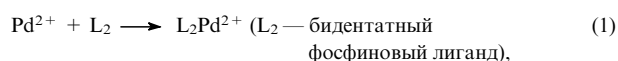
В работе¹⁷⁶ сообщается о получении стереорегулярного блок-сополимера монооксида углерода и 4-(*трет*-бутил)стирола с использованием каталитической системы 2,2'-бипиридил-биоксазолиновый комплекс Pd(II). Бипиридил добавляют к комплексу палладия в процессе синтеза, при этом происходит быстрый обмен лигандами. Образующийся сополимер содержит макромолекулы изотактической и синдиотактической структуры. В зависимости от симметрии применяемого фосфино(дигидрооксазольного) лиганда были получены сополимеры, имеющие изотактическое или атактическое строение.^{181,182} Синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода и гидроксистирола, а также его формиата и ацетата описан в работе¹⁸³. Следует отметить, что $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ может быть заменен на ацетаты редкоземельных металлов (Y, La, Nd, Sm, Dy) или их смеси с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Так, в работе¹⁸⁴ осуществлена сополимеризация монооксида углерода со стиролом в присутствии ацетатов редкоземельных металлов.

III. Механизм чередующейся сополимеризации монооксида углерода

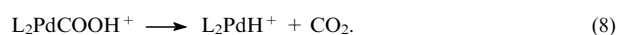
При изучении механизма чередующейся сополимеризации монооксида углерода с олефинами в качестве модельной была выбрана наиболее изученная система этилен-монооксид углерода, а в качестве катализатора — наиболее часто применяемая система $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - дифосфин - кислота.

При формировании катализатора *in situ* в гомогенных условиях в зависимости от природы растворителя (спирт, вода или менее полярный растворитель) между компонентами катализатора и среды могут протекать реакции (1)–(8). Причем при проведении сополимеризации в метаноле каталитически активной частицей будет L_2PdOMe^+ (реакция (2)).¹⁸⁵

В воде и растворителях, содержащих влагу, возможно образование гидридных комплексов Pd (реакции (4), (8)). Кроме того, гидридные формы палладия могут образоваться по реакциям (3), (5) и (6).



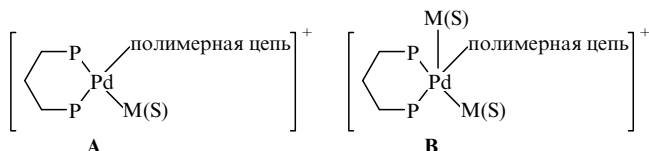
В водной среде помимо частиц L_2PdH^+ присутствуют также частицы L_2PdOH^+ , которые взаимодействуют с CO по реакциям (7) и (8).



Иницирование и рост полимерной цепи. Реакция иницирования полимерной цепи в растворе (т.е. первичное внедрение молекулы CO или C_2H_4 в Pd-алкильный или Pd-ацильный комплекс) достаточно хорошо изучена с помощью различных физико-химических и теоретических методов.^{25,185–202} В работах^{25,186,187,200–202} на основании данных EXAFS, УФ-, ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{31}P и масс-спектрометрии предложена структура каталитически активной частицы, ведущей процесс сополимеризации. В частности уста-

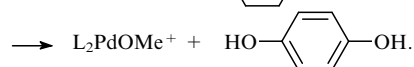
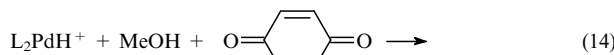
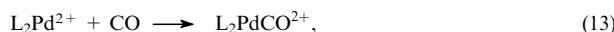
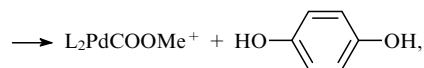
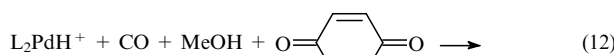
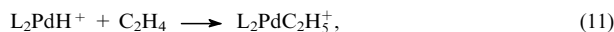
[‡] Y. Kawashima, K. Nozaki, T. Hiyama. *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 577 (2003)

новлено, что активным центром сополимеризации является монохелатный комплекс дифосфина и ацетата палладия. При увеличении молярного отношения дифосфин : палладий до 2 и более монохелатный комплекс переходит в пассивный бисхелатный, который не способен участвовать в реакции сополимеризации. При воздействии на пассивный комплекс палладия кислорода воздуха равновесие сдвигается в сторону образования каталитически активного монохелатного комплекса палладия. Установлена взаимосвязь между содержанием этих комплексов в каталитической системе и величинами скорости и периода индукции в реакции сополимеризации.¹⁸⁵ На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что реакция инициирования сополимеризации CO и C_2H_4 в протонных (спирты) и апротонных растворителях происходит путем внедрения молекул CO и C_2H_4 по связям Pd—OMe и Pd—H соответственно. Следует отметить, что протонные растворители являются не только реакционной средой; они участвуют в реакциях инициирования и обрыва полимерной цепи, а также выполняют роль стабилизатора катиона Pd^{2+} . Найдено,²⁵ что наряду с каталитически активной 16-электронной четырехкоординированной плоскоквадратной частицей $\text{Pd}(\text{d}^8)$ (A) в реакционной зоне присутствует 18-электронная пятикоординированная пирамидальная частица $\text{Pd}(\text{d}^8)$ (B).

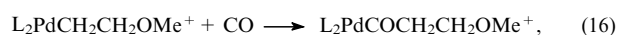


M — мономер (CO или C_2H_4), S — растворитель.

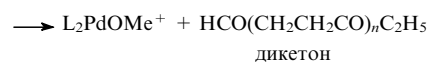
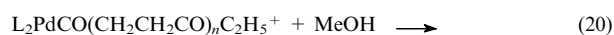
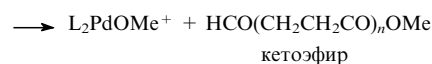
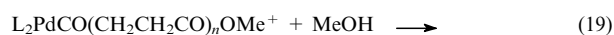
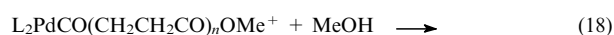
При изучении реакций инициирования и роста полимерной цепи был использован гетерогенный моноцентровый Pd-комплекс — $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Pd}(\text{Me})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$. С помощью поляризационно-модулированной абсорбционной ИК-спектроскопии¹⁸⁶ удалось наблюдать изменения, происходящие в ИК-спектрах при последовательном внедрении молекул CO и C_2H_4 по связи Pd—OMe активной каталитической частицы (реакции (9), (10)). Найдено, что образующиеся в процессе формирования катализатора и на последующих стадиях обрыва и передачи цепи гидридные формы L_2PdH^+ могут вновь превращаться в каталитически активные частицы по реакции (14).



Следует отметить, что в зависимости от природы иницирующей частицы (L_2PdOMe^+ или L_2PdH^+) растущая полимерная цепь будет иметь на одном конце метоксильную или этильную группу (реакции (15)–(17)).



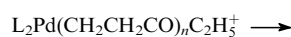
Ограничение (обрыв и передача) полимерной цепи. При передаче полимерной цепи спирту (по реакции протолиза или алкоголиза) на конце цепи могут находиться либо метоксильная, либо этильная группы. В этих случаях возможно образование сополимеров типа диэфира (реакция (18)), кетозфира (реакция (19)) или diketона (реакция (20)). Недавно было показано,²⁰³ что в гомогенной среде (когда длина растущей полимерной цепи не превышает 500) реакция передачи и обрыва полимерной цепи протекает преимущественно путем протолиза активного центра, тогда как в гетерогенной среде (при большой длине полимерной цепи, когда полимер выпадает в осадок) происходят как реакция протолиза, так и алкоголиза. (Для определения скоростей данных реакций в зависимости от типа катализатора и условий реакции сополимеризации требуются дальнейшие систематические исследования.)



При сополимеризации CO и C_2H_4 в воде или в растворителях, содержащих воду, может протекать следующая реакция:



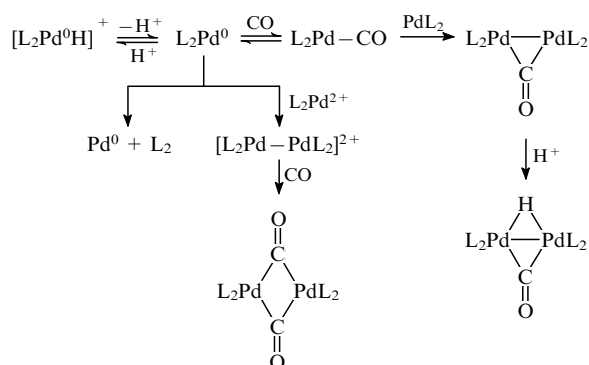
Спонтанный обрыв цепи. При проведении сополимеризации в апротонных растворителях наблюдается спонтанный обрыв полимерной цепи по механизму реакции β -элиминирования (реакции (22), (23)). В этом случае один из концов полимерной цепи будет содержать винильную группу.



Необратимая гибель потенциальных активных центров L_2PdH^+ . Кинетические исследования^{21,22} показывают, что несмотря на стационарный характер сополимеризации, ско-

рость реакции во времени уменьшается, что обусловлено снижением концентрации каталитически активных центров. На схеме 3 приведены наиболее вероятные пути гибели потенциально активных центров L_2PdH^+ (см. 7).

Схема 3



По приведенной выше кинетической схеме был выполнен расчет обратной кинетической задачи и оценены константы скорости отдельных стадий сополимеризации. Полученная модель количественно описывает зависимость начальной скорости процесса от давления сомономеров, а также кинетические кривые расхода сомономеров и молекулярно-массовые характеристики сополимеров при разных давлениях мономерной смеси $CO/CH_2=CH_2$.²⁰³

* * *

Следует отметить, что Pd-комплексы, применяемые в реакциях чередующейся сополимеризации монооксида углерода с различными мономерами, несмотря на их кажущееся отличие от известных катализаторов Циглера–Натта (в том числе от катализаторов металлоценового типа), использующихся в синтезе полиолефинов, имеют с последними ряд общих черт (табл. 4). И в палладиевых комплексах, и в катализаторах Циглера–Натта присутствуют электрофильный катион металла и слабо координирующийся анион. В обоих типах катализаторов катионы металлов имеют координационное число, равное четырем. Вместе с тем катионы металлов в катализаторе Циглера–Натта бывают в основном четырехвалентными и содержат четыре анионных лиганда (два прочно координирующихся (например, Cp-лиганды) и два слабо координирующихся аниона Z^-), а в Pd-комплексах катион Pd двухвалентный и содержит два нейтральных (L) и два слабо координирующихся (Z^-) анион-

Таблица 4. Сравнение катализаторов, используемых в синтезе полиолефинов (А) и поликетонов (В).³

Строение катализатора	А	В
Ион металла	$Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}$	Pd^{II}
Лиганды	$2\text{ Cp}^-, 2\text{ Z}^-$	$2\text{ L}, 2\text{ Z}^-$
Анионы	Некоординирующиеся	Слабокоординирующиеся или некоординирующиеся
Координация	Тетраэдральная	Плоскоквадратная
Строение активного центра		

Примечание. Cp — цикlopentadiенил.

ных лиганда. Активные центры в обоих типах катализаторов в процессе роста полимерной цепи и координации мономера имеют *цис*-структуру. При этом в d^0 -металлоценовом комплексе в образовании *цис*-структуры автоматически участвует псевдотетрагональное координационное окружение металла, а в плоско-квадратном $Pd(d^8)$ -комплексе *цис*-структура обеспечивается присутствием нейтральных лигандов.

IV. Структура и свойства поликетонов

1. Исследование строения и свойств поликетонов

Сополимеры этилена и монооксида углерода были охарактеризованы с помощью методов ЯМР и ИК-спектроскопии. Известно, что в ИК-спектрах низкомолекулярных алифатических поликетонов присутствует интенсивная характеристическая полоса поглощения в области $1715\text{--}1720\text{ см}^{-1}$, соответствующая CO-группе.²⁰⁴ В ИК-спектрах статистических сополимеров этилена и монооксида углерода, содержащих ~1 мол.% монооксида углерода,²⁰⁵ также имеется полоса поглощения в этой области. Однако в ИК-спектре чередующегося сополимера C_2H_4 и CO эта полоса смещена в область 1695 см^{-1} . Частоты колебаний некоторых функциональных групп сополимера CO/ C_2H_4 при комнатной температуре имеют более низкие значения по сравнению с низкомолекулярными модельными аналогами.

При изучении ИК-спектров твердых образцов модельных кетозфиров $MeO(COCH_2CH_2)_nH$ ($n = 1\text{--}5$) было найдено, что полоса поглощения для CO-группы смещается при увеличении n с 1720 до 1700 см^{-1} (см. работу²⁰⁶). Полосы поглощения в ИК-спектре чередующегося сополимера монооксида углерода с этиленом приведены в табл. 5.²⁰⁷

При изучении ИК-спектров сополимера монооксида углерода с этиленом в зависимости от температуры установлено, что в интервале температур $20\text{--}260^\circ\text{C}$ частота колебаний CO-группы смещается с 1692 до 1709 см^{-1} (рис. 1, а), а CH_2COCH_2 -группы — с 1055 до 1062 см^{-1} (рис. 1, б). Колебательные спектры тонких (60 мкм) пленок сополимера этилена и монооксида углерода, нанесенных на покрытые золотом кремниевые подложки, описаны в работах^{208, 209}.

Изучение спектров комбинационного рассеяния света ($120\text{--}3300\text{ см}^{-1}$), ИК-спектров ($10\text{--}3300\text{ см}^{-1}$), отражательно-абсорбционных ИК-спектров ($500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) и спектров поглощения поверхностных электромагнитных волн ($1000\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) пленок поликетона на основе CO и C_2H_4 толщиной $5\text{--}12\text{ нм}$ на поверхности золота показало, что в пленках толщиной $8\text{--}12\text{ нм}$ преобладают ламелярные

Таблица 5. Полосы поглощения в ИК-спектрах сополимера CO/ $CH_2=CH_2$ (25°C , таблетка KBr).²⁰⁷

$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип колебания ^а
3250–3680	Следы H_2O
3392 сл	$2\nu(C=O)$
2912 с	$\nu_{as}(CH_2)$
1692 о.с	$\nu_{as}(C=O)$
1408 с	$\delta_s(CH_2)$
1334 с	$\delta_w, \delta_{tw}(CH_2)$
1260 ср	$\delta_w, \delta_{tw}(CH_2)$
1057 с	$\nu(CH_2-CO-CH_2)$
810 ср	Скелетные колебания
594 ср	Скелетные колебания

^а ν_{as} — асимметричные, δ_w — маятниковые, δ_{tw} — крутильные, δ_s — ножничные колебания.

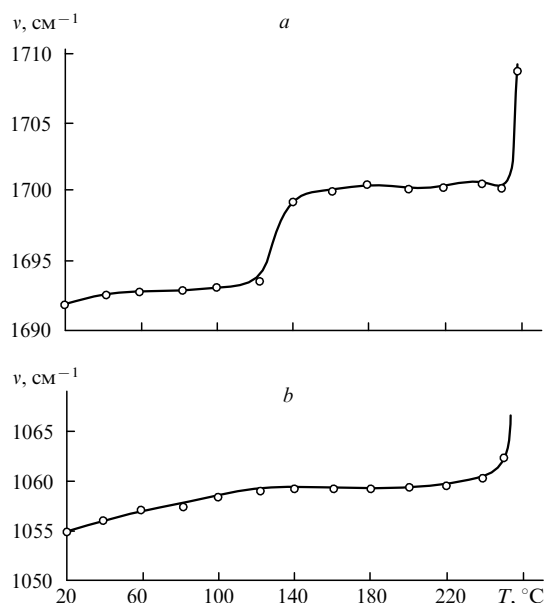


Рис. 1. Влияние температуры на смещение полосы поглощения CO- (a) и CH₂COCH₂-групп (b) в ИК-спектрах сополимера на основе монооксида углерода и этилена.

кристаллы со сложной конформацией цепей, а в пленках толщиной 5 нм — кристаллы с вытянутыми цепями.²¹⁰

Применение спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C позволило определить не только состав статистического сополимера CO/C₂H₄, но и распределение мономерных звеньев по цепи, концевые группы, разветвления и конформационные переходы.²¹¹

В работе²¹² представлены результаты изучения микро-структуры сополимеров CO/C₂H₄ методом ЯМР ¹H и ¹³C, их молекулярно-массовые характеристики, полученные методами осмометрии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а также определены константы *K* и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка в интервале молекулярных масс от 10³ до 10⁶.

Кристаллическая структура сополимера этилена и монооксида углерода с различным соотношением мономерных звеньев в полимерной цепи была изучена в работах^{213–215}. В 1961 г. впервые при изучении свойств ориентированных пленок были определены²¹³ параметры кристаллической структуры чередующегося сополимера этилена и монооксида углерода (*T*_{пл} = 175–185 °C), полученного методом радиационной сополимеризации. Позднее было показано,²¹⁵ что такой чередующийся сополимер имеет β -структуру, причем *ab*-проекция орторомбической ячейки этой структуры подобна той, которую имеет полиэтилен (ПЭ). Чередующийся сополимер этилена и монооксида углерода, полученный каталитическим методом, имеет *T*_{пл} = 250–260 °C и характеризуется так называемой α -структурой. Конформация основной полимерной цепи в обеих структурах одинакова, однако упаковка цепей сильно различается. Это отличие может быть приписано разной ориентации карбонильных групп по отношению к цепям, расположенным в углах элементарной ячейки. Угол между плоскостью макромолекулы и плоскостью *bc* для α - и β -структур составляет 26° и 40° соответственно.

В α -структуре преобразованием симметрии, связывающим угловую и центральную цепи, является $1/2 - x, 1/2 + y, z$; тогда как в β -структуре таким преобразованием является $1/2 + x, 1/2 - y, z$. Таким образом, разница между двумя структурами заключается в повороте центральной цепи на

Таблица 6. Частоты колебаний основных групп сополимера CO/CH₂=CH₂ в ИК-спектре.²⁰⁸

Тип колебания	ν , см ⁻¹		
	α -форма	β -форма	аморфная форма или расплав
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2910–2912	2917	2911
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1692–1694	1697–1700	1708
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1408	1415	1410
$\delta_w, \delta_{tw}(\text{CH}_2)$	1334	1336	1358
$\nu(\text{CH}_2-\text{CO})$	1056	1059	1079
Скелетные	811	804	835, 811, 794 ^a
Скелетные	591–594	603	616, 580, 558 ^a

^a Частоты колебаний, обусловленные возможным протеканием деструктивных процессов в полимере.

угол $\sim 180^\circ$ вокруг оси этой цепи или в трансляции центральной цепи на половину размера элементарной ячейки в направлении оси макромолекулы. В α -структуре диполи всех карбонильных групп ориентированы в одном и том же направлении, тогда как в β -структуре диполи карбонильных групп угловой и центральной цепей направлены в разные стороны. В результате упаковка цепей в α -структуре более плотная, чем в β -структуре (расчетные плотности 1.383 и 1.297 г·см⁻³ соответственно). Поперечное сечение элементарной ячейки перпендикулярно оси волокна, а его площадь составляет 35.2 Å², что несколько меньше площади элементарной ячейки ПЭ (36.2 Å²). В табл. 6 представлены данные о частотах колебаний CO- и CH₂-групп трех форм (α , β и аморфной (или расплава)) сополикетона на основе CH₂=CH₂ и CO.

В табл. 7 приведены экспериментальные значения плотности чередующегося сополимера этилена и монооксида углерода (поликетона, ПОК), параметров кристаллической ячейки и *T*_{пл}, здесь же для сравнения даны аналогичные характеристики для других полимеров.

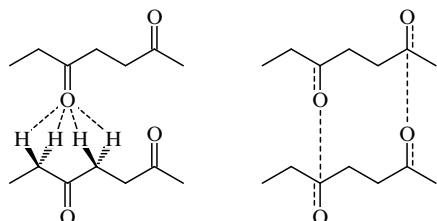
α -Форма ПОК характеризуется большей плотностью и более коротким расстоянием CH₂...C=O (3 Å), чем β -форма (3.41 Å). Это обусловлено образованием межмолекулярных

Таблица 7. Температура плавления, плотность и параметры кристаллической ячейки для различных полимеров.²¹⁶

Полимер	<i>T</i> _{пл} , °C	<i>d</i> , г·см ⁻³	Структура	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å
α -Форма ПОК	См. ^a	1.38	Орторомбическая	6.91	5.12	7.60 ^b
β -Форма ПОК	550	1.30	»	7.97	4.76	7.57 ^b
Полиспирт, полученный из ПОК	410	1.08	—	8.78	5.47	7.47 ^b
ПВС ^c	540	1.35	Моноклинная ($\beta = 91.7^\circ$)	7.81	2.52	5.51
ПЭ	414	1.00	Орторомбическая	7.40	4.93	2.54 ^b

^a α -Структура переходит в β -структуру до начала плавления поликетона (при 110–130 °C). ^b В направлении оси волокна. ^c ПВС — поливиниловый спирт.

связей между CO- и CH₂-группами. При комнатной температуре более стабильной является α -форма, тогда как при температуре $> 140^\circ\text{C}$ существует только β -форма. Температурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ находится в области 113°C (для волокна) и $120 - 140^\circ\text{C}$ (для пленки). Переход $\beta \rightarrow \alpha$ наблюдается только при вытяжке образцов ПОК. Это позволяет сделать вывод о том, что α - и β -формы сополимера характеризуются различной силой межмолекулярной когезии, обусловленной наличием водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия.



С использованием метода молекулярной динамики была построена компьютерная 3D-модель поликетона. Рассчитанные значения плотности и параметров кристаллической решетки в широком интервале температур практически совпали с экспериментальными данными. С помощью 3D-модели было показано, что кристаллическая структура α - и β -фаз в значительной мере определяется кулоновским взаимодействием между полярными карбонильными группами.²¹⁷

Тройные сополимеры этилен-монооксид углерода- α -олефин (α -олефин — пропилен,^{218,219} бут-1-ен и гекс-1-ен²¹⁸) были изучены методами широкоугольной и малоугловой рентгенокопии, ДСК и спектроскопии комбинационного рассеяния. Сополимеры, содержащие гекс-1-ен, имеют большую кристалличность, чем сополимеры, содержащие пропилен и бут-1-ен. Относительное содержание макромолекул α -формы в тройных сополимерах уменьшается в ряду гекс-1-ен $>$ бут-1-ен $>$ пропилен.²¹⁸ На рис. 2 и 3 представлены спектры комбинационного рассеяния сополимеров этилен-монооксид углерода-пропилен, содержащих макромолекулы α - и β -форм. Из рис. 3 видно, что содержание макромолекул α -формы в сополимере уменьшается с увеличением содержания пропилена.

Методами ДСК, спектроскопии КР и широкоугольной рентгенокопии изучена кристаллическая структура двойного CO/C₂H₄ и тройного C₂H₄/CO/C₃H₆ (1.2, 2.9, 4.6 и 7.2 мол.% пропилена) сополимеров и определено содержание α - и β -форм в них.²²⁰ Исследовано влияние стерео- и региорегулярности сополимера пропилена с монооксидом

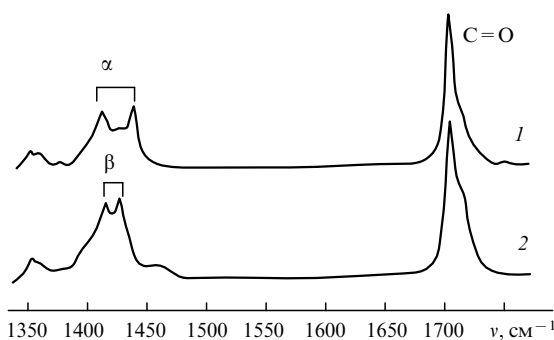


Рис. 2. Спектры КР чередующихся сополимеров этилен-монооксид углерода-пропилен, содержащих макромолекулы α - (кривая 1) и β -формы (кривая 2).

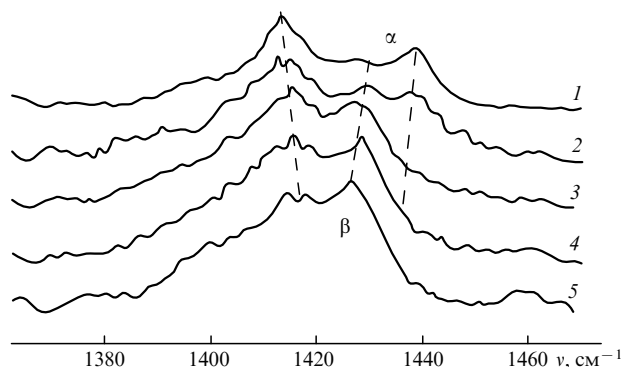


Рис. 3. Спектры КР чередующихся сополимеров этилен-монооксид углерода-пропилен с различным содержанием пропилена. [C₃H₆], мол. %: 0 (1), 1.2 (2), 2.9 (3), 4.6 (4), 7.2 (5).

углерода на его кристаллическую структуру и макроскопические свойства.[§]

С помощью методов рентгенокопии, оптической и электронной микроскопии изучены структура и морфология кристаллов сополимера этилена и монооксида углерода, полученных при кристаллизации полимера из смеси ГФИП и гидрохинона.²²¹

В работах^{222–224} изучена кристаллическая структура изо- и синдиотактического сополимеров СО со стиролом и некоторыми его производными. Основные кристаллографические характеристики этих сополимеров приведены в табл. 8.

Таблица 8. Кристаллографические параметры сополимеров монооксида углерода со стиролом или его производными.

Параметры	Сополимер CO/CH ₂ =CHPh		Сополимер CO/CH ₂ =CHC ₆ H ₄ R (см. ²²²)		
	изотактический ²²⁴	синдиотактический ²²²	R = <i>p</i> -F	R = <i>m</i> -Me	R = <i>p</i> -Me
<i>a</i> , Å	8.367	15.20	15.59	16.14	35.54
<i>b</i> , Å	7.574	6.166	6.168	6.816	6.262
<i>c</i> , Å	5.47	7.590	7.551	7.580	7.536
β , град	100.0	102.5	98.8	100.3	96.0
<i>d</i> _{расч.} , Å	1.347	1.262	1.388	—	—
$\Gamma \cdot \text{см}^{-3}$					

Сополимер стирола (или *трет*-бутилстирола) и монооксида углерода, имеющий синдиотактическое строение, может быть превращен в сополимер атактического строения нагреванием в органическом основании (например, в третичном амине, *N*-алкиламида или феноляте щелочного металла) при $40 - 200^\circ\text{C}$ ²²⁵ или обработкой сополимера в среде NaOH – MeOH – THF.²²⁶

В ИК-спектрах сополимеров монооксид углерода-ДЦПД наблюдаются полосы поглощения высокой интенсивности в областях 1790 и 1721 см^{-1} (для димеров **A**), что указывает на наличие енольной лактонной структуры, и 1775 , $1710 - 1735 \text{ см}^{-1}$ (для тримеров **B**), что свидетельствует о присутствии γ -лактонной и эфирной винильной групп.¹¹¹

§ Д.В.Анохин, В.М.Неверов, С.Н.Чвалун, Н.П.Бессонова, Ю.К.Годовский, F.Hollmann, U.Merer, B.Rieger. *Высокомолекулярные соединения*, **46A**, 69 (2004).

В спектрах ЯМР ^{13}C этих сополимеров имеются сигналы в области 178–179 (атом углерода карбонильной группы в лактонной структуре **A**), 147–149 (атомы углерода эфирной винильной группы в структуре **B**), 130–136 (атомы C_{sp^2} циклопентенового кольца) и 116–120 м.д. (атом углерода в спирокетальной структуре **B**). Образование концевых лактонных групп может рассматриваться как случай внутримолекулярного ограничения цепи при взаимодействии с метанолом (реакция метанолиза), приводящем обычно к образованию концевых эфирных групп.

2. Термические и термодинамические свойства

При изучении плавления сополимеров этилена и монооксида углерода было высказано предположение о том, что повышение $T_{\text{пл}}$ у статистических сополимеров монооксида углерода и этилена по сравнению с ПЭ обусловлено уменьшением свободы вращения из-за присутствия карбонильных групп.²¹³ Определение теплоты плавления для ряда статистических сополимеров этилена и монооксида углерода показало, что чередующийся сополимер характеризуется $T_{\text{пл}} = 244^\circ\text{C}$ и низкой энтропией плавления.²²⁷ В результате изучения плавления низко- и высокомолекулярных чередующихся сополимеров монооксида углерода и этилена установлено, что их максимальные температуры плавления равны 278°C , теплоты плавления составляют 4 и $6.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энтропии плавления — 7.3 и $11.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно.²¹⁴ В случае двойных сополимеров $\text{MeCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$ или $\text{EtCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$ наличие боковых заместителей в соседнем по отношению к карбонильной группе положении способствует образованию макромолекул, имеющих менее регулярное строение. Такие сополимеры обладают более низкими значениями $T_{\text{пл}}$ и меньшей растворимостью в обычных растворителях. Включение пропилена в полимерную цепь при тройной сополимеризации этилена, пропилена и монооксида углерода приводит к заметному уменьшению $T_{\text{пл}}$ образующегося тройного сополимера, что положительно сказывается на условиях его переработки. На рис. 4 представлены зависимости теплоты плавления (рис. 4,а), кристалличности (рис. 4,б) и $T_{\text{пл}}$ (рис. 4,с) тройных сополимеров этилен–монооксид углерода– α -олефин (α -олефин — пропилен, бут-1-ен, гекс-1-ен) от концентрации α -олефина.²²⁸

Как уже отмечалось выше, при сополимеризации пропилена и α -олефинов с монооксидом углерода возможно образование макромолекул с полиспирокетальной структурой. В случае сополимера пропилена и монооксида углерода полиспирокетальная структура переходит в обычную кетонную при растворении сополимера в гексафторизопропиловом спирте или при нагревании до 70°C (энтальпия процесса от -11.8 до $-10.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это значение близко к расчетной величине энтальпии ($-10.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) полимеризации ацетона.²²⁹ Полиспирокетальные структуры сополимеров бут-1-ен–монооксид углерода и гепт-1-ен–монооксид углерода более стабильны, чем полиспирокетальная структура сополимера пропилен–СО. Полиспирокетальная структура сополимера гепт-1-ен–монооксид углерода не переходит в кетонную даже при растворении в хлороформе. Следует отметить, что сополимеры, содержащие спирокетальную структуру, по своим физико-химическим свойствам отличаются от сополимеров с кетонной структурой. Так, например, сополимеры монооксида углерода с бут-1-еном и гепт-1-еном, имеющие кетонное строение, полностью растворимы в ацетоне, тогда как эти же сополимеры, содержащие макромолекулы спирокетальной и кетонной структуры, в ацетоне не растворяются.⁸³

Кинетика кристаллизации двух образцов тройного сополимера этилен–пропилен–монооксид углерода, содержа-

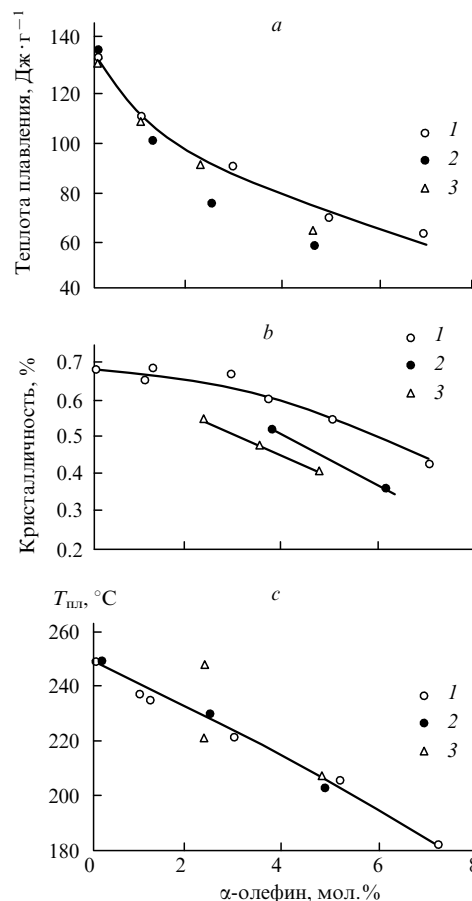


Рис. 4. Влияние концентрации α -олефина на теплоту плавления (а), кристалличность (б) и $T_{\text{пл}}$ (с) сополимеров этилен–СО–пропилен (1), этилен–СО–бут-1-ен (2), этилен–СО–гекс-1-ен (3).²²⁸

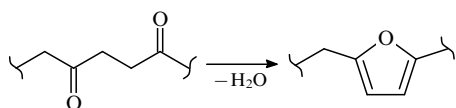
щих 3 и 6 мол.% пропилена, была изучена в работе²³⁰. При эпитаксиальной кристаллизации двойного сополимера этилен–монооксид углерода, осуществленной методом гипозтектического роста на кристаллах гидрохинона, оси полимерных цепей располагаются параллельно поверхности гидрохинона.²²¹ Методом туннельной электронной микроскопии (ТЭМ) изучена эпитаксиальная кристаллизация (при температурах 150–190°C) сополимера монооксида углерода с этиленом на кристаллах NaCl и KI из раствора в нитробензоле. Показано, что форма и ориентация макромолекулярных цепей на поверхности субстрата зависят от его природы.^{231–233} Выращенные в изотермическом режиме (при 139°C в течение 24 ч) из 0.01 мас.% раствора в нитробензоле кристаллы сополимера содержали только макромолекулы α -формы (они были охарактеризованы с помощью методов ТЭМ и малоугловой рентгенооскопии), тогда как кристаллы сополимера, выращенные на поверхности щелочных металлов, содержали макромолекулы двух (α и β) форм.²³⁴

Детальное исследование особенностей кристаллизации и плавления трех образцов сополимера этилен–монооксид углерода–пропилен (I–III)

Образец	$[\text{C}_3\text{H}_6]$, мол. %	M_w	$M_w : M_n$
I	0	$4 \cdot 10^4$	3.09
II	6	$8 \cdot 10^4$	2.99
III	6	$4 \cdot 10^4$	2.32

методами ДСК, широкоугольной и малоугольной рентгенооскопии и оптической микроскопии было выполнено в работе²³⁵. Авторы отмечают уменьшение $T_{пл}$ примерно на 1°C , теплоты плавления на $2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ и кристалличности образцов при каждом их повторном нагреве до $T_{пл}$, что обусловлено реакциями сшивки. Определены теплоты плавления для кристаллических (100%) двойного $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ (β -форма) и тройного $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ (β -форма) сополимеров: 239 ± 11 и $226 \pm 16 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Толщина ламелей увеличивается линейно с повышением температуры кристаллизации. Изотермическая кристаллизация двойного сополимера происходит быстрее, чем тройного. На основе всестороннего анализа было сделано заключение, что равновесные $T_{пл}$ для двойного и тройного высокомолекулярного и двойного низкомолекулярного сополимеров равны 278, 252 и 249.5°C соответственно.

Из-за высокой $T_{пл}$ сополимеров этилена и монооксида углерода возникают трудности при их переработке в изделия. Это объясняется тем, что при повышенной температуре наряду с термодеструкцией возможно протекание реакции конденсации, приводящей к образованию фурановых структур в полимерной цепи по следующей схеме:



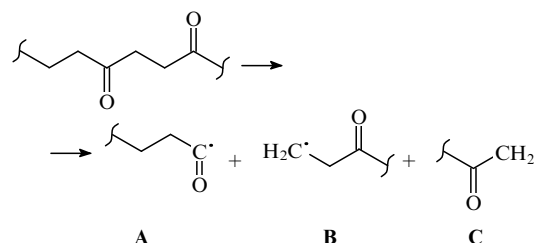
В работе²³⁶ изучена термодеструкция сополимера монооксида углерода с этиленом при 500°C с образованием линейных поликетонов, дикетонов и низкомолекулярных продуктов. При изучении методом FP-GCMS (Flash Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry) процесса термодеструкции этого полимера в вакууме при температурах выше $T_{пл}$ сополимера было обнаружено образование винилкетонов разной молекулярной массы.²³⁷

Деструкция образцов сополимера монооксида углерода с этиленом, содержащих 70 ($[\eta] = 0.41 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$) и 15 м.д. Pd ($[\eta] = 2.5 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$), была изучена методами ДТГА, масс-спектрометрии, УФ- и ИК-спектроскопии. Найдено, что сополимер начинает терять массу примерно при 290°C ; максимальная потеря массы происходит при $370\text{--}410^\circ\text{C}$. Основными продуктами распада сополимера при температурах до 215°C являются полифурановые структуры и вода. Остаток после пиролиза в инертной среде и в вакууме составляет 30 и 10 мас.% соответственно. В результате пиролиза полимер полностью утрачивает растворимость в гексафторизопропиловом спирте, а также кристалличность, оцениваемую по полосам поглощения в области $1082\text{--}1056 \text{ см}^{-1}$. Реакция сшивки полимерных цепей начинается при 230°C и сопровождается образованием этилена, монооксида углерода и низкомолекулярных кетонов. Разрыв полимерных цепей при такой сравнительно низкой температуре приводит к образованию макрорадикалов, которые могут погибать как при межмолекулярной передаче, так и бимолекулярно.

Среди продуктов пиролиза при 500°C были обнаружены CO , CO_2 , вода, линейные низкомолекулярные поликетоны, производные цикlopentanона, ароматические соединения (фенолы, ароматические кетоны и углеводороды, имеющие би- и полициклическую структуру). При пиролизе предварительно «состаренного» сополимера в больших количествах выделяется вода, CO_2 , и образуются фурановые, фенольные и ароматические производные, а также линейные поликетоны. Термораспад сополимера может быть объяснен протеканием реакций альдольной конденсации и/или дегидратации с образованием фурановых структур при температурах ниже 260°C .

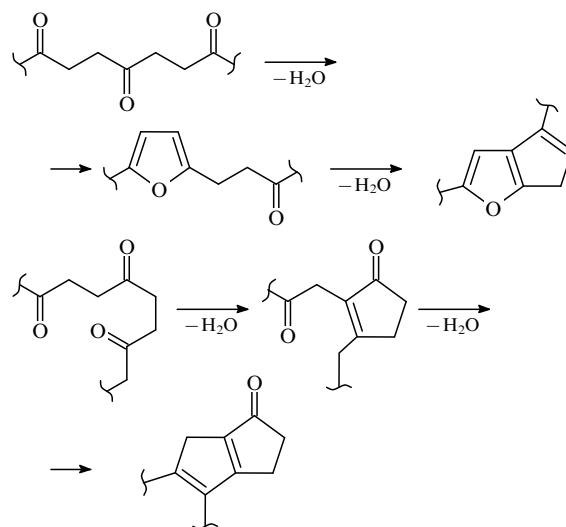
На основании данных ДСК высказано предположение, что процесс деструкции начинается в аморфных областях сополимера.^{238, 239}

Пиролиз при 550°C и термораспад при 350 и 400°C сополимера этилена и монооксида углерода исследован в работе²³⁹. Методами ГХ и масс-спектрометрии были проанализированы летучие продукты термораспада, а методами ИК-, УФ- и видимой спектроскопии — структурные изменения в сополимере. Установлено, что все летучие продукты образуются из радикалов типа А–С:



В зависимости от времени и температуры выдерживания сополимера его цвет изменяется от белого до бледно-желтого и темно-коричневого, при этом он частично или полностью теряет растворимость в гексафторизопропиловом спирте (вследствие протекания реакций сшивки полимерных цепей). Анализ ИК-спектров термически состаренных сополимеров монооксида углерода и этилена показывает, что процесс старения сопровождается образованием новых функциональных групп (схема 4).

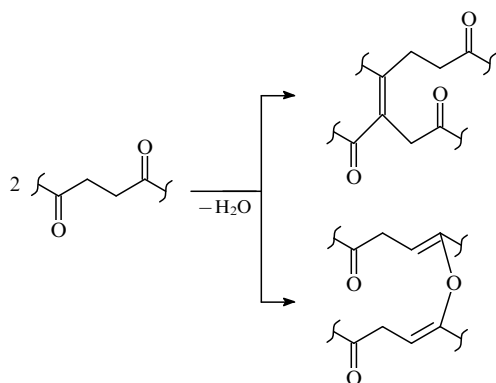
Схема 4



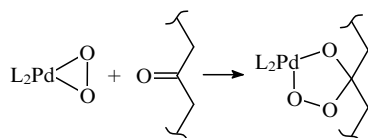
Кроме того, из-за сшивки полимерных цепей сополимер теряет кристалличность и становится аморфным. Сшивка макромолекул сополимера может протекать в соответствии со схемой 5.

В работах^{240, 241} методом ТГА изучено влияние остатков Pd-катализатора на потерю массы сополимера этилен–монооксид углерода–пропилен в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. На основании данных ДТГА установлено, что в инертной атмосфере максимальная потеря массы (10–30%) полимера наблюдается при содержании $[\text{Pd}] \approx 300$ м.д. (рис. 5,а), а при термодеструкции на воздухе она практически не зависит от содержания Pd до 600–800 м.д. и начинает уменьшаться только при содержа-

Схема 5



нии Pd > 800 м.д. (рис. 5, *b*). На этом основании высказано предположение, что следы палладия не оказывают влияния на температуру начала термораспада в присутствии кислорода, что, по-видимому, связано с образованием стабильных комплексов палладия с молекулярным кислородом и последующей реакцией их с сополимером по следующей схеме:

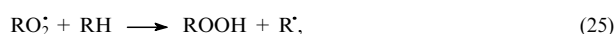


Обнаружено, что степень окисления палладия (Pd(II) или Pd(0)) оказывает влияние на деструкцию сополимера. Так, в первом случае деструкция начинается при температуре на 60°C ниже, чем во втором.

В инертной атмосфере термораспад уменьшается при увеличении содержания палладия (> 300 м.д.) в сополимере. Реакции сшивки в сополимере протекают тем активнее, чем больше содержание палладия[¶] в сополимере.²⁴⁰

При содержании Pd < 6 м.д. из сополимера этилен-монооксид углерода-пропилен могут быть отформованы прозрачные образцы, не изменяющие окраски.²⁴²

При исследовании неингибированного окисления сополимеров CH₂=CH₂/CO (при 170–200°C) и MeCH=CH₂/CO (при 80–180°C) было установлено, что закономерности окисления этих сополимеров сильно отличаются друг от друга и имеют сложный характер.^{243, 244} Кинетика поглощения кислорода в ходе окисления первого сополимера характеризуется наличием двух четко выраженных стационарных участков с энергиями активации 203 и 133 кДж·моль⁻¹. Для второго сополимера наблюдается уменьшение скорости окисления при увеличении температуры (> 140°C) (отрицательный температурный коэффициент) с кажущейся энергией активации – 59 кДж·моль⁻¹. Механизм этого явления связан с переходом «стандартного» механизма окисления (реакции (24), (25)) к механизму, существенную роль в котором играет распад радикала RO₂[•] (реакция (26)).



Поиск соединений, которые могли бы быть использованы для стабилизации поликетонов при их переработке в изделия,

[¶] Следы ионов переходных металлов часто применяют в качестве катализаторов деструкции полимерных материалов как в присутствии, так и в отсутствие кислорода.²⁴¹

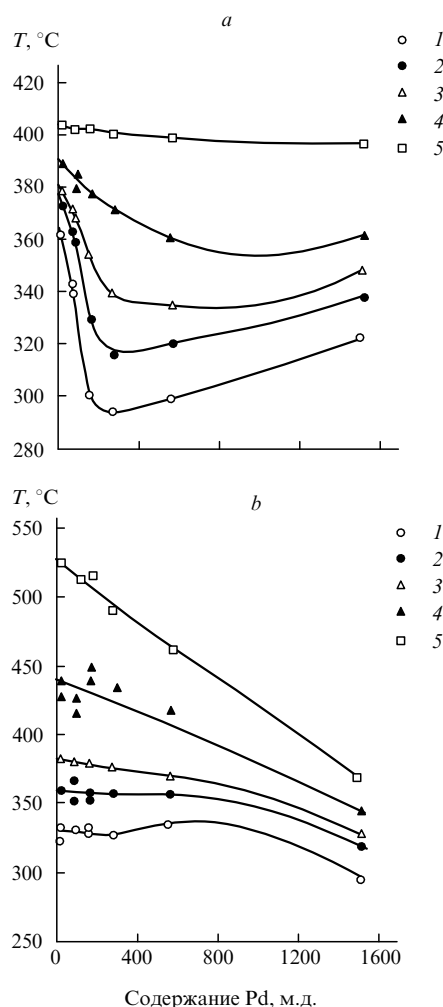


Рис. 5. Влияние содержания палладия в сополимере этилен-монооксид углерода-пропилен на потерю его массы в инертных условиях (*a*) и на воздухе (*b*).

Потеря массы, %: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 75 (5).

показал, что лучшими стабилизаторами являются ароматические карбодииимиды, моно- и полиэпоксисоединения, β-дикетоны и эфиры целлюлозы в сочетании с гидроксипапитом. Основными критериями оценки эффективности использования стабилизаторов при переработке поликетонов были степень кристалличности (СК), смещение температуры кристаллизации при втором цикле нагрев-охлаждение (Δ*T*), величина теплоты кристаллизации (*C*₂) при втором цикле и отношение высоты пика при втором цикле кристаллизации к ширине пика на середине его высоты (*C*_{h/w}) (табл. 9).

Фотодеструкция сополимеров CH₂=CH₂/CO и MeCH=CH₂/CO была изучена в анаэробных условиях. Показано, что скорость фотоокисления при комнатной температуре не зависит от содержания палладия в сополимере. Фотостабильность сополимера CO/MeCH=CH₂ оказалась ниже фотостабильности сополимера CO/CH₂=CH₂ вследствие протекания реакций окисления по механизмам Норриш-1 и Норриш-2 (см.²⁴⁶) (окисление сополимера CO/CH₂=CH₂ происходит только по механизму Норриш-1 (см.²⁴⁷)).

Изучены фотолиз и γ-радиолиз сополимеров CO и CH₂=CH₂, а также последующие термические и химические превращения образцов при повышении температуры облучения (от –196 до 27°C).^{248, 249} Основной реакцией при фото-

Таблица 9. Эффективность различных стабилизаторов (по данным ДСК).²⁴⁵

Стабилизатор ^a	Степень кристалличности	ΔT , °C	C_2 , Дж·г ⁻¹	$C_{h/w}$
Stabaxol P (1%)	0.73	12.1	–77	3.2
Stabaxol P (2%) + CaHA (2%)	0.88	5.1	–95	5.7
Stabaxol P (1%) + CaHA (1%) + R50 (1%)	0.85	2.7	–98	5.6
R50 (2%) + CaHA (2%)	0.81	1.3	–92	7.7
R83 (2%) + CaHA (2%)	0.77	–1.2	–81	3.0
ERL 4221 (2%)	0.70	10.7	–72	1.8
ERL 4221 (1%) + CaHA (1%) + R50 (1%)	0.77	3.3	–86	6.7
ERL 4221 (1%) + CaHA (1%) + R83 (1%)	0.75	5.7	–84	4.1
ERL 4221 (1%) + Naugard 445 (1%)	0.71	14.0	–68	1.0
DEN 444 (2%)	0.71	13.2	–79	2.2
Монооксид лимонена (2%)	0.68	14.0	–74	1.0
Этилцеллолоза (1%)	0.62	19.0	–68	2.1
Гидроксипропил-целлолоза (1%)	0.62	21.0	–65	1.8
Irganox 1425 (2%)	0.57	25.2	–62.8	–
Naugard 445 (2%)	0.48	41.2	–47.9	–
Stabaxol P (2%)	0.38	53.0	–37.3	–

^a Принятые обозначения: Stabaxol P — 2,2',6,6'-тетраизопропилдифенилкарбодимид, CaHA — гидроксипатит, R50, R83 — β -дикетоны, ERL 4221, DEN 444 — эпоксиды, Naugard 445 — алкилированный дифениламин, Irganox 1425 — бис[моноэтил(3,5-дипроп-бутил-4-гидроксibenзил)фосфонат]кальция.

лизе является разрыв полимерной цепи с образованием алкильных и ацильных радикалов с квантовыми выходами $\varphi_R = 2 \cdot 10^{-4}$ при -196°C и $\varphi_R = 2 \cdot 10^{-3}$ при 27°C . Основными продуктами фотолиза сополимера при 27°C являются этан, этилен и монооксид углерода. При радиолизе сополимера при -196°C образуются те же алкильные и ацильные радикалы, что и при фотолизе. Доля последних при дозе ≤ 50 кГр составляет $\sim 50\%$ всех парамагнитных центров.

В работе²⁵⁰ изучена биodeградация сополимера $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и проведено сравнение полученных результатов с данными по биodeградации ПЭ и целлофана. Показано, что данный сополимер по способности к биodeструкции занимает промежуточное положение между ПЭ и целлофаном.

Начаты систематические исследования термодинамических характеристик чередующихся сополимеров. Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии определена температурная зависимость теплоемкости, найдены температуры и энтальпии физических превращений двойных сополимеров монооксида углерода с этиленом,²⁵¹ пропиленом,²⁵² стиролом,²⁵³ эндо-дициклопентадиеном²⁵⁴ и норборнадиеном.[†]

Большой практический интерес представляет исследование смесей поликетонов с различными полимерами (в качестве компатибилизаторов). Показано, что сополимер пропилен и монооксида углерода образует гомогенные прозрачные смеси с сополимером стирола и акрилонитрила

(САН), содержащим 37 мас.% акрилонитрила.⁸⁶ При увеличении содержания САН от 20 до 90 мас.% температура стеклования смеси возрастает от ~ 30 до 100°C , что хорошо согласуется с зависимостью T_g от состава полимерной смеси, описываемой уравнением Фокса. В то же время при смешивании сополимера пропилен и монооксида углерода с полистиролом или сополимером стирола и малеинового ангидрида образуются хрупкие гетерогенные смеси. Физико-механические свойства исходного и наполненного стекловолном (30 мас.%) тройного сополимера этилен – монооксид углерода – пропилен (с содержанием пропилен 5–6 мас.%), полученных методом инъекционного формования с контролируемой вытяжкой, сопоставляются в работе²⁵⁵.

При изучении термораспада синдиотактического сополимера монооксид углерода – стирол методом ТГА было установлено, что процесс протекает в три этапа. Энергия активации наиболее быстрого второго этапа термораспада, равная 31 ккал·моль⁻¹, меньше энергии активации термораспада полистирола (ПС) (55 ккал·моль⁻¹), что свидетельствует о меньшей стабильности сополимера $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CHPh}$. Фотолиз сополимера приводит к уменьшению его молекулярной массы и к потере массы. Образующиеся при фотолизе сополимера макрорадикалы инициируют полимеризацию метилметакрилата (ММА) с образованием блок-сополимера CO – стирол и полиметилметакрилата.¹⁷⁷ Фотолиз образцов сополимеров монооксид углерода – 4-(*трет*-бутил)стирол ($M_n = 44\,000 - 53\,000$, $M_w/M_n = 1.2 - 1.4$), в том числе образца, содержащего ^{13}CO , был изучен с применением метода спектроскопии ЭПР с временным разрешением на двух частотах: в диапазонах X (9.5 ГГц) и Q (35.1 ГГц).⁹⁷

3. Механические и другие свойства сополикетонов

К настоящему времени наиболее подробно изучены свойства тройных ($\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}/\text{MeCH}=\text{CH}_2$) и в меньшей степени двойных ($\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}$) чередующихся сополимеров, которые имеют торговое название Carilon (фирма Shell Chemical Co) или Ketoneks (фирма British Polymer Co).

Методами рентгеновской дифрактометрии и ДСК изучены образцы пленок сополимера $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}/\text{MeCH}=\text{CH}_2$, содержащего 0–14.6 мол.% пропилен, до и после вытяжки в 3–6 раз. Показано, что вытяжка способствует образованию звеньев α -формы в сополимере, причем чем меньше скорость вытяжки, тем больше образуется звеньев α -формы в сополимере.²⁵⁶ При увеличении содержания пропилен в сополимере от 0 до 14.6% температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается от 91 до 60°C , одновременно уширяется пик плавления.

Изучено влияние температуры ($0 - 80^\circ\text{C}$) на механические свойства (разрывную прочность и характер разрушения при одноосном и двухосном испытаниях) монолитных и полых цилиндрических образцов сополимера $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}/\text{MeCH}=\text{CH}_2$, содержащего 6 мол.% пропилен. Полученные в результате этого исследования данные были сопоставлены с расчетными данными для модельного анизотропного материала.^{257, 258}

В работе²⁵⁹ методами ДСК, ДМТА, ИК-спектроскопии, широкоугольной рентгеновской дифракции, электронной микроскопии изучено влияние различных условий экструзии (скорость сдвига, скорость охлаждения) при формировании полых цилиндрических образцов на механические свойства сополимера этилен – монооксид углерода – пропилен, содержащего 6 мол.% пропилен ($T_{пл} = 225^\circ\text{C}$, $T_g = 12^\circ\text{C}$, молекулярная масса $1 \cdot 10^5$, кристалличность 33–35%, плотность 1.24 г·см⁻³). Кристаллическая структура и морфология этого сополимера были изучены методом рентгеновской

[†] Н.Н.Смирнова, Т.А.Быкова, Т.Г.Кулагина, Л.В.Никищенкова, Г.П.Белов, Е.В.Новикова. *Изв. АН. Сер. хим.*, (2004), в печати.

дифракции, ДСК и ТЭМ. Установлено, что $T_{пл}$ сополимера линейно уменьшается при увеличении содержания пропилена от 6 до 10 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания пропилена в сополимере (10–16%) практически не влияет на его $T_{пл}$.²⁶⁰ Полученные результаты согласуются с данными, опубликованными в работах^{261, 262}.

Методом экструзии при температурах 250, 255 и 266°C были получены высокопрочные (1.1 ГПа) и высокомодульные (13 ГПа) волокна из четырех образцов (I–IV) сополимеров $CH_2=CH_2/CO/MeCH=CH_2$.

Образец	$[C_3H_6]$, мол. %	M_w	$M_w : M_n$
I	6.0	$4 \cdot 10^4$	2.84
II	6.0	$6 \cdot 10^4$	3.00
III	3.5	$6 \cdot 10^4$	3.10
IV	0	$4 \cdot 10^4$	3.10

Методами ДСК, широко- и малоугловой рентгенооскопии, сканирующей электронной микроскопии изучены структура и морфология полученных волокон. Найдено, что в тройных сополимерах $CH_2=CH_2/CO/MeCH=CH_2$ кристаллической фазой во всех случаях является β -форма. В двойном сополимере $CH_2=CH_2/CO$ в зависимости от скорости охлаждения наряду с основной β -формой присутствует и α -форма.²⁶³ Зависимости физико-механических свойств, кристалличности и $T_{пл}$ сополимеров этилен–СО–пропилен от количества пропилена, содержащегося в образцах I–IV, представлены на рис. 6, 7.

Морфологические особенности и механизмы образования трещин в образцах тройного сополимера $CH_2=CH_2/CO/MeCH=CH_2$ (Carilon DP P1000) с кристалличностью 38%, полученных методом инъекционного формования и прессования, были изучены методами ДСК, динамического механического анализа, оптической микроскопии.²⁶⁴

Исследования таких сополимеров, выполненные методом термоэластометрии в температурном интервале 13–54°C при давлениях 30–100 МПа, показывают,²⁶⁵ что термодинамические параметры терполимеров (удельные объемы, коэффициенты термического расширения и сжимаемости) ухудшаются по мере увеличения содержания блоков $(-C_2H_4CO-)_n$, тогда как теплофизические характеристики (тепло- и температуропроводность, удельная теплоемкость) практически не зависят от состава сополимера. Колоколоподобные зависимости ньютоновской вязкости²⁶⁶ и магнитной восприимчивости²⁶⁷ от содержания блоков $(-C_2H_4CO-)_n$ в сополимере этилен–монооксид углерода–пропилен удалось описать в рамках классической теории сополимеризации, считая строго чередующиеся сополимеры

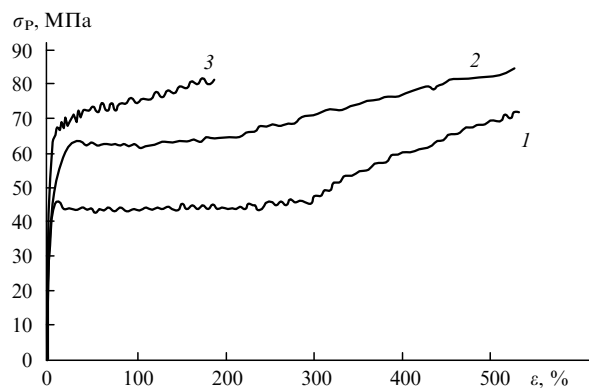


Рис. 6. Зависимость нагрузка – удлинение для образцов I (кривая 1), III (кривая 2) и IV (кривая 3).

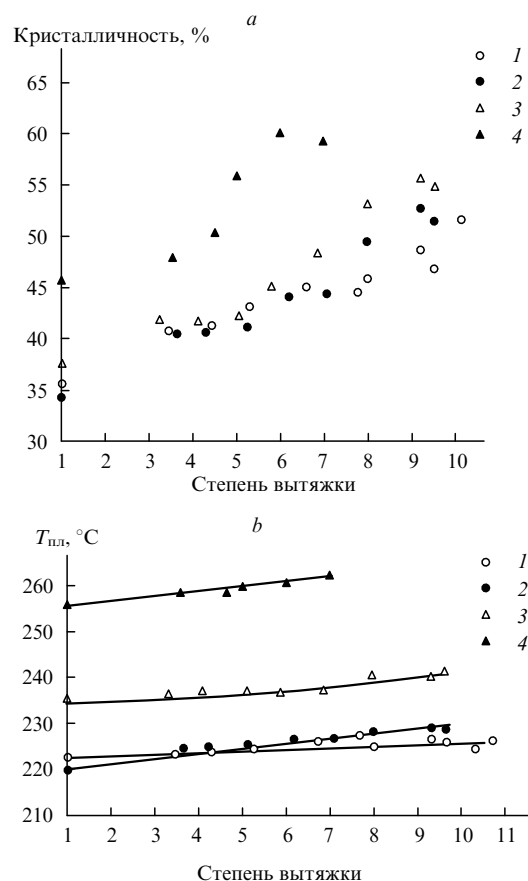


Рис. 7. Зависимость кристалличности (a) и $T_{пл}$ (b) образцов I–IV (точки 1–4 соответственно) от степени вытяжки.

$CH_2=CH_2/CO$ и $MeCH=CH_2/CO$ «виртуальными гомополимерами», а строго чередующийся тройной сополимер $CH_2=CH_2/CO/MeCH=CH_2$ — «виртуальным сополимером».

Согласно данным рентгеноструктурного анализа,^{266–268} сополимеры этилен–СО–пропилен при комнатной температуре являются «рентгеноаморфными», однако на кривых теплоемкости в области температур выше температуры стеклования ($T_g \approx 17^\circ C$) наблюдаются участки, отвечающие слабым эндотермическим эффектам. В этой же области температур интенсивность диэлектрической релаксации не уменьшается с ростом температуры, а наоборот, возрастает. Более того, были обнаружены эффекты гистерезиса вязкоупругих характеристик сополимеров в расплаве при нагревании исходных образцов до $227^\circ C$ и последующем их охлаждении до $127^\circ C$.²⁶⁸ Совокупность этих данных свидетельствует о том, что длительное выдерживание сополимеров при комнатной температуре способствует возникновению сетки нанокристаллитов $CH_2=CH_2/CO$, пронизывающей непрерывную фазу некристаллизующихся блоков $MeCH=CH_2/CO$. Низкие значения параметра формы из уравнения Коломогорова–Аврами в сочетании с исключительно большими временами полупериода нанокристаллизации²⁶⁹ согласуются с представлением о том, что нанокристаллиты образуются по механизму боковой агрегации блоков $CH_2=CH_2/CO$, которая замедляется непрерывной фазой $MeCH=CH_2/CO$.

Установлено, что энергия активации релаксационных процессов при низких температурах равна $14 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при повышенных температурах — $38–61 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Модуль Юнга тройного сополимера $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}/\text{MeCH}=\text{CH}_2$, содержащего ~50% звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$, на три порядка ниже модуля Юнга двойного сополимера $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}$ (1.6 ГПа). С увеличением содержания звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$ в тройном сополимере его теплота плавления слегка увеличивается, а T_g уменьшается от 22°C (для двойного сополимера $\text{MeCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$) до 3°C (для тройного сополимера, содержащего 80 мас.% звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$).²⁶⁹

В работе²⁷⁰ изучены диэлектрические (в интервале частот $10^{-1}-10^6$ Гц) и механические свойства тройных сополимеров (с содержанием звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$ от 0 до 80 мас.% и молекулярной массой $12 \cdot 10^4 - 22.8 \cdot 10^4$), а также определены их температуры стеклования и плавления. Структурные изменения, происходящие в образцах тройных сополимеров $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}/\text{MeCH}=\text{CH}_2$, содержащих 47 и 69% звеньев $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}-$, при их деформации изучены методами рентгенографии и ДСК. Показано, что большие обратимые деформации обусловлены в основном аморфной составляющей сополимера.²⁷¹

Изучено влияние молекулярной массы поликетона и условий формирования его поверхности (например, при прессовании) на поверхностные энергетические характеристики.[‡]

Хорошая адгезия чередующегося сополимера этилен-СО к органическим и неорганическим материалам позволяет изготавливать из этого сополимера композиционные материалы без применения специальных адгезивов. Свойства ненаполненного и наполненного стекловолокном сополимера $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}$ приведены в табл. 10. Изучено влияние различных способов поверхностной обработки стекловолокна на прочностные свойства композитов.[§]

Таблица 10. Свойства чередующегося сополимера $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CH}_2$.¹¹

Свойство	Ненаполненный сополимер	Сополимер, наполненный стекловолокном (30 мас.%)
Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.24	1.45
Индекс расплава (240°C, 2.16 кг), $\text{г} \cdot (10 \text{ мин})^{-1}$	6	5
Разрывная прочность, МПа	55	120
Разрывное удлинение, %	350	3
Температура размягчения по Вика (5 кг), °C	205	215
Усадка, %	2	0.3–0.7

Благодаря специфической структуре полимерной цепи и кристалличности (30–50%) поликетон не подвергается гидролизу. В отличие от других полимеров, таких как ПА, ПК и полиэфиры, они устойчивы к воздействию водных растворов слабых кислот и неорганических солей (табл. 11).²⁷²

‡ С.А.Богданова, О.Р.Шашкина, Г.П.Белов, О.Н.Голодков, В.П.Барабанов, И.А.Старостина. *Высокомолекулярные соединения*, (2004), в печати.

§ Ю.Н.Смирнов, Г.П.Белов, В.В.Барелко, О.Н.Голодков, Е.В.Новикова, А.Д.Помогайло, К.Е.Данилов. *Пласт. массы*, (2004), в печати.

Таблица 11. Влияние различных сред на разрывную прочность чередующегося сополимера $\text{CO}/\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (для сравнения приведены данные для полиамида (ПА)).²⁷²

Среда	σ_r , МПа	
	поликетон	ПА
Контрольный опыт при 50%-ной влажности	57.7	57.2
Вода	59.2	33.1
Морская вода	60.0	33.1
Водные растворы		
MeCOOH (5 мас.%)	57.9	33.8
CaCl ₂ (мас.%)	60.0	33.8
Антифриз	59.2	35.8
H ₂ SO ₄ (30 мас.%)	59.3	Растворяется
ZnCl ₂ (50 мас.%)	46.2	Растворяется
HCl (10 мас.%)	64.7	Растворяется
NaOH (1 мас.%)	58.6	28.2
NaOH (10 мас.%)	60.0	28.9

Длительное выдерживание поликетона в спиртах, этилацетате, бензоле и метилэтилкетоне не сказывается на его свойствах, а выдерживание в хлорсодержащих (трихлорэтилен, дихлорметан, хлороформ) и полярных апротонных растворителях (DMCO, N-метилпирролидон) приводит к набуханию полимера (происходит увеличение веса от 8 до 35 мас.%) и снижению его прочности (до 30%). Высокая гидролитическая и химическая устойчивость поликетона сочетается с его хорошими барьерными свойствами к углеводородам, кислороду и углекислому газу (табл. 12). Данные о проницаемости, коэффициентах диффузии и растворимости трех газов (гелий, кислород и углекислый газ) в тройном сополимере этилен-пропилен-монооксид углерода (0.93:0.07:1) приводятся в работе²⁷³.

Высокая скорость кристаллизации поликетона обеспечивает короткую продолжительность цикла формования изделий на его основе (см. табл. 12) без последующего кондиционирования, что существенно сокращает производственные затраты.

V. Модификация поликетонатов

Химическая модификация поликетонатов по карбонильной группе позволяет создавать новые классы хиральных и ахиральных полимеров, которые сами могут служить в дальнейшем исходными материалами для создания совершенно новых низко- и высокомолекулярных соединений путем проведения реакций в полимерных цепях.

Ахиральные сополимеры $\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{CO}$ и атактический сополимер $\text{MeCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$ могут быть превращены в полифураны,²⁷⁵ политиофены,²⁷⁵ полиоксимы,^{276–278} полициангидриды,^{1, 276} полиспирты.^{1, 216, 275–283} При восстановлении изотактического сополимера $\text{MeCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$ литий-алюминийгидридом был получен полиспирт, стереохимия которого в тот момент не была определена.⁸³ Позднее¹⁶¹ при использовании тетрабутиламонийборгидрида было осуществлено количественное восстановление изотактического сополимера $\text{MeCH}=\text{CH}_2/\text{CO}$ в полиспирт и установлено (методом ЯМР ¹³C) присутствие в нем энантиомеров ($S:R = 70:30$).

Получены также полиацетали,^{284, 285} полиамины,^{1, 286, 287} поли(α -гидроксифосфоновые кислоты),^{1, 288} политиолы,^{1, 289} полиамиды,^{1, 290} полиоксимы,^{1, 290} поликетозиферы,²⁹¹ поликетоксимы,²⁷⁸ диоксолансодержащие производные,²⁹² азот- и серосодержащие гетероциклические производные поли-

Таблица 12. Проницаемость по отношению к O₂, CO₂, влаге и другие показатели полимеров, используемых для упаковки пищевых продуктов.²⁷⁴

Полимер ^a	Проницаемость			Экструзиру- емость	Скорость крис- таллизации	Продолжи- тельность формования
	O ₂	CO ₂	90%-ная влаж- ность (38°C)			
ПА (аморфный)	4–19	39	59–79	Плохая	См. ^b	Средняя
ПА (кристаллический)	—	—	98	—	—	—
ПЭТФ (аморфный)	31–97	78–295	20–28	Средняя	См. ^b	Высокая
ПЭТФ (кристаллический)	8.9–19	39–58	4.7–4.9	Хорошая	Низкая	Очень высокая
ПП	1170	3100	2.08	»	Высокая	Низкая
ПК	777–970	1170	1239	Средняя	См. ^b	Средняя
CH ₂ =CH ₂ /CO/MeCH=CH ₂	8–19	93	12–47	Очень хорошая	Высокая	Очень низкая
CH ₂ =CH ₂ /CO	8–19	93	44–67	То же	»	То же

^a Принятые сокращения: ПА — полиамид, ПЭТФ — полиэтилентерефталат, ПП — полипропилен, ПК — поликарбонат. ^b Аморфный полимер.

кетона,^{293, 294} полимерные 1,2-дикетоны.²⁹⁵ Исследовано молекулярно-топологическое строение поликетона, модифицированного аминами.[¶]

VI. Области применения

Из чередующихся сополимеров олефинов и СО могут быть получены высокопрочные волокна с максимальной прочностью 3.8–3.9 ГПа, сохраняющие 85–90% прочности даже при 140°C. Благодаря высокой полярности эти волокна обладают более низким крипом,[†] чем волокна из ПЭ и ПЭТФ. Высокоориентированные волокна имеют удлинение при разрыве 4–5% и начальный модуль 50–55 ГПа.²¹⁶

Высокомолекулярные двойные (СО/MeCH=CH₂) и тройные (CH₂=CH₂/CO/MeCH=CH₂) сополимеры, имеющие состав (C₂H₄/CO):(C₃H₆/CO) = 1:1, обладают высокой эластичностью и по своим механическим свойствам подобны поливинилхлориду (ПВХ), по барьерным свойствам (проницаемость по отношению к N₂, O₂ и СО₂) занимают промежуточное положение между полиэтиленом высокой плотности и ПВХ, а по проницаемости влаги — близки к полиуретану. Недавно появилось сообщение о получении низкомолекулярных тройных сополимеров CH₂=CH₂/CO/MeCH=CH₂ с $M_n = (1.5–5.0) \cdot 10^3$ под торговой маркой Carilite Oligomer, которые могут подвергаться сшивке под действием полифункциональных аминов или превращаться в полиаминопироллы по реакции с несимметричными диаминами.⁹³

С увеличением длины цепи в α -олефине температура стеклования сополимеров α -олефин–монооксид углерода уменьшается от 25°C (для сополимера СО/MeCH=CH₂) до –60°C (для сополимера додец-1-ен–монооксид углерода), а контактный угол увеличивается от 65° (для СО/MeCH=CH₂) до 110° (для сополимера окт-1-ен–монооксид углерода); при дальнейшем увеличении длины цепи α -олефина (>C₆) контактный угол практически не изменяется. При тройной сополимеризации пропилен–монооксид углерода–высший α -олефин снижения T_g можно добиться путем увеличения содержания высшего α -олефина.

Рост спроса на термостабильные и легко перерабатываемые полимеры, имеющие специфические свойства по газопроницаемости, обусловлен увеличением потребностей в

упаковке для пищевых продуктов. В этом отношении чередующиеся сополимеры олефинов и монооксида углерода особенно привлекательны вследствие их высокой термостабильности и химической стойкости. Они отличаются хорошими барьерными характеристиками (к газам), не уступающими нейлону и ПЭТФ; совместимостью с другими упаковочными полимерными материалами (например, нейлоном, ПК, ПВС). Сочетание высокой химической стойкости и низкой проницаемости делает поликетоны привлекательными и для использования в качестве защитных покрытий и химических контейнеров особенно там, где существует необходимость предотвращения улетучивания органических соединений в окружающую среду. Поликетоны могут использоваться для изготовления труб и шлангов, применяемых при перекачке химикатов. В этом случае наряду с химической устойчивостью и низкой проницаемостью требуется высокая механическая и абразивная прочность полимеров.

Благодаря высокой адгезии к органическим и неорганическим материалам чередующиеся сополимеры могут быть использованы для создания конструкционных материалов с высокими прочностными характеристиками. Низкий коэффициент трения, высокая прочность и сравнительно низкий удельный вес позволяют рекомендовать их для применения в машиностроении (различные зубчатые передачи и аналогичные конструкции).

Низкомолекулярные поликетоны представляют интерес для препаративной и малотоннажной химии. Например, этилвинилкетон и 1,4-дикетоны могут быть использованы для получения замещенных циклопентанонов, которые являются структурным элементом натуральных ароматических соединений, обладающих запахом жасмина.²⁹⁶

* * *

В настоящем обзоре предпринята попытка рассмотреть и проанализировать основные аспекты нового и очень перспективного в практическом и научном плане направления — синтеза чередующихся сополимеров монооксида углерода с различными мономерами. Особое внимание уделено поиску новых Pd(II), Ni(II), Cu(II) и Ru(II)-катализаторов, новых лигандов, и модификации уже известных катализаторов, используемых при синтезе чередующихся сополимеров на основе монооксида углерода и олефинов, диенов, стирола и их производных. Рассмотрены некоторые свойства получаемых сополимеров и области их применения.

¶ Ю.А.Ольхов, Ю.Н.Смирнов, О.Н.Голодков, Г.П.Белов. *Пласт. массы*, (2004), в печати.

† Крип (ползучесть) — процесс нарастания во времени деформации материала в режиме постоянной нагрузки.

Производимые в настоящее время в промышленном масштабе чередующиеся тройные сополимеры на основе монооксида углерода, этилена и пропилена (так называемые алифатические поликетоны) относятся к новому классу конструктивных полимеров, сочетающих в себе высокую температуру плавления (220–260°C), хорошую адгезию к органическим и неорганическим материалам, высокую прочность, хорошую хемостойкость и др.

Естественно, что проведенные в течение последних 10–15 лет научные исследования и промышленные разработки (со времени начала исследований эффективной сополимеризации монооксида углерода с этиленом) — это лишь начало всестороннего изучения чередующейся сополимеризации СО с различными мономерами.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33248, 01-03-07004) и ИНТАС (грант 00-00677).

Литература

1. A.Sen. *Adv. Polym. Sci.*, **73/74**, 125 (1986)
2. A.Sen. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 303 (1993)
3. E.Drent, P.H.M.Budzelaar. *Chem. Rev.*, **96**, 663 (1996)
4. Г.П.Белов. *Высокомолекулярные соединения*, **40Б**, 503 (1998)
5. Г.П.Белов. *Высокомолекулярные соединения*, **43С**, 1651 (2001)
6. Г.П.Белов. *Кинетика и катализ*, **42**, 336 (2001)
7. C.Bianchini, A.Meli. *Coord. Chem. Rev.*, **225**, 35 (2002)
8. R.A.M.Robertson, D.J.Cole-Hamilton. *Coord. Chem. Rev.*, **225**, 67 (2002)
9. *Нефтегазовые технологии*, (1), 80 (1997)
10. G.P.Belov, O.N.Golodkov, K.Z.Gumargalieva, I.G.Kalinina, A.S.Semenov. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **25**, (5), Т/72 (1998)
11. P.Maplestone. *Mod. Plast.*, (3), 23 (1995)
12. Пат. 2577208 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 6143c (1952)
13. Пат. 4076911 США; *РЖХим.*, 19С366 (1978)
14. Пат. 3835123 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 132273q (1977)
15. A.Sen, T.W.Lai. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3520 (1982)
16. Пат. 1636417 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), 76 (1991)
17. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, Г.П.Белов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2181 (1990)
18. Г.П.Белов, Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, В.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **35**, 1585 (1993)
19. Е.Г.Чепайкин, А.П.Безрученко, А.А.Лещева. *Кинетика и катализ*, **40**, 348 (1999)
20. Пат. 0121965 Европа; *Chem. Abstr.*, **102**, 46423t (1985)
21. Г.П.Белов, О.Н.Голодков, Е.В.Новикова. *Высокомолекулярные соединения*, **40А**, 419 (1998)
22. О.Н.Голодков, Е.В.Новикова, В.И.Смирнов, М.С.Габутдинов, Г.П.Белов. *Журн. прикл. химии*, **70**, 2000 (1997)
23. Пат. 0560455 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 165225m (1994)
24. J.Kiji, A.Yamada, F.Bertini, G.Audisio. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 598 (2001)
25. H.-K.Luo, Y.Kou, X.-W.Wang, D.-G.Li. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 91 (2000)
26. Пат. 0301664 Европа (1988)
27. A.X.Zhao, J.C.W.Chien. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2735 (1992)
28. Z.Jiang, G.M.Dahlen, K.Houseknecht, A.Sen. *Macromolecules*, **25**, 2999 (1992)
29. F.Benetollo, R.Bertani, G.Bombieri, L.Toniolo. *Inorg. Chim. Acta*, **233**, 5 (1995)
30. V.L.K.Valli, H.Alper. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1715 (1995)
31. E.Drent, J.A.M.VanBroekhoven, M.J.Doyle. *J. Organomet. Chem.*, **417**, 235 (1991)
32. Пат. 0272728 Европа; *Chem. Abstr.*, **109**, 191059c (1988)
33. Пат. 0319083 Европа (1988)
34. Пат. 0263564 Европа; *Chem. Abstr.*, **109**, 111084w (1988)
35. Пат. 0508502 Европа (1992)
36. Пат. 0361584 Европа (1989)
37. A.Vavasori, L.Toniolo, G.Cavinato, F.Vistentin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **204**, 295 (2003)
38. Пат. 0489473 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 192551j (1992)
39. Пат. 0443687 Европа; *Chem. Abstr.*, **115**, 233131b (1991)
40. C.Bianchini, A.Meli, G.Muller, W.Oberhauser, E.Passaglia. *Organometallics*, **21**, 4965 (2002)
41. C.Bianchini, H.M.Lee, A.Meli, S.Moneti, F.Vizza, M.Fontani, P.Zanello. *Macromolecules*, **32**, 4183 (1999)
42. C.Bianchini, H.M.Lee, P.Barbaro, A.Meli, S.Moneti, F.Vizza. *New J. Chem.*, **23**, 929 (1999)
43. C.Bianchini, H.M.Lee, A.Meli, W.Oberhauser, M.Peruzzini, F.Vizza. *Organometallics*, **21**, 16 (2002)
44. C.Bianchini, H.M.Lee, A.Meli, W.Oberhauser, F.Vizza, P.Brüggeller, H.B.Rainer, C.Langes. *Chem. Commun.*, 777 (2000)
45. C.C.Lu, J.C.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5272 (2002)
46. B.Milani, E.Alessio, G.Mestroni, A.Sommazzi, F.Garbassi, E.Zangrando, N.Bresciani-Pahor, L.Randaccio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1903 (1994)
47. B.Milani, E.Alessio, G.Mestroni, E.Zangrando, L.Randaccio, G.Consiglio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1021 (1996)
48. B.Milani, L.Vicentini, A.Sommazzi, F.Garbassi, E.Chiarparin, E.Zangrando, G.Mestroni. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3139 (1996)
49. Пат. 0759453 Европа; *Chem. Abstr.*, **126**, 238813n (1997)
50. J.Schwarz, E.Herdtschek, W.A.Herrmann, M.G.Gardiner. *Organometallics*, **19**, 3154 (2000)
51. Пат. 2160745 РФ; *Бюл. изобрет.*, (35), 23 (2000)
52. Пат. 0590942 Европа; *Chem. Abstr.*, **121**, 109887n (1994)
53. Пат. 0707025 Европа; *Chem. Abstr.*, **125**, 34348 (1996)
54. Y.Koide, A.R.Barron. *Macromolecules*, **29**, 1110 (1996)
55. Y.Koide, S.G.Bott, A.R.Barron. *Organometallics*, **15**, 2213 (1996)
56. M.G.Gardiner, W.A.Herrmann, C.P.Reisinger, J.Schwarz, M.Spiegler. *J. Organomet. Chem.*, **572**, 239 (1999)
57. S.Doherty, G.R.Eastham, R.P.Toose, T.H.Scanlan, D.Williams, M.R.J.Elsegood, W.Clegg. *Organometallics*, **18**, 3558 (1999)
58. S.Doherty, E.G.Robins, M.Nieuwenhuyzen, P.A.Champkin, W.Clegg. *Organometallics*, **21**, 4147 (2002)
59. Y.C.Chen, C.L.Chen, J.T.Chen, S.T.Liu. *Organometallics*, **20**, 1285 (2001)
60. О.В.Гусев, А.М.Кальсин, Т.А.Пеганова, П.В.Петровский, Г.П.Белов, Е.В.Новикова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1119 (2000)
61. O.V.Gusev, A.M.Kalsin, M.G.Peterleitner, P.V.Petrovskii, K.A.Lyssenkov, N.G.Akhmedov, C.Bianchini, A.Meli, W.Oberhauser. *Organometallics*, **21**, 3637 (2002)
62. I.Brassat, W.Keim, S.Killat, M.Mothrath, P.Mastrolilli, C.F.Nobile, G.Suranna. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **157**, 41 (2000)
63. U.Klabunde, T.H.Tulip, D.C.Roe, S.D.Ittel. *J. Organomet. Chem.*, **334**, 141 (1987)
64. S.Y.Desjardins, K.J.Cavell, J.L.Hoare, B.W.Skelton, A.N.Sobolev, A.H.White, W.Keim. *J. Organomet. Chem.*, **544**, 163 (1997)
65. W.Klaur, J.Bongards, G.Reiß. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3894 (2000)
66. B.Domhöver, W.Kläui, A.Kremer-Aach, R.Bell, D.Mootz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3050 (1998)
67. G.Verspui, G.Papadogiannakis, R.A.Sheldon. *Chem. Commun.*, 401 (1998)
68. *Polym. News*, **24**, 313 (1999)
69. A.Batistini, G.Consiglio. *Organometallics*, **11**, 1766 (1992)
70. Пат. 5245123 США (1992)
71. Пат. 5227464 США (1992)
72. Пат. 5237047 США (1992)
73. Пат. 0702045 Европа (1995)
74. Пат. 5243026 США (1992)
75. Пат. 5331083 США (1993)
76. Пат. 5567801 США (1993)
77. Пат. 0534570 Европа (1992)
78. Пат. 0520584 Европа; *Chem. Abstr.*, **118**, 169797f (1993)
79. Пат. 0572087 Европа; *Chem. Abstr.*, **121**, 10209f (1994)
80. Пат. 0559288 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 192571c (1994)
81. J.A.Grande. *Mod. Plast.*, (1), 28 (1997)

82. P.K.Wong, J.A.VanDoorn, E.Drent, O.Sudmeijer, H.A.Stil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2**, 986 (1993)
83. Z.Jiang, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4455 (1995)
84. Пат. 0181014 Европа (1985)
85. A.S.Abu-Surrah, B.Rieger. *Top. Catal.*, **7**, 165 (1999)
86. S.C.de Vos, W.Huhn, B.Rieger, M.Moller. *Polym. Bull.*, **42**, 611 (1999)
87. Z.Jiang, A.Sen. *Macromolecules*, **27**, 7215 (1994)
88. A.Bronco, G.Consiglio. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 355 (1996)
89. J.C.Yuan, S.J.Lu. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4069 (2001)
90. J.C.Yuan, S.J.Lu. *Organometallics*, **20**, 2697 (2001)
91. G.Verspui, J.Feiken, G.Papadogianakis, R.A.Sheldon. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **146**, 299 (1999)
92. C.Bianchini, H.Lee, A.Meli, S.Moneti, V.Patinec, G.Petrucchi, F.Vizza. *Macromolecules*, **32**, 3859 (1999)
93. W.P.Mul, H.Dirkzwager, A.A.Broekhuis, H.J.Heeres, A.J.van der Linden, A.G.Orpen. *Inorg. Chim. Acta*, **327**, 147 (2002)
94. A.Held, L.Kolb, M.A.Zuideveld, R.Thomann, S.Mecking, M.Schmid, R.Pietruschka, E.Lindner, M.Khanfar, M.Sunjuk. *Macromolecules*, **35**, 3342 (2002)
95. E.Amevor, R.Bürli, G.Consiglio. *J. Organomet. Chem.*, **497**, 81 (1995)
96. D.J.Liaw. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 309 (1993)
97. A.S.Abu-Surrah, K.Lappalainen, M.Kettunen, T.Repo, M.Leskela, H.A.Hodali, B.Rieger. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 599 (2001)
98. Пат. 0229408 Европа (1986)
99. Пат. 0399617 Европа (1990)
100. Пат. 5106952 США (1990)
101. Пат. 5177184 США (1992)
102. D.Roberto, M.Catellanni, G.P.Chusohi. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2115 (1988)
103. Г.А.Корнеева, И.И.Керов, З.Х.Ибрагимова, В.И.Куркин, К.Л.Маковецкий, Е.В.Сливинский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 368 (1998)
104. P.H.P.Brinkmann, G.A.Luinstra. *J. Organomet. Chem.*, **572**, 193 (1999)
105. B.A.Markies, K.A.N.Verkerk, M.H.P.Rietveld, Y.Boersma, H.Kooijman, A.Z.Spek, G.VanKoten. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1317 (1993)
106. D.J.Liaw, B.-F.Lay. *Polym. J.*, **28**, 266 (1996)
107. Е.В.Новикова, Г.П.Белов. *Высокомолекулярные соединения*, **44A**, 1878 (2002)
108. S.Kacker, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10591 (1995)
109. D.-J.Liaw, J.-Sh.Tsai, H.-Ch.H.Sang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1785 (1998)
110. M.D.E.Forbes, J.C.Barborak, K.E.Dukes, Sh.R.Ruberu. *Macromolecules*, **27**, 1020 (1994)
111. T.Kawaguchi, M.Kanno, T.Yanagihara, Y.Inoue. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **143**, 253 (1999)
112. S.Kacker, Z.Jiang, A.Sen. *Macromolecules*, **29**, 5852 (1996)
113. M.Kettunen, A.S.Abu-Surrah, T.Repo, M.Leskela. *Polym. Int.*, **50**, 1223 (2001)
114. H.-A.Klok, P.Eibeck, M.Schmid, A.S.Abu-Surrah, M.Moller, B.Rieger. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2759 (1997)
115. K.Nozaiki, F.Shibahara, S.Elzner, T.Hiyama. *Can. J. Chem.*, **79**, 593 (2001)
116. S.Murtuza, S.B.Harkins, A.Sen. *Macromolecules*, **32**, 8697 (1999)
117. J.Furukawa, Y.Isida, T.Saegusa, H.Fujii. *Makromol. Chem.*, **89**, 263 (1965)
118. J.T.Lee, P.J.Thomas, H.Alper. *J. Org. Chem.*, **66**, 5424 (2001)
119. M.Allmendinger, R.Eberhardt, G.Luinstra, B.Rieger. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5646 (2002)
120. D.Takeuchi, Y.Sakaguchi, K.Osakada. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4530 (2002)
121. J.T.Lee, H.Alper. *Chem. Commun.*, 2189 (2000)
122. S.Kacker, S.J.Kim, A.Sen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1251 (1998)
123. R.D.Dghaym, K.J.Yaccato, B.A.Arndtsen. *Organometallics*, **17**, 4 (1998)
124. L.Jia, E.Ding, W.R.Anderson. *Chem. Commun.*, 1436 (2001)
125. C.Moineau, G.Mele, H.Alper. *Can. J. Chem.*, **79**, 587 (2001)
126. S.Kim, D.Takeuchi, S.Osakada. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 666 (2003)
127. D.Takeuchi, S.Kim, K.Osakada. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2685 (2001)
128. S.Kim, D.Takeuchi, K.Osakada. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 762 (2002)
129. A.Mücke, B.Rieger. *Macromolecules*, **35**, 2865 (2002)
130. Пат. 0264159 Европа (1987)
131. Пат. 0272727 Европа; *Chem. Abstr.*, **109**, 191089n (1988)
132. Пат. 0315279 Европа (1988)
133. Пат. 0351023 Европа (1989)
134. Пат. 0345847 Европа (1989)
135. Пат. 0251373 Европа (1987)
136. R.P.Nieuwhof, A.T.M.Marcelis, R.Wursche, B.Rieger. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2484 (2000)
137. K.Nozaiki, Y.Kawashima, T.Oda, T.Hiyama, K.Kanie, T.Kato. *Macromolecules*, **35**, 140 (2002)
138. Г.П.Белов. *Пласт. массы*, (2), 37 (2001)
139. Пат. 0315266 Европа (1988)
140. Пат. 0357101 Европа (1989)
141. Пат. 0504985 Европа (1992)
142. S.L.Borkowsky, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **29**, 6377 (1996)
143. Пат. 0429105 Европа (1990)
144. J.-C.Yuan, S.-J.Lu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2919 (2000)
145. D.-J.Liaw, J.-Sh.Tsai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2759 (1997)
146. J.Tsuiji, Sh.Hosaka. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **3**, 703 (1965)
147. M.Grazini, G.Carturan, U.Belluco. *Chim. Ind. (Milan)*, **53**, 939 (1971)
148. D.-J.Liaw, J.-Sh.Tsai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1157 (1997)
149. Е.В.Новикова, Г.П.Белов, W.Klaui, A.A.Солотнов. *Высокомолекулярные соединения*, **45A**, 1605 (2003)
150. A.L.Safir, B.M.Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 643 (1998)
151. R.P.Hughes, J.Powell. *J. Organomet. Chem.*, **60**, 409 (1973)
152. T.Hung, P.W.Jolly, G.Wilke. *J. Organomet. Chem.*, **190**, C5 (1980)
153. R.Santi, M.Marchi. *J. Organomet. Chem.*, **182**, 117 (1979)
154. A.Behr, K.-D.Juszak. *J. Organomet. Chem.*, **255**, 263 (1983)
155. J.H.Groen, C.J.Elsevier, K.Vrieze. *Organometallics*, **15**, 3445 (1996)
156. S.Kacker, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10028 (1997)
157. J.-Ch.Choi, I.Yamaguchi, K.Osakada, T.Yamamoto. *Macromolecules*, **31**, 8731 (1998)
158. K.Osakada, Y.Takenaka, J.-C.Choi, I.Yamaguchi, T.Yamamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1505 (2000)
159. Y.Takenaka, K.Osakada. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3571 (2001)
160. R.Wursche, B.Rieger. In *Proceedings of the 5th International Symposium on Polymers for Advances Technologies. Part 1*. Leipzig. 1997. P. 22
161. K.Nozaiki, H.Komaki, Y.Kawashima, T.Hiyama, T.Matsubara. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5340 (2001)
162. B.Milani, A.Anzilutti, L.Vicentini, S.A.Santi, E.Zagrande, S.Geremia, G.Mestroni. *Organometallics*, **16**, 5064 (1997)
163. B.Milani, G.Corso, G.Mestroni, C.Carfagna, M.Formica, A.Musco. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Homogeneous Catalysis, England, 1998*. P. C.10
164. B.Milani, A.Scarel, G.Mestroni, S.Gladiali, R.Taras, C.Carfagna, L.Mosca. *Organometallics*, **21**, 1323 (2002)
165. B.Milani, G.Corso, G.Mestroni, C.Carfagna, M.Formica, R.Seraglia. *Organometallics*, **19**, 3435 (2000)
166. S.Stoccoro, G.Alesso, M.A.Cinellu, G.Minghetti, A.Zucca, A.Bastaro, C.Claver, M.Manassero. *J. Organomet. Chem.*, **664**, 77 (2002)
167. A.Macchioni, G.Bellachioma, G.Cardaci, M.Travaglia, C.Zuccaccia, B.Milani, G.Corco, E.Zagrande, G.Mestroni, C.Carfagna, M.Formica. *Organometallics*, **18**, 3061 (1999)
168. A.Aeby, G.Consiglio. *Helv. Chim. Acta*, **81**, 35 (1998)
169. A.Aeby, G.Consiglio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 655 (1999)
170. S.Kacker, J.A.Sissano, D.N.Schulz. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 752 (2000)

171. A.Aeby, A.Gsponer, G.Consiglio. *J. Am Chem. Soc.*, **120**, 11000 (1998)
172. R.Santi, A.M.Romano, R.Garrone, I.Abbondanza, M.Scalabrini, G.Bacchilega. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 25 (1999)
173. A.Sen, Z.Jiang. *Macromolecules*, **26**, 911 (1993)
174. Y.Feng, J.Sun, Y.Zhu, W.Chen. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1283 (1997)
175. C.Carfagna, G.Gatti, D.Martini, C.Pettinari. *Organometallics*, **20**, 2175 (2001)
176. M.Brookhart, M.I.Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7219 (1996)
177. S.Bartolini, C.Carfagna, A.Musco. *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 9 (1995)
178. C.R.Baar, M.C.Jennings, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **20**, 3459 (2001)
179. A.Bastero, A.Ruiz, J.A.Reina, C.Claver, A.M.Guerrero, F.A.Jalón, B.R.Manzano. *J. Organomet. Chem.*, **619**, 287 (2001)
180. A.Bastero, A.Ruiz, C.Claver, B.Milani, E.Zagrande. *Organometallics*, **21**, 5820 (2002)
181. M.Sperrle, A.Aeby, G.Consiglio, A.Pfaltz. *Helv. Chim. Acta*, **79**, 1387 (1996)
182. M.Brookhart, M.I.Wagner, G.G.A.Balavoine, H.A.Haddou. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3641 (1994)
183. Y.Feng, J.Sun, Y.Fanglian, Y.Yingbo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 855 (1998)
184. F.Yao, C.Xu, L.Deng, Y.Bai, J.Zhang, J.Sun. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 642 (2002)
185. А.П.Пивоваров, Е.В.Новикова, Г.П.Белов. *Коорд. химия*, **26**, 41 (2000)
186. W.P.Mul, H.Oosterbeek, G.A.Beitel, G.-J.Kramer, E.Drent. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1848 (2000)
187. D.Fatutto, L.Toniolo, R.V.Chaudhari. *Catal. Today*, **48**, 49 (1999)
188. I.Toth, C.J.Elsevier. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10388 (1993)
189. P.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7337 (1996)
190. P.Margl, T.Ziegler. *Organometallics*, **15**, 5519 (1996)
191. M.Svensson, T.Matsubara, K.Morokuma. *Organometallics*, **15**, 5568 (1996)
192. F.C.Rix, M.Brookhart, P.S.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4746 (1996)
193. C.S.Shultz, J.Ledford, J.M.DeSimone, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6351 (2000)
194. C.S.Shultz, J.M.DeSimone, M.Brookhart. *Organometallics*, **20**, 16 (2001)
195. K.R.Reddy, K.Surekha, G.-H.Lee, S.-M.Peng, J.-T.Chen, S.-T.Liu. *Organometallics*, **20**, 1292 (2001)
196. H.von Schenk, S.Strömberg, K.Zetterberg, M.Ludwig, B.Akermark, M.Svensson. *Organometallics*, **21**, 2813 (2001)
197. Y.Kayaki, H.Tsukamoto, M.Kaneko, I.Shimizu, A.Yamamoto, M.Tachikawa, T.Nakajima. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 199 (2001)
198. J.Ledford, C.S.Shultz, D.P.Gates, P.S.White, J.M.DeSimone, M.Brookhart. *Organometallics*, **20**, 5266 (2001)
199. F.De Angelis, A.Sgamellotti, N.Re. *Organometallics*, **21**, 2036 (2002)
200. З.М.Джабиева, Ю.М.Шульга, Г.П.Белов. *Журн. физ. химии*, **69**, 1580 (1995)
201. З.М.Джабиева, В.П.Козловский, Ю.М.Шульга, А.Ф.Додонов, Г.П.Белов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 494 (1996)
202. W.P.Mul, E.Drent, P.J.Jansens, A.H.Kramer, M.H.W.Sonnemans. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5350 (2001)
203. Г.П.Белов, Б.Л.Психа. *Высокомолекулярные соединения*, **45A**, 1272 (2003)
204. R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morril. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (5th Ed.). Wiley, Singapore, 1983
205. S.K.L.Li, J.E.Guillet. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **18**, 2221 (1980)
206. S.DeVito, F.Ciardelli, E.Benedetti, E.Bramanti. *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 53 (1997)
207. T.W.Lai, A.Sen. *Organometallics*, **3**, 866 (1984)
208. D.M.Shkrabo, G.N.Zhizhin, L.A.Kuzik, I.A.Garbuzova. *Vib. Spectrosc.*, **17**, 155 (1998)
209. Д.М.Шкрабо, Г.Н.Жишин. В кн. «Химия и физика полимеров в начале XXI века», Тез. докл. II Всерос. Каргинского симпозиума. Черноголовка, 2000. С4-89
210. Д.М.Шкрабо, Г.Н.Жишин, С.А.Климиц, Г.Beitel. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 1182 (2001)
211. T.K.Wu, D.W.Ovenal, H.H.Hoehn. In *Application of Polymer Spectroscopy*. (Ed. E.G.Brame). Academic Press, New York, 1978
212. Г.П.Белов, Т.Н.Прудскова, Я.Д.Урман, О.М.Караньян, О.Н.Голодков. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 571 (1998)
213. Y.Chatani, T.Takizawa, S.Murahasi, Y.Sakata, Y.Nishimura. *J. Polym. Sci.*, **55**, 811 (1962)
214. Y.Chatani, T.Takizawa, S.Murahasi. *J. Polym. Sci.*, **62**, S27 (1962)
215. B.J.Lommerts, E.A.Klop, J.Aerts. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1319 (1993)
216. B.J.Lommerts. Ph.D. Thesis. University of Groningen, 1994
217. Н.Б.Шеногина, С.В.Шеногин, И.А.Кармилов, Э.Ф.Олейник, Н.К.Балабаев. В кн. *Полимеры 2000. Т. II. Химическая физика полимеров и композитных материалов*. ИХФ РАН, Москва, 2000. С. 112
218. J.M.Lagaron, M.E.Vickers, A.K.Powell, J.G.Bonner. *Polymer*, **43**, 1877 (2002)
219. J.M.Lagaron, A.K.Powell, N.S.Davidson. *Macromolecules*, **33**, 1030 (2000)
220. J.M.Lagaron, M.E.Vickers, A.K.Powell, N.S.Davidson. *Polymer*, **41**, 3011 (2000)
221. V.Gray, B.J.Lommerts, P.Smith, B.Lotz, J.C.Wittmann. *Polym. Commun.*, **36**, 1915 (1995)
222. M.Trifuoggi, C.De Rosa, F.Aurimemma, P.Corradini, S.Brückner. *Macromolecules*, **27**, 3553 (1994)
223. C.De Rosa, P.Corradini. *Eur. Polym. J.*, **29**, 163 (1993)
224. S.Brückner, C.De Rosa, P.Corradini, W.Porzio, A.Musco. *Macromolecules*, **29**, 1535 (1996)
225. Пат. 5122579 США (1990)
226. M.Brookhart, F.C.Rix, J.M.DeSimone, J.C.Barborak. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5894 (1992)
227. H.W.Starkweather. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **15**, 247 (1977)
228. H.Wittwer, P.Pino, U.W.Suter. *Macromolecules*, **21**, 1262 (1988)
229. D.R.Staywell. *J. Polym. Sci.*, **8**, 327 (1970)
230. M.Stadlbauer, G.Eder, H.Janeschitz-Kriegl. *Polymer*, **42**, 3809 (2001)
231. M.Fujita, N.Hamada, M.Tosaca, M.Tsuji, S.Kohjiya. *Macromol. Sci., Phys.*, **B32**, 681 (1997)
232. M.Fujita, M.Tsuji, S.Kohjiya, J.C.Wittmann. *Macromolecules*, **32**, 4383 (1999)
233. M.Fujita, M.Tsuji, S.Kohjiya. *Macromolecules*, **34**, 7724 (2001)
234. M.Fujita, M.Tsuji, S.Murakami, S.Kohjiya, J.C.Wittmann. *Macromolecules*, **34**, 6147 (2001)
235. G.A.Holt, J.E.Spruiell. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2124 (2002)
236. J.C.W.Chien, A.X.Zhao. *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, 257 (1993)
237. G.Conti, A.Sommazzi. In *Proceedings of EUROMOS XXI. Vol. 8*. Vienna, 1992. P. 23
238. S.DeVito, F.Ciardelli, G.Ruggeri, O.Chiantore, A.Moro. *Polym. Int.*, **45**, 353 (1998)
239. O.Chiantore, M.Lazzari, F.Ciardelli, S.DeVito. *Macromolecules*, **30**, 2589 (1997)
240. S.DeVito, S.Bronco. *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 399 (1999)
241. M.Lazar, J.Rychly. *Adv. Polym. Sci.*, **102**, 189 (1982)
242. B.J.Lommerts. *Polymer*, **42**, 6283 (2001)
243. И.Г.Калинина, Г.П.Белов, К.З.Гумаргалиева, Е.В.Новикова, О.Н.Голодков, Ю.А.Шляпников. *Высокомолекулярные соединения*, **41**, 1351 (1999)
244. I.G.Kalinina, G.P.Belov, Yu.A.Shlyapnikov. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 355 (1999)
245. S.Shkolnik, E.D.Weil. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1691 (1998)
246. F.Y.Xu, J.C.W.Chien. *Macromolecules*, **26**, 3485 (1993)
247. A.M.Trozzolo, F.H.Winslow. *Macromolecules*, **1**, 98 (1968)
248. С.И.Кузина, А.П.Пивоваров, Г.П.Белов, А.И.Михайлов. *Химия высоких энергий*, **31**, 422 (1997)

249. S.I.Kuzina, A.P.Pivovarov, A.I.Mikhailov, G.P.Belov. *Eur. Polym. J.*, **36**, 975 (2000)
250. Г.П.Белов, О.Н.Голодков, Л.З.Гумаргалиева, И.Г.Калинина, А.С.Семенов. *Пласт. массы*, (9), 40 (1997)
251. Б.В.Лебедев, К.Б.Жогова, Я.В.Денисова, Г.П.Белов, О.Н.Голодков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 284 (1997)
252. Б.В.Лебедев, А.В.Цветкова, Н.Н.Смирнова, Г.П.Белов, О.Н.Голодков, Ю.А.Курский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1527 (1999)
253. А.В.Арапова, Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, Т.Г.Кулагина, Г.П.Белов, О.Н.Голодков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2264 (2001)
254. Т.А.Быкова, Н.Н.Смирнова, Г.П.Белов, Е.В.Новикова. *Высокомогл. соединения*, **46Б**, 374 (2004)
255. G.Kalay, M.J.Bevis. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 415 (1997)
256. A.J.Waddon, N.R.Karttunen. *Polymer*, **42**, 2039 (2001)
257. N.R.Karttunen, A.J.Lesser. *J. Mater. Sci.*, **35**, 2507 (2000)
258. N.R.Karttunen, A.J.Lesser. *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2317 (2000)
259. N.R.Karttunen, A.J.Lesser. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 318 (2002)
260. A.J.Waddon, N.R.Karttunen, A.J.Lesser. *Macromolecules*, **32**, 423 (1999)
261. E.F.Klop, B.J.Lommerts, J.Veurink, J.Aerts, R.R.vanPuijenbrock. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 315 (1995)
262. F.Garbassi, A.Sommazzi, L.Meda, G.Merstroni, A.Sciutto. *Polymer*, **39**, 1503 (1998)
263. P.Gupta, J.T.Schulte, J.E.Flood, J.E.Spruiell. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1794 (2001)
264. J.Lu, K.-Y.Li, G.-X.Wei, H.-J.Sue. *J. Mater. Sci.*, **35**, 271 (2000)
265. V.P.Privalko, V.V.Korskanov, E.G.Privalko, V.I.Dolgoshey, W.Huhn, B.Rieger. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B40**, 83 (2001)
266. V.P.Privalko, V.I.Dolgoshey, E.G.Privalko, V.F.Shumsky, F.Hollmann, B.Rieger. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B42**, 293 (2003)
267. V.P.Privalko, R.V.Dinzhos, N.A.Rekhteta, F.J.B.Calleja. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B42**, 929 (2003)
268. V.P.Privalko, P.Pissis, G.Polizos, V.V.Korskanov, E.G.Privalko, V.I.Dolgoshey, V.Yu.Kramarenko, W.Huhn, F.Hollmann, B.Rieger. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B41**, 99 (2002)
269. V.P.Privalko, V.I.Dolgoshey, E.G.Privalko, A.Sikora. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B42**, 953 (2003)
270. F.Hollmann, A.A.Mansour, B.Rieger. *Polymer*, **42**, 93 (2001)
271. Yu.K.Godovsky, E.V.Konyukhova, S.N.Chvalun, V.M.Neverov, A.S.Abu-Surrah, B.Rieger. *Makromol. Chem. Phys.*, **200**, 2636 (1999)
272. *Carilon. Thermoplastic Polymers*. Booklet of Shell Chem. Co., Amsterdam, 1998
273. M.A.DelNobile, G.Mensitier, L.Nocolais, A.Sommazzi, F.Gorbassi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1261 (1993)
274. Пат. 0306115 Европа (1988)
275. Z.Jiang, S.Sanganeria, A.Sen. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 841 (1994)
276. M.M.Brubaker, D.D.Coffman, H.H.Hoehn. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1509 (1952)
277. S.Lu, R.M.Paton, M.J.Green, A.R.Lucy. *Eur. Polym. J.*, **32**, 1285 (1996)
278. P.Khansawai, R.M.Paton, D.Reed. *Chem. Commun.*, 1297 (1999)
279. Пат. 0332976 Европа; *Chem. Abstr.*, **111**, 195667p (1989)
280. Пат. 0372602 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 17346q (1990)
281. Пат. 2495292 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 3294c (1952)
282. Пат. 01149828 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 57079t (1990)
283. Пат. 01149828 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 299571e (1994)
284. M.J.Green, A.R.Lucy, S.Lu, R.M.Paton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2063 (1994)
285. Пат. 5091486 США (1990)
286. Пат. 5081207 США (1990)
287. D.D.Coffman, H.H.Hoehn, J.T.Maynard. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6394 (1954)
288. Пат. 2599501 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 8416f (1952)
289. Пат. 2495293 США; *Chem. Abstr.*, **44**, 3299i (1950)
290. R.H.Michel, W.A.Murphey. *J. Polym. Sci.*, **55**, 741 (1961)
291. Пат. 5140080 США (1991)
292. Пат. 4826932 США (1987)
293. A.Sen, Z.Jiang, J.-T.Chen. *Macromolecules*, **22**, 2012 (1989)
294. Пат. 1742280 РФ; *Бюл. изобрет.*, (23) (1992)
295. Е.А.Краснокутская, А.С.Дьякова, В.Д.Филимонов, О.Н.Голодков, Г.П.Белов. *Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол.*, **45**, 51 (2002)
296. H.Stetler, H.Kuhlman. *Org. React.*, **40**, 407 (1991)

POLYKETONES — ALTERNATING CARBON MONOXIDE COPOLYMERS

G.P.Belov, E.V.Novikova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-5420

Characteristic features of the catalytic synthesis of alternating copolymers of carbon monoxide with various olefins, dienes, styrene, and its derivatives are considered. The diversity of catalyst systems used for the copolymerisation of carbon monoxide is demonstrated and their influence on the structure and the molecular mass of the resulting copolymers is analysed. The data on the structure and physicochemical and mechanical properties of this new generation of functional copolymers are generalised and described systematically for the first time.

Bibliography — 296 references.

Received 10th April 2003