

УДК 547.929

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ОСНОВНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ

С. В. Виноградова и О. В. Виноградова

Специфический комплекс свойств отмечает координационные полимеры с основными неорганическими цепями. В обзоре рассмотрены современные представления о строении этих полимеров, возможные пути их синтеза, а также обобщены имеющиеся данные о свойствах металлосодержащих полимеров, таких как полифосфинаты, полиарсинаты и т. д.

Библиография — 125 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

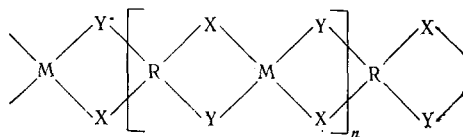
I. Введение	1084
II. Строение координационных полимеров с основными неорганическими цепями	1085
III. Синтез полифосфинатов металлов реакцией поликоординации	1088
IV. Синтез реакцией окислительного декарбонилирования карбониллов металлов	1097
V. Синтез других координационных полимеров с основными неорганическими цепями	1099
VI. Свойства координационных полимеров с основными неорганическими цепями	1100

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал о синтезе и свойствах элементоорганических и неорганических полимеров. К такого рода полимерам относятся, в частности, полиорганосилоксаны, получившие широкое практическое применение, а также полиэлементоорганосилоксаны, обладающие комплексом ценных свойств¹. Основными цепями, состоящими только из неорганических элементов, могут обладать и координационные полимеры. Сведения о синтезе и свойствах координационных полимеров приводятся в ряде работ обзорного характера²⁻¹¹.

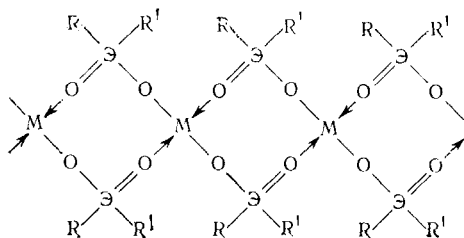
По строению основной цепи координационные полимеры можно разделить на два типа:

1. Полимеры с элементоорганическими цепями:



где M — атом металла с валентностью ≥ 2 ; X = —O—; —S—; =N— и т. д.; Y = >CO ; —N<; —N=O; >C=S и др.

2. Полимеры с неорганическими цепями.



где М — атом металла; Э — атом кислотообразующего элемента, например, Р, As или S; R и R' — органические радикалы.

Наиболее перспективными представляются координационные полимеры второго типа, т. е. полимеры с неорганическими цепями. Некоторые из них довольно термостойки, способны течь под нагрузкой и растворимы в обычных органических растворителях.

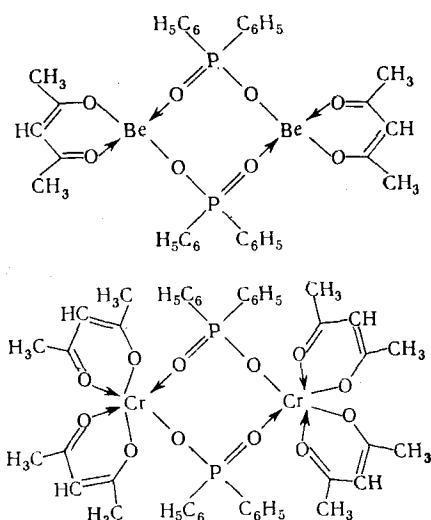
Настоящий обзор посвящен координационным полимерам с основными неорганическими цепями. Полимеры этого типа: полифосфинаты, политиофосфинаты, полиарсинаты металлов составляют своеобразную группу координационных полимеров с мостиковым расположением лигандов между атомами металлов. Химия мостиковых координационных полимеров получила развитие в основном лишь за последнее десятилетие, хотя о металлических производных фосфиновых кислот было известно еще в 1896 г.¹²

Одними из первых экспериментальных данных, указывающих на полимерную природу соединений фосфиновых кислот с некоторыми металлами, были сведения о вязкости продукта, который синтезировал Хиэли Кеннеди¹³ взаимодействием ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты с ацетатом уранила, опубликованные в 1959 г. В 1962 г. Котс и Голайтли¹⁴ синтезировали полифосфинаты кобальта. В том же году появились сообщения Блока с сотр. о полимерной природе ряда фосфинатов металлов^{15–18}.

II. СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОСНОВНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ

Представления о мостиковом характере анионов фосфиновых кислот, каждый из которых связан с двумя атомами металла, были высказаны уже в первых сообщениях, посвященных синтезу полифосфинатов.

Мостиковый тип связи в димерах полифосфинатов бериллия и хрома был доказан Блоком с сотр.^{15, 16, 18} на основании определения их молекулярных весов методом збулиоскопии, данных ИК-спектроскопии и результатов микроанализа.

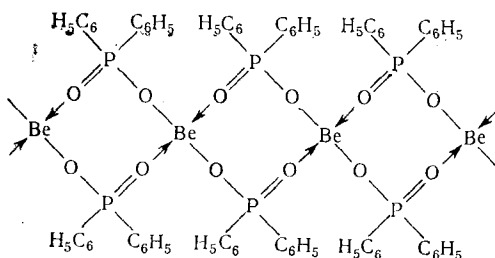


Эти димеры были получены взаимодействием дифенилфосфиновой кислоты с избытком ацетилацетоната бериллия в вакууме при 100° и с избытком ацетилацетоната хрома при 240° ^{15, 18}.

В дальнейшем строение димера фосфината хрома было подтверждено рентгеноструктурным исследованием его монокристаллов¹⁹.

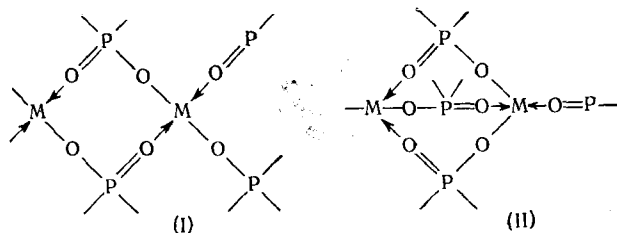
В этих циклических производных атомы металлы включены в хелатный цикл с ацетилацетоном и одновременно — в восьмичленный координационный цикл с фосфинатными группами²⁰.

В тех случаях, когда дифенилфосфиновую кислоту вводили в реакцию с ацетилацетонатом бериллия в двухкратном мольном избытке, ацетилацетонатные группы полностью отщеплялись и образовывался полициклический полимер с фосфинатными мостиками, имеющий, как полагают авторы¹⁹, следующее строение:



Аналогичную структуру предложил Блок и для полифосфинатов других металлов: кобальта и цинка^{16, 21–27}, хрома^{15, 28–34}.

Позднее итальянские исследователи Рипамонти, Джанкотти, Джордано и др.^{35–42}, используя метод рентгеноструктурного анализа, установили, что некоторые полифосфинаты типа MX_2 (M — двухвалентный металл, X — анион фосфиновой кислоты) имеют структуру, отличающуюся от структуры (I), предложенной Блоком. Проведенное ими рентгеноструктурное исследование монокристаллов полиди-*n*-алкилфосфинатов цинка и поли-*n*-бутилфенилфосфината цинка показало, что строение цепи этих кристаллических полимеров отвечает структуре (II), включающей чередующиеся одинарные и тройные мостики.



Такая структура, по мнению авторов, позволяет лучше объяснить эластические свойства аморфных полифосфинатов металлов при низких температурах, оцененные по температурам хрупкости²², так как полимерные цепи, построенные по типу (II), должны быть достаточно гибкими благодаря возможности вращения вокруг связей P—O и O—M одинарных мостиков^{35, 38, 39}.

Данные рентгеноструктурного исследования полиди-*n*-алкилфосфинатов кобальта^{35, 38, 39} и смешанных цинксодержащих полимеров на основе ди-*n*-бутил- и дифенилфосфиновых кислот общей формулы: $\{Zn[(C_4H_9)_2PO_2]_{2-2x}[(C_6H_5)_2PO_2]_{2x}\}_n$ ^{39, 40} также свидетельствуют в пользу структуры (II).

На основании рентгеноструктурного изучения поли-*n*-бутилфенилфосфината цинка Джордано, Рандацио и Рипамонти⁴⁰ сделали вывод о неупорядоченном расположении боковых фенильных и *n*-бутильных групп при атомах фосфора в полимерной цепи.

Влияние природы боковых групп при атоме фосфора на конформацию макромолекул полифосфинатов было исследовано³⁷ на примере смешанных полифосфинатов бериллия, включающих анионы ди-*n*-бутил- и дефинилфосфиновых кислот в качестве мостиковых лигандов. Было показано, что строение скелета полидифенилфосфината бериллия и смешанных полимеров с большим содержанием дифенилфосфинатных групп отличается от структуры бериллиевых полимеров с преобладанием ди-*n*-бутилфосфинатных групп. Оказалось, что в зависимости от природы органических радикалов макромолекула может иметь либо спиральную, либо вытянутую конформацию, причем первая, вероятно, характерна для дифенилфосфинатных, а вторая — для ди-*n*-алкилфосфинатных полимеров. Полагают, что при достижении некоторого критического содержания более объемистых дифенилфосфинатных групп в смешанном полимере вытянутая конформация цепи становится энергетически менее выгодной, вследствие проявления стерического фактора, что и приводит к возникновению спиральной структуры смешанных полимеров.

Метод рентгеноструктурного анализа был также использован Брюккером с сотр.⁴³ для изучения строения полидифенилмонотиофосфината кобальта (см. рисунок).

Как следует из рассмотрения рисунка, в структуре моноклинических кристаллов этого полимера имеется два типа атомов кобальта, один из которых связан с атомом серы и тремя кислородными атомами, а другой — с тремя атомами серы и одним атомом кислорода, т. е. найденная структура аналогична структуре (II) для полифосфинатов металлов.

Таким образом, для полифосфинатов металлов и сходных с ними по строению полимеров можно считать установленным мостиковое расположение фосфинатных групп между атомами металла в полимерной цепи. Как было отмечено выше, строение полимерной цепи металлсодер-

жащих полимеров на основе фосфиновых кислот может быть описано двумя основными структурами: (I) и (II), отличающимися расположением фосфинатных групп между атомами металла. Однако необходимо отметить, что данные в пользу структуры (II) получены только для полифосфинатов двухвалентных металлов с координационным числом 4. Кроме того, они основаны на изучении структуры монокристаллов, выращенных в специальных условиях.

Монокристаллы полифосфинатов были получены при медленном испарении растворителя из раствора полимера в воде⁴⁴ или в смеси бензол — спирт^{39, 40}.

Блок отмечает⁴⁵, что структура (II) принципиально невозможна для некоторых полифосфинатов, например, для *транс*-формы полидифосфината хрома общей формулы: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OPRR}'\text{O})_2]_n$.

Из изложенного выше следует, что в настоящее время еще нельзя сделать однозначного вывода о расположении фосфинатных мостиковых групп в рассматриваемых полимерах. Вероятно, нельзя исключить и возможность такого строения полифосфинатов, когда полимерная

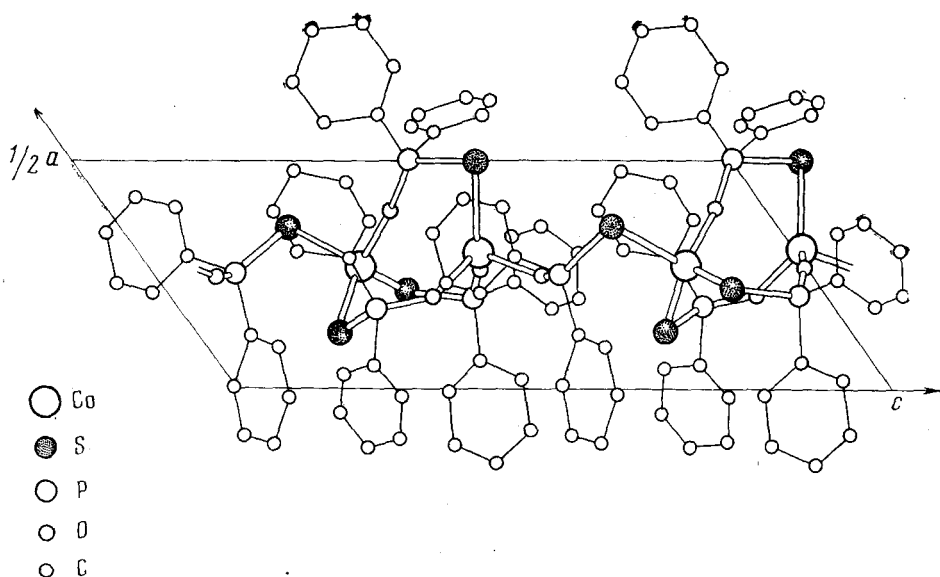


Рис. 1. Строение цепи полидифенилмонотиофосфината кобальта

цепь включает звенья двух типов, соответствующих структурам (I) и (II).

В дальнейшем изложении мы будем пользоваться теми структурными формулами координационных полимеров с основными неорганическими цепями, которые предложены авторами цитируемых работ.

III. СИНТЕЗ ПОЛИФОСФИНАТОВ МЕТАЛЛОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИКООРДИНАЦИИ

Полифосфинатам металлов посвящены обзорная статья Блока⁴⁵ и разделы в ряде монографий⁴⁶⁻⁵⁰.

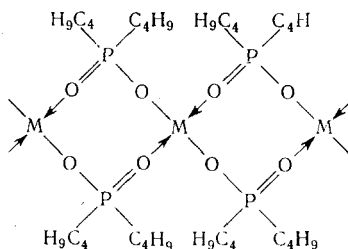
Полифосфинаты металлов могут быть получены взаимодействием диорганфосфиновых кислот с солями металлов, окислительным декар-

бонилированием карбониллов металлов, пиролизом комплексных солей металлов с фосфиновыми кислотами и другими методами.

Чаще всего полифосфинаты металлов получают поликоординацией диорганотфосфиновых кислот и различных металлосодержащих соединений: хлоридов, ацетатов, нитратов, ацетилацетонатов, карбониллов, металлоорганических производных. Как видно из табл. 1, описанные в литературе полифосфинаты металлов сильно различаются по коэффициентам полимеризации.

Поликоординация фосфиновых кислот с солями металлов может быть осуществлена в растворе^{18, 22, 23, 41, 56—58, 61, 64, 65—69, 75, 100}, в расплаве^{16, 18, 51, 65, 75}, на границе раздела фаз^{16, 35, 41, 44, 54}.

Так, поликоординацией в растворе и на границе раздела фаз получены полидибутилфосфинаты цинка, кобальта и марганца из соответствующих солей металлов и ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты или ее натриевой соли^{41, 69}.



где $M = Zn, Co, Mn$

Взаимодействие фосфиновых кислот с солями металлов относится к числу поликонденсационных процессов. Образование металлосодержащих координационных полимеров методом поликоординации имеет ряд характерных особенностей, обусловленных характером возникающих в этом процессе связей $M-O$ — ионно-ковалентных и координационных.

Процессы поликоординации фосфиновых кислот с солями металлов протекают легко уже при обычных температурах. Однако эта легкость образования координационных соединений не всегда обеспечивает получение полимеров с высоким молекулярным весом, так как рост цепи часто останавливается на стадии образования низкомолекулярных или олигомерных соединений.

Для нахождения оптимальных условий синтеза различных полифосфинатов металлов и других координационных полимеров с основными неорганическими цепями Коршак и др.⁶⁹ изучили закономерности рассматриваемого процесса. В качестве объекта исследования была выбрана поликоординация ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца, осуществляемая в различных условиях. Образующийся при этом координационный полимер — полиди-*n*-бутилфосфинат марганца — сравнительно хорошо растворим в углеводородных растворителях, что делает возможным определение вязкости его растворов.

Было исследовано влияние на выход и приведенную вязкость образующегося полиди-*n*-бутилфосфината марганца таких факторов, как природа реакционной среды, температура и продолжительность реакции, концентрация и соотношение исходных веществ.

Оказалось, что выделяющаяся в процессе реакции уксусная кислота разрушает образующийся полиди-*n*-бутилфосфинат марганца в условиях синтеза координационного полимера; следовательно, поликоор-

ТАБЛИЦА

Полифосфинаты металлов и их свойства

№ № пп	Повторяющееся звено	Степень полимери- зации	Растворитель полимера	[η], дл/г	Т. пл., °С	Температура начала уменьшения в весе, °С		Ссылки на литературу
						на воздухе	в инертной атмосфере	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Be [OP(CH ₃) ₂ O] ₂	138; 37	Бензол, CHCl ₃ , CCl ₄	0,42 ^б (бензол)	465	522 ^а	540 [•]	13, 18, 51, 52
2	Be [OP(C ₄ H ₉) ₂ O] ₂				452	—	410 ^а	37, 51, 53
3	Be [OP(C ₅ H ₁₁) ₂ O] ₂	62; 215	Углеводороды, CCl ₄			457 ^а	515 ^а	51, 53
4	Be [OP(C ₇ H ₁₅) ₂ O] ₂	32; 140	Углеводороды				445 ^а	51, 53
5	Be [OP(CH ₃)(C ₆ H ₅)O] ₂	94; 15	Бензол		неплавк.	500 ^а	420 ^а	51, 53
6	Be [OP(C ₆ H ₅) ₂ O] ₂		—			545 ^а	525 ^а	16, 18, 37, 51, 52, 54
7	Be [OP(C ₆ F ₅) ₂ O] ₂		—		неплавк.		530, 610 ^а	51
8	Be [OP(CF ₃)(C ₆ H ₅)O] ₂	30; 157	Толуол				470 ^а	53, 55
9	Be [OP(CH ₂) ₄ O] ₂		—		340		515 ^а	51
10	Zn [OP(CH ₃) ₂ O] ₂		Вода				440	23, 39, 54
11	Zn [OP(C ₄ H ₉) ₂ O] ₂	>25; 56	Бензол, CHCl ₃ , CCl ₄	0,3—0,7 ^б 5,45 ^б (бензол, CHCl ₃)	177, 250	185, 200	250	21, 22, 24, 35, 38, 39, 44, 56, 57
12	Zn [OP(C ₆ H ₁₃) ₂ O] ₂	200	Неполярные растворители		152			38
13	Zn [OP(C ₇ H ₁₅) ₂ O] ₂		Бензол, толуол, CHCl ₃		140	170		57
14	Zn [OP(C ₈ H ₁₇) ₂ O] ₂		Бензол, толуол, CHCl ₃ , CCl ₄	18,5 ^б (бензол, CHCl ₃)	150—160	170		57, 58
15	Zn [OP(C ₉ H ₁₉) ₂ O] ₂		Бензол, толуол, CHCl ₃ , CCl ₄	5,22 ^б (бензол)	150—160	170		57
16	Zn [OP(C ₁₀ H ₂₁) ₂ O] ₂		Неполярные растворители	0,25 ^б (бензол)	151			38
17	Zn [OP(C ₁₃ H ₂₅) ₂ O] ₂		Бензол, толуол, CHCl ₃ , CCl ₄	0,45 ^б (бензол)		170		57

18	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(C_6H_{13})_2O]$	Бензол, толуол, $CHCl_3$, CCl_4	0,4 ^б (бензол)	150	180	415, 425	38
19	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(C_7H_{15})_2O]$	Бензол, толуол, $CHCl_3$, эфир	0,4—0,5 (бензол, $CHCl_3$)	155—165	180	430	59
20	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(C_6H_{17})_2O]$	Хлороформ	0,4—0,5 (бензол, $CHCl_3$)	120, 150	180	430	22, 54
21	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(C_{10}H_{21})_2O]$	Бензол, $CHCl_3$, CCl_4	0,02 ($CHCl_3$)	360—380	170	445, 425	38
22	$Zn [OP(\mu-C_6H_{11})_2O]_2$	Бензол, $CHCl_3$, H_2O	0,02 ($CHCl_3$)	200	170	445, 425	59
23	$Zn [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, $CHCl_3$	0,02 ($CHCl_3$)	120	170	445, 425	16, 23, 39, 54, 60
24	$Zn [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Бензол, $CHCl_3$	0,02 ($CHCl_3$)	150	170	445, 425	23, 24, 39, 54
25	$Zn [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Бензол, $CHCl_3$, этанол	0,53 ^б (бензол)	150	200	445, 425	24
26	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Этанол, бензол, $CHCl_3$	0,81 ^б (бензол)	150	200	445, 425	56
27	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(CH_3-C_6H_5-O-C_6H_5-CH_3)_2O]$	$CHCl_3$	0,13 ^б (бензол)	150	200	445, 425	56
28	$Zn [OP(C_4H_9)_2O] [OP(CH=CHC_6H_4)_2O]$	Совол	—	340—360	285, 170	335	56, 61, 59
29	$Zn [OP(CH=CHC_6H_4)_2O]$	Вода	—	450	465	450, 495, 460	56
30	$Zn [OP(CH_3-C_6H_5-O-C_6H_5-CH_3)_2O]_2$	Бензол	—	342—343	425	445	16, 23, 39, 54, 56, 59, 62
31	$Zn [OP(CH_3)_2O]_2$	Бензол, CCl_4 , H_2O	—	275	285 ^а , 310 ^а	445	14, 24
32	$Co [OP(CH_3)_2O]_2$	Бензол, $CHCl_3$, H_2O	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	226—227 неплавк.	295, 330 ^а	445	59
33	$Co [OP(C_2H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$, ДМФА	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	140	360, 450 ^а	445	35, 44, 63, 64
34	$Co [OP(C_4H_9)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	14, 24, 54, 65
35	$Co [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	14, 24
36	$Co [OP(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	24
37	$Co [OP(CH_3)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	65
38	$Co [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	66, 67, 68
39	$Co [OP(CH_3)(C_6H_5)_2O] [OP(C_6H_5)_2O]$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	66, 67, 68
40	$Mo [OP(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	63
41	$W [OP(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	63
42	$UO_2 [OP(C_2H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	58, 63
43	$UO_2 [OP(C_4H_9)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	57, 69
44	$UO_2 [OP(C_6H_5)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,02—0,05 ($CHCl_3$)	275	200	445	57, 69
45	$Mn [OP(C_4H_9)_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,87 ^б (бензол)	220	225	445	57
46	$Mn [OP(C_7H_{15})_2O]_2$	Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,80 ^б (бензол)	200	225	445	57

(продолжение таблицы)

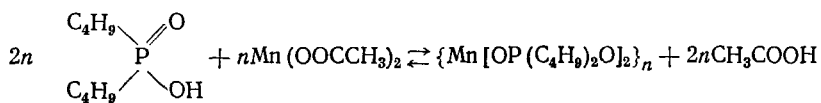
№ пп	Повторяющееся звено	Степень полимеризации	Растворитель полимера	[η], дл/г	Т. пл., °С	Температура начала уменьшения в весе, °С		Ссылки на литературу
						на воздухе	в инертной атмосфере	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	$Mn [OP(C_6H_{17})_2O]_2$	25	Бензол, толуол	0,60 ^б (бензол)	215	200		57, 58
48	$Mn [OP(C_6H_{19})_2O]_2$		Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,45 ^б (бензол)	190	170		57
49	$Mn [OP(C_{12}H_{25})_2O]_2$		Бензол, толуол, $CHCl_3$	0,13 ^б (бензол)	89—93	170		57
50	$Mn [OP(μис-C_6H_{11})_2O]_2$		Нерастворим		—	230		59
51	$Mn [OP(C_6H_5)_2O]_2$		Нерастворим		440	450	470	66, 67, 68
52	$Mn [OP(C_4H_9)_2O]_3$		Нерастворим		—	180		69
53	$Al(OC_3H_7)_3[OP(CH_3)_2O]$	3	Ароматические углеводороды, спирты, эфиры		неплавл.		495 ^а	70
54	$Al [OP(CH_3)_2O]_3$		—	—	355		120, 370 ^а	71
55	$Al [OP(CH_2CH_2CF_3)_2O]_3$		—	—	390—415			71
56	$Al [OP(C_6H_{11})_2O]_3$	—	—	—	380—410			71
57	$Al [OP(C_6H_{13})_2O]_3$	—	—	—	385—415			71
58	$Al [OP(C_8H_{17})_2O]_3$	—	ТГФ		335 (400)			71
59	$Al [OP(C_6H_{11})_2O] [OP(C_7H_{15})_2O]_2$	—	ТГФ		300—310		170, 425 ^а	71
60	$Al [OP(C_6H_{13})_2O]_{1.5} [OP(C_8H_{17})_2O]_{1.5}$	270—670	ТГФ, толуол, гелтан	10—30 (ТГФ)	285—300		170, 400 ^а	71
61	$Al [OP(C_7H_{15})_2O] [OP(C_4H_9) \cdot (C_6H_5CH_2)_2O]_2$		ТГФ		300—320		170, 380 ^а	71
62	$Al [OP(C_8H_{17})_2O] [OP(C_4H_9) \cdot (C_6H_5CH_2)_2O]_2$	23—1050	ТГФ, толуол, гелтан	15—37 (ТГФ)	330—370	170, 315 ^а		71
63	$Al [OP(C_8H_{17})_2O]_{1.5} [OP(C_{18}H_{37})_2O]_{1.5}$	12—29	ТГФ	8—31 (ТГФ)	295		400	72
64	$Al [OP(C_4H_9)(C_7H_7)_2O]_2 [OP(C_7H_{13})_2O]$	700	ТГФ	35 (ТГФ)	315		400	72
65	$Al [OP(C_4H_9)(C_7H_7)_2O]_2 [OP(C_8H_{17})_2O]$	560	ТГФ	37 (ТГФ)	неплавл.	480 ^а		73
66	$Al [OP(C_6H_5)_2O]_3$		—	—	385—430		500	74, 75
67	$Al(F) [OP(CH_3)_2O]_2$		—	—	250—260		350	74
68	$Al(F) [OP(C_6H_{11})_2O]_2$		—	—	185—230		350	74
69	$Al(F) [OP(C_8H_{13})_2O]_2$	140	ТГФ					

70	$\text{Al}(\text{F})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{O}]_2$	ТГФ	—	—	200—220	350	74
71	$\text{Al}(\text{F})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{O}][\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{O}]$	ТГФ	—	—	110—130	350	74
72	$\text{Al}(\text{F})[\text{OP}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{O}][\text{OP}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{O}]$	ТГФ	—	—	70—85	350	74
73	$\text{Al}(\text{F})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	—	—	—	420—450	500	74
74	$\text{Al}(\text{Cl})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{O}]_2$	ТГФ	—	—	—	340	74
75	$\text{Fe}(\text{AcAc})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	CHCl_3 , этанол, бензол	—	—	—	90	75
76	$\text{Fe}(\text{CO})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	—	—	—	—	300	66, 67
77	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Бензол	—	—	—	300	76
78	$\text{Fe}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	—	—	—	—	300	67
79	$\text{Zr}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	Органические растворители	—	—	—	455 ^a	73, 77
80	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{OP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	CHCl_3 , вода	—	—	—	350	30, 32
81	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{O}]_2$	CHCl_3	—	—	—	—	21, 78, 79
82	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	CHCl_3	—	—	неплавк.	365	30, 32, 54, 78—82
83	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3 , ТГФ	—	—	—	375	28, 30, 32, 34, 78, 79, 82, 83
84	$\text{Cr}(\text{OH})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{O}]_2$	Этанол	—	—	—	—	78
85	$\text{Cr}(\text{OH})[\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Этанол	—	—	—	—	78
86	$\text{Cr}(\text{OH})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	CHCl_3	—	—	—	—	78
87	$\text{Cr}(\text{OH})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}][\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Этанол, бензол	—	—	340	200	84
88	$\text{Cr}(\text{CO})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	—	—	—	—	200	67, 76
89	$\text{Cr}[\text{OP}(\text{CH}_3)_2\text{O}][\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	—	—	—	—	490	33, 82, 85, 86
90	$\text{Cr}[\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}][\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2\text{O}]$	—	—	—	—	~400	87
91	$\text{Cr}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$	—	—	—	—	320	86
92	$\text{Cr}(\text{AcAc})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3	—	—	—	300 ^a	15, 88—91
93	$\text{Cr}(\text{AcAc})[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}][\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]$	Бензол, CHCl_3	—	—	—	336	88
94	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Органические растворители	—	—	230—250	450	92, 93
95	$\text{TiO}[\text{OP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3	—	—	280	435	93
96	$\text{TiO}[\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3	—	—	300	450	93—96
97	$\text{TiCl}_3[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3	—	—	300	370	93
98	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3[\text{OP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	Бензол, CHCl_3	—	—	300	200	93, 97, 98
99	$\text{Ti}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_4$	CHCl_3 , этанол, ДМФА, хлорбензол	—	—	135	350 ^a	73, 99

а Температура, соответствующая уменьшению веса полимера на 10%.

б Приведенная вязкость.

динация фосфиновых кислот с ацетатом марганца должна быть отнесена к равновесным поликонденсационным процессам



Полимеры наибольшего молекулярного веса были получены в среде высококипящего растворителя (динила) при температуре $\sim 140^\circ$ под вакуумом (30 мм рт. ст.) в токе инертного газа.

Коршак и др.^{57, 69} показали, что взаимодействие ди-*n*-бутилфосфиновой и других фосфиновых кислот с ацетатами металлов имеет место уже при растирании порошковой смеси обоих компонентов при комнатной температуре. Количество выделяющейся при этом уксусной кислоты в течение 10—15 минутного растирания исходных веществ в тонком слое составляет 70—80% от теоретического. Благодаря большой поверхности порошкообразной смеси уксусная кислота за счет ее летучести довольно быстро удаляется из сферы реакции. Последующая обработка реакционной массы этанолом приводит к образованию полимера высокого молекулярного веса.

При осуществлении реакции в две стадии: в твердой фазе и в среде этанола, из ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты и ацетата марганца, взятых в различных соотношениях, полимер наибольшего молекулярного веса получается, как и в случае одностадийного проведения поликоординации в растворе, при взаимодействии стехиометрических количеств компонентов⁶⁹. Таким образом, в процессе образования координационного полимера с мостиковыми лигандами, подобно многим другим случаям поликонденсации, действует правило неэквивалентности функциональных групп¹⁰¹.

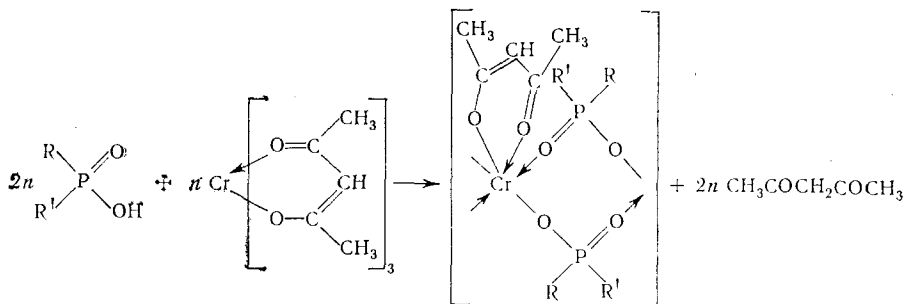
Коршак, Виноградова и др.^{57, 69, 102} поликоординацией диорганфосфиновых кислот с ацетатами и ацетилацетонатами металлов синтезировали полифосфинаты марганца и цинка на основе дифенил-, дициклогексил-, дистирил-, ди-*n*-бутил-, ди-*n*-гептил-, ди-*n*-октил-, ди-*n*-нонил и других фосфиновых кислот. Молекулярные веса полиди-*n*-октилфосфината марганца с приведенной вязкостью $\eta_{\text{пр.}} = 0,60$ дл/г (бензол, 50° , $c = 1$ г/дл) и полиди-*n*-бутилфосфината цинка с $\eta_{\text{пр.}} = 5,45$ дл/г (бензол, 25° , $c = 1$ г/дл), определенные методом эбулиоскопии в бензоле, составляли соответственно 8000 и 18 000. Молекулярный вес полиди-*n*-гептилфосфината цинка с $\eta_{\text{пр.}} = 18,50$ дл/г (бензол, 25° , $c = 1$ г/дл), определенный методом светорассеяния в толуоле, составлял 74 000.

Описано взаимодействие фенилметилфосфиновой кислоты с ацетатом цинка в этаноле, приводящее к образованию полифенилметилфосфината цинка $\{\text{Zn}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O}]_2\}_n$ с молекулярным весом 5600^{16, 54}.

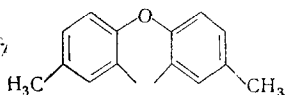
Слота, Фриман и Феттер⁵¹ синтезировали ряд полимеров диорганфосфинатов бериллия взаимодействием стехиометрических количеств ацетилацетоната бериллия с диметил-, 1,4-тетраметил-, фенилметил-, дифенил- и другими фосфиновыми кислотами. Реакция проводилась в расплаве вначале в токе инертного газа при 130° , а затем при 200° в вакууме. Полученные бериллийсодержащие полимеры на основе фенилметил-, ди-*n*-бутил- и ди-*n*-амилфосфиновых кислот имели молекулярный вес 30 000, 50 000 и 26 000 соответственно.

Блок с сотр.^{30—34, 78, 88} и другие авторы^{79, 87, 88, 90, 103, 104} подробно изучили синтез хромсодержащих полифосфинатов. Полимер с трехвалентным октаэдрическим атомом хрома образуется при нагревании смеси мономерного хелата (ацетилацетоната хрома) и замещенных фосфино-

вых кислот в интервале температур 170—250° в расплаве или в высококипящем растворителе в атмосфере инертного газа по схеме:



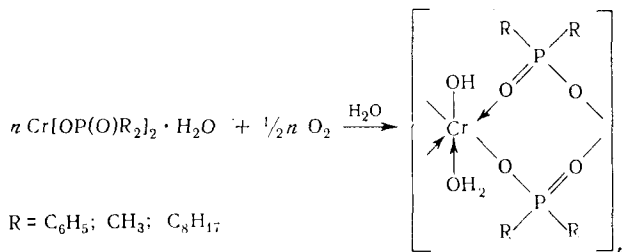
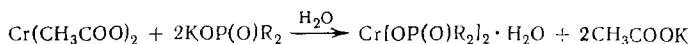
где $R = C_6H_5$; $R' = C_6H_5$; CH_3



Молекулярный вес фракции этого полимера, растворимой в бензоле, составлял $\sim 10\,000$ ⁸⁸⁻⁹¹.

Ацетилацетонатная группа, находящаяся в полидифенилфосфинате хрома в качестве дополнительного хелатирующего лиганда, может быть заменена на другой бидентатный лиганд, например, пиколиновую кислоту, в результате обменных реакций, протекающих при повышенных температурах^{89, 91}.

Рассмотрение структуры полифосфинатов хрома на молекулярных моделях¹⁰⁵ показало, что в тех случаях, когда размер дополнительного лиганда при атоме металла больше ацетилацетонатного, в цепи возникают значительные стерические затруднения, препятствующие образованию высокомолекулярных полимеров. В связи с этим дальнейшее исследование было направлено на получение полидифенилфосфинатов хрома с небольшими дополнительными лигандами при атоме металла, такими как вода и гидроксил^{30, 32, 78-83}, вместо бидентатных органических лигандов. В частности, Блок и сотр.^{30, 32, 34} разработали метод получения полимера окислением фосфинатного комплекса двухвалентного хрома по схеме:

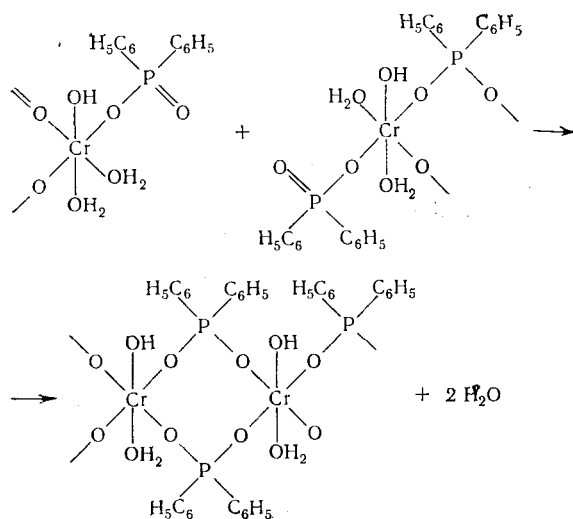


где $R = C_6H_5$; CH_3 ; C_8H_{17}

Окисление нерастворимого промежуточного комплекса двухвалентного хрома $Cr[OP(C_2H_5)_2O]_2 \cdot nH_2O$ осуществлялось перемешиванием на воздухе его суспензии в смеси вода — ТГФ в течение 12 часов. Полученный таким образом олигомер с пятью или шестью повторяющимися

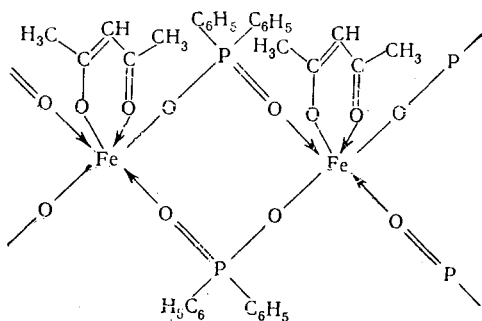
звеньями в цепи ($[\eta]=0,03-0,04$ дл/г, в хлороформе) легко растворим в бензоле, хлороформе, ТГФ, диоксане. При нагревании растворов таких олигомеров в хлороформе при 55° в течение ~ 100 часов образуются полимерные цепи с коэффициентом полимеризации до 345 и характеристической вязкостью в хлороформе $[\eta]=0,7-1,0$ дл/г.

По-видимому, образование высокомолекулярного полимера происходит за счет взаимодействия концевых групп олигомеров с элиминированием воды, координационно связанной с металлом, по схеме:



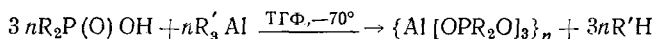
При использовании других окислителей в полимерную цепь можно ввести вместо иона гидроксидла такие лиганды как нитро- и нитрозо-группы⁸⁰. Обработка полимера: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OPR}_2\text{O})_2]_n$ дополнительно одним молем фосфиновой кислоты на звено приводит к образованию полихромтрифосфинатов, т. е. в этих полимерах дополнительными лигандами при атоме металла служат те же анионы фосфиновой кислоты, которые выполняют роль мостиков в основной цепи^{83, 82, 85}. После введения третьей фосфиновой группы на атом хрома в цепи полимер теряет плавкость и растворимость.

Взаимодействие ацетилацетоната Fe^{III} с дифенилфосфиновой кислотой в растворе, расплаве или на границе раздела фаз при $80-180^\circ$, приводило к образованию полидифенилфосфината железа⁷⁵:

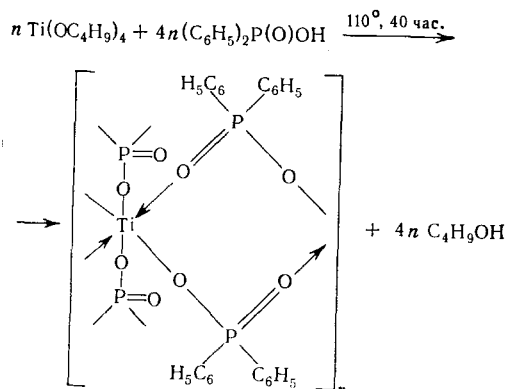


Полученный полимер был разделен на четыре фракции, первая из которых представляет собой димер, вторая и третья — линейные полимеры с молекулярным весом 4 000 и 8 800 соответственно, четвертая фракция была нерастворима.

Флегг и Шмидт^{71, 72, 74, 75, 106–108} синтезировали координационные полимеры со связями Al—O—P в основной неорганической цепи. Алюминийсодержащие координационные полимеры общей формулы $[Al(OPRR'O)_3]_n$ получают обычно из триэтилалюминия или эфира алумогидрида и соответствующих фосфиновых кислот по схеме⁷¹:



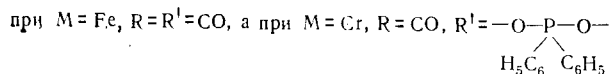
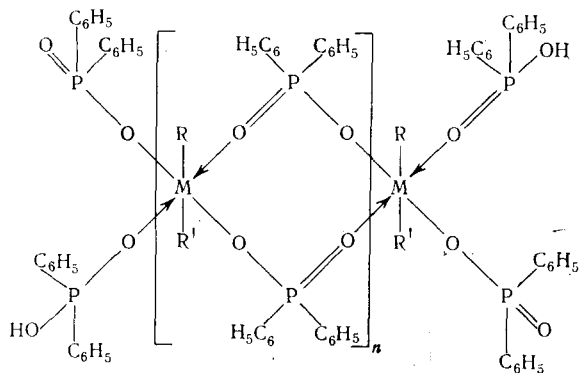
Саттон и Вуд⁷³ описали получение титансодержащего полимера взаимодействием тетрабутоксититаната с дифенилфосфиновой кислотой в толуоле:



IV. СИНТЕЗ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

Подалл и Япалуцци^{76, 84} для получения полифосфинатов металлов предложили реакцию окислительного декарбонилирования карбониллов металлов.

В результате протекающих под действием УФ-облучения окислительно-восстановительных реакций из гексакарбонила хрома, пентакарбонила железа и дифенилфосфиновой кислоты ими были получены полимеры предполагаемого строения:

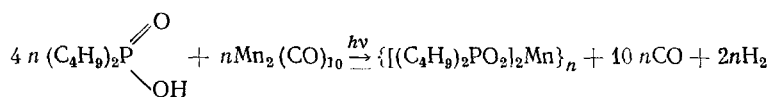


Полидифенилфосфинат железа оказался нерастворимым, а из полидифенилфосфината хрома были выделены фракции, растворимые в бензоле и хлороформе. Наименьший молекулярный вес этих фракций соответствовал димеру, а наибольший составлял 7 130.

Железосодержащие полифосфинаты металлов были получены исходя из нонакарбонила железа со значительно большим выходом, чем из пентакарбонила, причем реакция протекала без УФ-облучения⁶⁸. Соответствующие металлосодержащие полимеры были получены также исходя из карбониллов марганца, вольфрама и молибдена⁶⁶⁻⁶⁹.

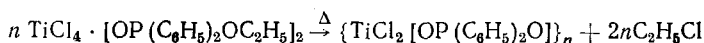
Проведенное Коршаком, Виноградовой и др.⁶⁹ изучение реакции окислительного декарбонилирования декакарбонила марганца ди-*n*-бутилфосфиновой кислотой в различных условиях показало, что полиди-*n*-бутилфосфинат марганца с наибольшей приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр.}} = 1,13$ дЛ/г, бензол, 70°, $c = 1$ г/дЛ) был получен при проведении процесса в среде бензола при УФ-облучении.

Реакция протекает по схеме:

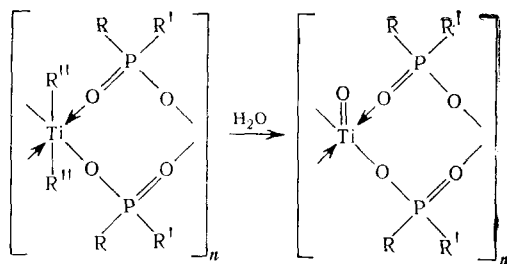


Другие методы синтеза полифосфинатов

Дал и Блок⁹³ описали получение координационного полимера титана (с $n=18$) пиролизом комплекса четыреххлористого титана с диэтиловым эфиром дифенилфосфиновой кислоты:



Было показано, что полтитанфосфинаты более высокого молекулярного веса могут быть получены гидролизом полидихлор- или полидиалкоксититанфосфинатов по схеме:



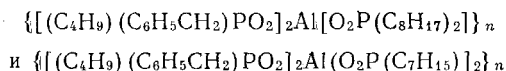
где $R, R' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 $R'' = \text{Cl}$ или OC_4H_9

Синтез смешанных полифосфинатов металлов

Описан синтез смешанных полифосфинатов металлов взаимодействием двух различных фосфиновых кислот с металлосодержащими соединениями в условиях, аналогичных описанным для синтеза гомополимеров^{22-24, 38, 39, 54, 56, 59, 71}.

Так, совместной поликоординацией двух фосфиновых кислот с хлоридами, ацетатами, ацетилацетонатами цинка, кобальта, бериллия синтезировали смешанные полифосфинаты с молекулярным весом до 10 000^{23, 24, 37-39, 54}.

Флегг и Шмидт⁷¹ взаимодействием гидрида или этилата алюминия с фосфиновыми кислотами различного строения в растворе ТГФ при -70° синтезировали большую группу смешанных высокомолекулярных полифосфинатов алюминия. Так, алюминийсодержащие смешанные полифосфинаты:



представляют собой растворимые полимеры с аномально высоким значением характеристической вязкости (до 37 дЛ/г), (ТГФ, 25°) и молекулярным весом $(20 \div 78) \cdot 10^4$.

Поликоординацией в расплаве при $175-200^\circ$ Коршак, Круковский и др.⁸⁸ синтезировали хромсодержащие смешанные полифосфинаты на основе дифенил- и 4,4'-диметил-2,2'-дифенилоксидфосфиновых кислот. В отличие от гомополимеров, на основе указанных кислот смешанные полифосфинаты хрома полностью растворяются в хлороформе и имеют молекулярный вес до 10 000.

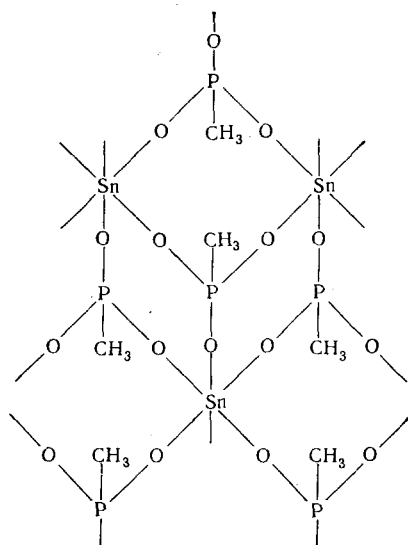
V. СИНТЕЗ ДРУГИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОСНОВНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ

Опубликовано сравнительно немного работ, посвященных координационным полимерам с мостиковыми лигандами, отличными от анионов фосфиновых кислот.

Описан синтез мостиковых координационных полимеров на основе монотиофосфиновых и дитиофосфиновых кислот, содержащих кобальт, марганец, уранил, хром, в основной неорганической цепи^{43, 63, 104, 109-112}. Например, взаимодействием диэтил- и дифенилтиофосфиновой, диэтилдитио- и дифенилдитиофосфиновых кислот с ацетатами кобальта и уранила в бензоле или этаноле получены полимонодио- и полидитиофосфинаты с молекулярным весом 3000—6000⁶³.

Как показали Каллигарис, Нордин и Рипамонти¹¹², диэтилдитиофосфинат цинка, в отличие от полидиэтилфосфината цинка, имеет димерную структуру, вследствие чего авторы пришли к заключению, что дитиофосфиновые кислоты в значительно меньшей степени способны образовывать полимеры с ионами металлов, чем их монотиофосфиновые и фосфиновые аналоги.

Овенс, Путлевский и др.¹¹³ описали оловосодержащий полимер на основе метилфосфоновой кислоты, который был получен пиролизом комплекса четыреххлористого олова с диизопропилметилфосфонатом при $140-190^\circ$ и имел следующую структуру:



Коршак и др.^{68, 114} осуществили реакцию окислительного декарбонилирования карбониллов металлов $\text{Me}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ *p*-толуолсульфокислотой. *p*-Толуолсульфокислота была использована также в качестве лиганда в поликоординации с ацетатом марганца. Молекулярный вес полимера из ацетата марганца и *p*-толуолсульфокислоты, определенный методом светорассеяния, составлял 16 200, а для полимера из пентакарбонила железа и *p*-толуолсульфокислоты был равен 7900.

Коршак с сотр.^{67, 68, 115} получили полиарсинаты металлов реакцией дифениларсиновой кислоты с карбонилами железа, хрома, марганца и вольфрама, а также с ацетатами марганца и цинка. Полиарсинат вольфрама содержал остаточные карбонильные группы и имел степень полимеризации 3—4.¹¹⁵

Поликоординацией ди-*n*-алкиларсиновых кислот с ацетатами цинка и нитратом хрома в растворе синтезированы полиметалларсинаты, некоторые из которых оказались растворимыми в воде.^{86, 116}

VI. СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОСНОВНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ

Полифосфинаты металлов представляют собой чаще всего порошкообразные вещества. Некоторые из них имеют характерную окраску (например, полифосфинаты кобальта — голубого цвета, полифосфинаты хрома — зеленого).

Как видно из таблицы, некоторые полифосфинаты металлов обладают высокой теплостойкостью. Например, полидиметил- и полидибутилфосфинаты бериллия имеют т. пл. соответственно 465 и 452°.⁵¹ Полифосфинаты на основе кислот с ароматическими заместителями при атоме фосфора, как правило, неплавки, однако, полиметилфенилфосфинат кобальта, а также некоторые смешанные полифосфинаты, цепи которых содержат анионы как ароматических, так и алифатических фосфиновых кислот, способны переходить в текучее состояние.^{23, 24, 51}

Как показали рентгенографические исследования полифосфинатов металлов, для них наиболее характерна кристаллическая структура.¹¹

Кристаллические полифосфинаты могут быть переведены в аморфное состояние путем быстрого охлаждения расплавов полимеров. Характерной особенностью полидиалкилфосфинатов двухвалентных металлов (цинка и кобальта) в аморфной форме является их высокая морозостойкость. Например, аморфный полиди-*n*-бутилфосфинат цинка с молекулярным весом $\sim 10\,000$, полученный быстрым охлаждением расплава полимера (150°), имел температуру хрупкости -40° ²². Еще более низкую температуру хрупкости имеют смешанные полифосфинаты двухвалентных металлов. Так, полифосфинат цинка на основе ди-*n*-бутил- и ди-*n*-октилфосфиновых кислот оставался эластичным до -100° ^{22, 54}.

Аморфные гомополифосфинаты металлов медленно кристаллизуются при комнатной температуре, однако, некоторые смешанные координационные полимеры в аморфной форме не имеют тенденции к кристаллизации при обычных температурах²².

На основании данных рентгенографического исследования и ДТА Джанкотти, Джордано и др.³⁸ объяснили высокую эластичность смешанных полимеров неупорядоченным расположением в них боковых алкильных групп при атоме фосфора.

Джанкотти и др.⁴² обнаружили твердофазные переходы двух кристаллических форм в полифосфинатах цинка, наблюдаемые при температурах $-13 \div +77^\circ$. Показано, что при температурах выше переходной, т. е. в β -форме, углеводородные цепи алифатических заместителей при атоме фосфора обладают гибкостью и способны к скручиванию; в α -форме им свойственна большая упорядоченность.

Полифосфинаты двухвалентных металлов с алифатическими заместителями при атоме фосфора обладают полной или частичной растворимостью в органических растворителях^{22, 24, 38, 51, 57, 60}.

Гомополифосфинаты с ароматическими заместителями в основном нерастворимы^{23, 51, 65}.

Коршак и Круковский с сотр. показали⁵⁶, что растворимость смешанных полифосфинатов цинка на основе ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты, которые содержат также остатки дифенил-, дистирил- и 4,4'-диметил-2,2'-дифенилоксидфосфиновых кислот, возрастает с увеличением содержания в полимере дибутилфосфинатных групп.

Смешанные полифосфинаты двухвалентных металлов на основе фосфиновых кислот, имеющих только алифатические алкильные заместители при атоме фосфора, обладают наибольшей растворимостью^{22, 38}.

Имеющиеся в литературе данные о поведении полифосфинатов металлов в растворе трудносопоставимы, так как они касаются полифосфинатов, содержащих в цепи атомы металлов различной валентности. Кроме того, для проведения исследований были использованы различные методики эксперимента.

Так, для растворов полихромдифосфинатов $\{Cr(H_2O)(OH) \cdot [OP(C_6H_5)_2O]_2\}_n$ в хлороформе отмечено возрастание вязкости во времени; после выдерживания полимера в хлороформе при 55° в течение нескольких дней значение характеристической вязкости увеличивалось с 0,03—0,04 до 1,0 дЛ/г^{32, 34}.

Слота, Грейве и Феттер обнаружили уменьшение молекулярных весов бериллийсодержащих полифосфинатов во времени в различных растворителях^{33, 55}.

Рассмотрение приводимых в ряде работ зависимостей приведенной вязкости растворов полифосфинатов металлов от концентрации полимера в растворе показывает, что между ними не соблюдается прямолинейная зависимость. Приведенная вязкость растворов многих полиме-

ров резко возрастает с увеличением концентраций^{22, 23, 44, 56}, что связывалось⁵⁶ с неустойчивостью полифосфинатов металлов в растворах.

Объяснение такой концентрационной зависимости приведенной вязкости полифосфинатов металлов агрегацией молекул координационного полимера за счет водородных связей⁵⁵, по-видимому, не может быть состоятельным в свете данных Кюхена и Хертела¹¹⁰, которые показали, что концентрационная зависимость (в бензоле) молекулярного веса полидиэтилтиофосфината кобальта одинакова при температурах 37, 45 и 60°. Это говорит о том, что сила связей в ассоциатах значительно больше, чем водородных мостиков.

Коршак и сотр. показали⁵⁷, что 0,5—1%-ные растворы полифосфинатов металлов в бензоле и толуоле стабильны во времени. Однако при измерении приведенной вязкости растворов полифосфинатов марганца и цинка в бензоле и толуоле различной концентрации наблюдалось резкое уменьшение приведенной вязкости с разбавлением раствора. Аномально низкие значения приведенной вязкости разбавленных растворов полифосфинатов марганца и цинка указывают на деструкцию макромолекул в растворах низкой концентрации.

Действительно, измерение молекулярного веса полиди-*n*-октилфосфината марганца в бензоле методом эбулиоскопии и полиди-*n*-гептилфосфината цинка в том же растворителе методом седиментации в ультрацентрифуге показало, что молекулярный вес этих полимеров в обоих случаях резко падает с уменьшением концентрации растворов.

На примере полидиалкилфосфинатов металлов было показано, что деструкция полифосфинатов двухвалентных металлов в органическом растворителе носит обратимый характер и протекает практически мгновенно при разбавлении раствора уже при комнатной температуре.

Дельман и др.¹¹⁷ показали большую полидисперсность полифосфинатов хрома, определенную методом гель-хроматографии.

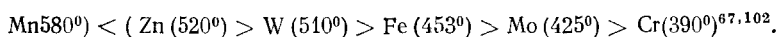
В некоторых работах делались попытки изготовления пленок из координационных полимеров^{22, 51, 54, 64, 80, 82, 87}. Однако непластифицированные пленки, приготовленные из расплавов или растворов гомополифосфинатов, отличались хрупкостью⁸². Эластичность их может быть повышена введением пластификатора в количестве 20—60% от веса полимера. Так, из полимера, полученного на основе ацетата двухвалентного хрома и дифенилфосфиновой кислоты (молекулярный вес $\sim 10\,000$), была приготовлена пленка, содержащая 30% пластификатора «Aroclor 1254» с прочностью на разрыв 133 кг/см^2 ³⁰.

Американскими исследователями^{82, 86, 87} описано изготовление формованных изделий, прозрачных пленок и волокон из хромсодержащего политрифосфината, полученного путем сшивания линейных полимеров типа $\{\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})[\text{OPRR}'\text{O}]_2\}_n$ низкомолекулярными сшивающими агентами, в качестве которых могут быть использованы кислоты общей формулы $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

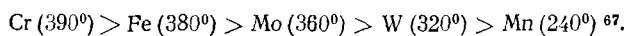
Пленки смешанных полимеров отличаются большей эластичностью. Из смешанного цинкового полимера на основе ди-*n*-бутил- и ди-*n*-октилфосфиновых кислот (молекулярный вес 10 000) получена прессованием при $\sim 150^\circ$ тонкая пленка, которая не изменяла своих размеров до 100° и оставалась гибкой при охлаждении до -100° ^{22, 54}.

Термостойкость координационных полимеров с основными неорганическими центрами оценивалась по данным термогравиметрического анализа. Оказалось, что она зависит как от природы металла, входящего в координационный центр, так и от строения лиганда, образующего

мостиковую группу. Так, полидифенилфосфинаты различных металлов по температурам 10%-ного уменьшения веса в инертной атмосфере (скорость подъема температуры 5°/мин.) образуют следующий ряд:



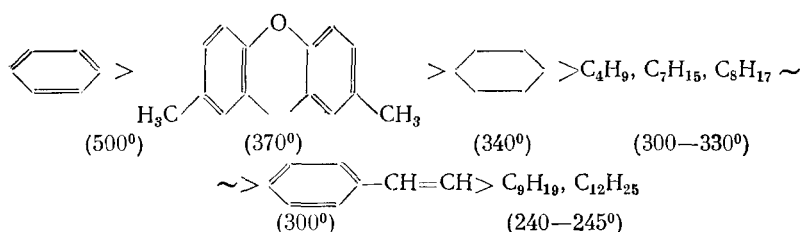
При замене данного лиганда на остаток дифенилмышьяковой кислоты соответствующая термостойкость координационных полимеров снижается, и последовательность расположения металлов в сравнительном ряду становится иной:



Наиболее высокой термостойкостью обладают полимеры на основе *p*-толуолсульфокислоты. Так, полисульфонат марганца начинает разлагаться в инертной атмосфере лишь при 520° и уменьшается в весе на 10% при 600°^{67,114}.

По данным термогравиметрии на воздухе (скорость подъема температуры 4,5°/мин) координационные полимеры на основе фосфиновых кислот с алифатическими заместителями при атоме фосфора начинают уменьшаться в весе уже при 160—230°^{57, 69, 102}.

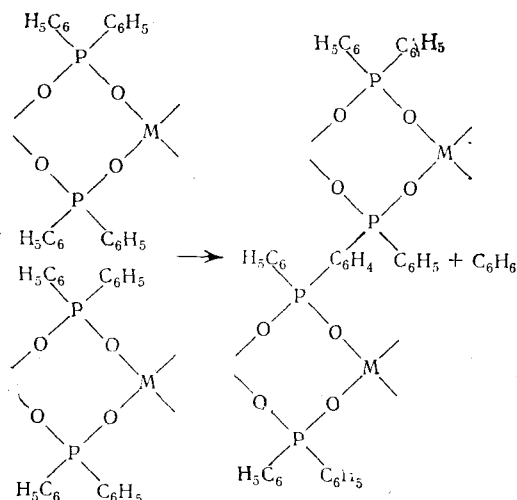
Установлено, что по термостойкости полифосфинаты марганца в зависимости от природы заместителей при атоме фосфора располагаются в ряд (в скобках указана температура 10%-ного уменьшения веса полимера на воздухе при скорости подъема температуры 4,5°/мин):



Наиболее термостойким среди описанных полифосфинатов двухвалентных металлов оказался полидифенилфосфинат кобальта, уменьшение веса которого в инертной атмосфере начинается при 485°²⁴.

Как показали проведенные исследования^{23, 24, 51, 63}, при термической деструкции полифосфинатов двухвалентных металлов первыми отщепляются алкильные или арильные группы при атоме фосфора.

В летучих продуктах разложения полидифенилфосфината цинка при 500° обнаружен только бензол, выделение которого, вероятно, происходит по схеме²⁴:



Голгоц и Рошка отметили⁶³, что наиболее устойчивыми связями в полифосфинатах металлов являются связи основной неорганической цепи макромолекул $O-M$ и $O-P$, сохраняющиеся в твердых продуктах разложения, которые охарактеризованы как $M(PO_3)_2$ или $MO \cdot P_2O_5$.

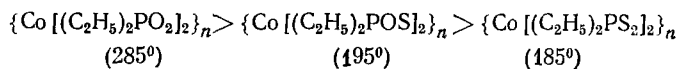
Согласно данным Сарацено и Блока³², полифосфинаты хрома строения: $\{Cr(H_2O)(OH)[OP(C_6H_5)_2O]_2\}_n$ начинают уменьшаться в весе при $\sim 375^\circ$ в сухом азоте, при 355° на воздухе и при 335° во влажном кислороде. Первоначальное уменьшение в весе полимеров при $370-420^\circ$ авторы связывают не с истинным разложением полимера, а с отщеплением от него остаточных ацетатных групп.

На основании сравнения температур начала уменьшения в весе полихромдифосфината ($296-300^\circ$), полученного из ацетилацетоната хрома и дифенилфосфиновой кислоты, и ацетилацетоната хрома ($\sim 250^\circ$)¹¹⁸, Блок¹⁵ сделал вывод, что первым при термообработке отщепляется боковой лиганд при атоме хрома (ацетилацетон).

Исследование полифосфинатов бериллия⁵¹, хрома³², цинка²³ и марганца¹⁰² при длительном прогреве в изотермических условиях показало их достаточно высокую термостабильность. Так, полидифенилфосфинат цинка при нагревании на воздухе в течение 20 час. при 440° уменьшался в весе только на 2,8%²³.

Таким образом, на основании имеющихся в настоящее время в литературе данных, можно заключить, что термическое разложение полифосфинатов металлов на начальной стадии не затрагивает основной неорганической цепи, а происходит вследствие отщепления органических заместителей у атома фосфора или дополнительных лигандов, связанных с атомом металла.

При замене атома кислорода на серу в фосфинатной группе термостойкость полимеров снижается. Это можно проследить по результатам термогравиметрического анализа кобальтсодержащих координационных полимеров на основе диэтилфосфиновой, диэтилтиофосфиновой и диэтилдитиофосфиновой кислот⁶³. По температурам начала уменьшения в весе на воздухе эти полимеры располагаются в ряд:



Химическая стойкость полифосфинатов металлов изучена очень мало. Показано, что пиридин оказывает деструктирующее действие на полиди-*n*-бутилфосфинат цинка⁵⁶. Растворение полидифенилфосфината кобальта в пиридине сопровождается образованием аддуктов, в которых соотношение фосфинат : пиридин равно 1 : 1¹⁸.

Слота, Гриве и др.⁵³ изучили деструктирующее действие воды на бериллийсодержащие полифосфинаты и высказали предположение, что неустойчивые к гидролизу связи в полимерной цепи образованы остатками фосфоновой кислоты, присутствующей в виде примеси в исходной фосфиновой кислоте.

Полифосфинаты двухвалентных металлов под действием концентрированных минеральных кислот и оснований разрушаются с выделением соответствующих фосфиновых кислот уже при комнатной температуре. Уксусная кислота деструктирует полимеры в значительно меньшей степени. Полифосфинаты марганца с алифатическими заместителями и полифосфинаты цинка устойчивы к действию воды¹⁰².

Роуз и Блок²³ отметили устойчивость полифосфинатов цинка к действию радиации.

Устойчивость полифосфинатов металлов к действию воды, наряду с их высокой теплостойкостью и термостойкостью, является важным фактором, создающим предпосылки для разработки на их основе различных материалов. Однако сведений о практическом применении мостиковых координационных полимеров пока еще совсем немного. Они содержатся в основном в патентной литературе. Отмечается, в частности, что полифосфинаты могут быть использованы в качестве защитных покрытий¹¹⁹. В качестве компонентов покрытий полифосфинаты титана и хрома придают органическим пластикам антистатические свойства¹²⁰. Исследование влияния полифосфинатов металлов на процесс полимеризации аминоклакрилатов показало, что полифосфинаты металлов обеспечивают образование телеобразных структур в мономере при малых концентрациях (порядка нескольких процентов). Показано, что введение небольших количеств полифосфинатов в исходную мономерную композицию приводит к возникновению структурной вязкости, что отражается на надмолекулярной структуре и улучшает физико-механические свойства покрытий на основе образующихся полимеров^{59, 121}.

Некоторые хромтрифосфинатные полимеры могут служить загустителями силиконов, обеспечивающими их работу при повышенных давлениях^{120, 122}.

По данным американского патента¹²³, добавки полихромфосфината используются в качестве фото- и термостабилизаторов поливинилхлорида и его сополимеров. Полифосфинат хрома на основе метилфенилфосфиновой кислоты является хорошим стабилизатором вязкости смазок и гидравлических жидкостей на основе фосфатных эфиров (например, трикрезилфосфата)¹²⁴.

Теплостойкие (до 300°) полифосфинаты металлов, выпускаемые в промышленности США, рекомендуются в качестве покрытий, герметиков и клеев¹²⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
2. С. В. Виноградова, в сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 59.
3. А. А. Берлин, в сб. Успехи химии и технологии полимеров, вып. 3, Госхимиздат, М., 1960, стр. 3.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 29, 277 (1960).

5. И. Хайдук, Там же, 30, 1124 (1961).
6. М. М. Котон, см. ³, стр. 122.
7. Н. Г. Матвеева, Хим. пром., 1962, № 12, 39.
8. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Усп. химии, 32, 1488 (1963).
9. H. Kiehne, Gummi, Asbest, Kunststoffe, 15, 969, 1088 (1962).
10. S. M. Atlas, H. F. Mark, Angew. Chem., 72, 249 (1960).
11. M. L. Huggins, Amer. Chem. Soc., Polymer Chem., Preprints, 8, 306 (1967).
12. A. Michaelis, Ann., 294, 1 (1896).
13. T. V. Healy, J. Kennedy, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 128 (1959).
14. G. E. Coates, D. S. Golightly, J. Chem. Soc., 1962, 2523.
15. B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocone, J. Am. Chem. Soc., 84, 1749 (1962).
16. B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin, Там же, 84, 3200 (1962).
17. B. P. Block, G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 365 (1962).
18. B. P. Block, E. S. Roth, C. W. Schaumann, L. R. Ocone, Inorg. Chem., 1, 860 (1962).
19. C. E. Wilkes, R. A. Jacobson, Там же, 4, 99 (1965).
20. J. Haiduc, The chemistry of inorganic ring systems, Wiley-Interscience, L., 1970, стр. 1001.
21. B. P. Block, S. H. Rose, K. D. Maguire, J. P. King, A. J. Saraceno, Am. Chem. Soc., Polymer Chem., Preprints, 6, 1106 (1965).
22. S. H. Rose, B. P. Block, J. Am. Chem. Soc., 87, 2076 (1965).
23. S. H. Rose, B. P. Block, J. Polymer Sci., A-1, 4, 573 (1966).
24. S. H. Rose, B. P. Block, Там же, A-1, 4, 583 (1966).
25. Mod. Plast., 40, 252 (1962).
26. B. P. Block, J. Simkin, Inorg. Chem., 2, 688 (1963).
27. S. H. Rose, B. P. Block, J. E. Davis, Там же, 3, 1258 (1964).
28. B. P. Block, S. H. Rose, K. D. Maguire, J. P. King, A. J. Saraceno, Am. Chem. Soc., Org. Coatings Plastics Chem., Preprints, 25, 294 (1965).
29. Rubber Plast Age, 43, 1243 (1962).
30. A. J. Saraceno, B. P. Block, J. Am. Chem. Soc., 85, 2018 (1963).
31. Chem. Eng. News, 42, 40 (1964).
32. A. J. Saraceno, B. P. Block, Inorg. Chem., 3, 1699 (1964).
33. A. J. Saraceno, J. P. King, B. P. Block, J. Polymer Sci., B6, 15 (1968).
34. K. D. Maguire, B. P. Block, Там же, A-1, 6, 1397 (1968).
35. V. Giancotti, A. Ripamonti, Chem. Ind. (Milan), 48, 1065 (1966).
36. V. Giancotti, F. Giordano, A. Ripamonti, Makromol. Chem., 120, 96 (1968).
37. F. Gemit, V. Giancotti, A. Ripamonti, J. Chem. Soc., (A), 1968, 763.
38. V. Giancotti, F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, Там же, 1968, 757.
39. F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, Chem. Commun., 1967, 19.
40. F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, Там же, 1967, 1239.
41. V. Giancotti, A. Ripamonti, J. Chem. Soc. (A), 1969, 706.
42. V. Giancotti, A. Ripamonti, P. A. Temussi, Polymer, 12, 409 (1971).
43. S. Bruckner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, Chem. Commun., 1969, 474.
44. V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti, J. Am. Chem. Soc., 87, 391 (1965).
45. B. P. Block, Inorg. Macromol. Revs, 1, 115 (1970).
46. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 305.
47. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», М., 1966.
48. В. В. Родэ, в сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 358.
49. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970, стр. 122, 160, 363.
50. Р. Коттер, М. Матцнер, Полициклизация, «Мир», М., 1972, стр. 259.
51. P. J. Slota, L. P. Freeman, N. R. Fetter, J. Polymer Sci., A-1, 6, 1975 (1968).
52. B. P. Block, C. W. Schaumann, Пат. США 3245953 (1966); С. А., 65, 821 (1966).
53. P. J. Slota, C. M. Grieve, N. R. Fetter, A. J. Bilbo, J. Polymer Sci., A-1, 7, 2051 (1969).
54. B. P. Block, J. Simkin, E. S. Roth, S. H. Rose, Пат. США 3255125 (1966); РЖХим., 1968, 21С306П.
55. N. R. Fetter, C. M. Grieve, J. Polymer Sci., A-1, 8, 1337 (1970).
56. В. В. Коршак, С. П. Круковский, В. Е. Шеина, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., Б10, 160 (1968).
57. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, О. В. Виноградова, Высокомол. соед., Б16, 274 (1974).
58. B. P. Block, H. D. Gillman, P. Nannelli, P. T. Irzymala, Amer. Chem. Soc. Polymer Chem., Preprints, 13, 784 (1972).
59. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, О. В. Виноградова, Л. А. Травникова, А. Е. Чалых, В. М. Старцев, в сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 36.
60. D. J. Plazek, Trans. Soc. Rheol., 9, 119 (1965).

61. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Е. К. Князева, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., А11, 3 (1969).
62. D. L. Venezky, Пат. США 3654189 (1972); РЖХим., 1973, 1С373П.
63. T. Golgotiu, I. Rosca, Bul. Inst. Politechn., Iasi, 17, 1 (1971).
64. S. H. Rose, Пат. США 3440186 (1969); РЖХим., 1970, 10С334П.
65. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван-Жунь-хан, Высокомолек. соед., Б8, 583 (1967).
66. В. В. Коршак, А. М. Полякова, О. В. Виноградова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Н. Котова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 642.
67. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, О. В. Виноградова, М. Д. Сучкова, Там же, 1969, 2586.
68. А. М. Полякова, О. В. Виноградова, М. Д. Сучкова, Kinetics and Mechanism Polyreactions, Preprints, Budapest, T. 1, 1969, стр. 233.
69. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, О. В. Виноградова, А. М. Полякова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Высокомол. соед., А15, 516 (1973).
70. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Л. М. Хананашвили, А. С. Шапатын, ЖОХ, 31, 224 (1961).
71. E. E. Flagg, D. L. Schmidt, J. Polymer Sci., A-1, 8, 1 (1970).
72. E. E. Flagg, D. L. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 90, 4173 (1968).
73. R. A. Sutton, J. Wood, Англ. пат. 1018456 (1966); С. А., 64, 17748 (1966).
74. D. L. Schmidt, E. E. Flagg, J. Polymer Sci., A-1, 7, 865 (1969).
75. I. Rosca, Bul. Inst. Politechn., Iasi, 16, 15 (1970).
76. H. E. Podall, T. L. Japalucci, J. Polymer Sci., B1, 457 (1963).
77. C. J. Hardy, J. M. Fletcher, Res. Group. U. K. Atomic Energy Author, NAERE — R 4281 (1963); РЖХим., 1964, 5С164.
78. P. Nannelli, H. D. Gelman, B. P. Block, J. Polymer Sci., A-1, 9, 3027 (1971).
79. J. P. King, Пат. США 3384604 (1968); РЖХим., 1969, 15С355П.
80. A. J. Saraceno, Пат. США 3275574 (1966); РЖХим., 1968, 6С308.
81. A. J. Saraceno, Пат. США 3328296 (1967); РЖХим., 1968, 23С365П.
82. A. J. Saraceno, Пат. США, 3483142 (1969); РЖХим., 1971, 1С300П.
83. K. D. Maguire, Пат. США 3444103 (1969); РЖХим., 1970, 14С447П.
84. H. E. Podall, Пат. США 3349019 (1967); РЖХим., 1969, 18С309П.
85. J. P. King, A. J. Saraceno, B. P. Block, Пат. США 3483143 (1969); РЖХим., 1971, 1С301П.
86. P. Nannelli, B. P. Block, J. P. King, A. J. Saraceno, O. S. Sprout, N. D. Peschko, G. H. Dahl, J. Polymer Sci., A-1, 11, 2691 (1973).
87. J. K. Gillman, J. Appl. Polymer Sci., 16, 917 (1972).
88. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Б. В. Локшин, Высокомол. соед., Б8, 628 (1967).
89. В. Р. Block, L. R. Ocone, J. Simkin, Пат. США 3197436 (1965); РЖХим., 1966, 19С343П.
90. Англ. пат. 987320 (1964); С. А. 63, 699 (1965).
91. В. Р. Block, L. R. Ocone, J. Simkin, Пат. США 3197436 (1965); РЖХим., 1966, 19С343П.
92. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 945.
93. G. H. Dahl, B. P. Block, Inorg. Chem., 6, 1439 (1967).
94. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Т. С. Бебчук, А. Колчина, И. Шаипова, Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1966, 1913.
95. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 651.
96. В. Р. Block, G. H. Dahl, Пат. США 3415762 (1968); РЖХим., 1970, 5С529П.
97. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Ю. Н. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. Неорг. мат., 1965, 289, 301.
98. R. A. Sutton, Англ. пат. 1016821 (1966); РЖХим., 1967, 2С321П.
99. В. Р. Block, G. H. Dahl, Пат. США 3457195 (1969); РЖХим., 1970, 17С381П.
100. T. Golgotiu, I. Rosca, Makromol. Chem., 160, 59 (1972).
101. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
102. О. В. Виноградова, Тезисы докладов на 18 Всес. конф. по высококомол. соед., Казань, 1973.
103. La Ginestra, G. Marrucci, A. Monaci, Gazz. Chim. Ital., 94, 1459 (1964).
104. Т. Голгоциу, Н. Рошка, Высокомол. соед., А15, 2086 (1973).
105. A. J. Saraceno, B. P. Block, Inorg. Chem., 2, 864 (1963).
106. R. F. Monroe, D. L. Schmidt, Пат. США, 3497464 (1970); РЖХим., 1971, 6С420П.
107. D. L. Schmidt, E. E. Flagg, Пат. США 3538136 (1970); РЖХим., 1971, 12С307П.
108. D. L. Schmidt, E. E. Flagg, J. Polymer Sci., A-1, 6, 3235 (1968).
109. I. Rosca, Bul. Inst. Politechn., Iasi, 17, 13 (1971).
110. W. Kuchen, H. Hertel, Chem. Ber., 101, 1991 (1968).
111. W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, Там же, 97, 2306 (1964).
112. M. Callicaris, G. Nordin, A. Ripamonti, Chem. Commun., 1968, 1014.
113. C. Owens, L. Pytleski, N. M. Karayannis, J. Wysoczanski, M. M. Labes, J. Polymer Sci., B, 8, 81 (1970).

114. В. В. Коршак, А. М. Полякова, О. В. Виноградова, К. П. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Н. Котова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 440.
115. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, ДАН, 177, 1348 (1967).
116. A. Ciana, *Ricerca scient.*, 37, 835 (1967).
117. A. D. Delman, J. Kelly, J. Mironow, B. B. Simms, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 1277 (1966).
118. G. van Hoene, R. G. Chaeles, W. M. Hickman, *J. Phys. Chem.*, 62, 1098 (1958).
119. B. P. Block, G. H. Dahl, Пат. США 3415781 (1968); РЖХим., 1970, 5С531П.
120. G. H. Dahl, O. S. Sprout, N. D. Peschko, B. P. Block, *Techn. Rep.*, 1968, AD 671882.
121. В. И. Елисеева, Е. М. Морозова, А. С. Морозов, Л. А. Травникова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, О. В. Виноградова, М. А. Коршунов, А. В. Северинов, Авт. свид. СССР, 390108 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 30.
122. A. J. Saraceno, O. S. Sprout, A. J. Hamilton, B. P. Block, *Techn. Rep.*, 1966, AD 647072.
123. P. F. Radice, Пат. США 3344207 (1967); РЖХим., 1969, 4С481П.
124. A. J. Saraceno, Пат. США 3328296 (1967); РЖХим., 1968, 23С365П.
125. *Chem. Week*, 91, 65 (1962).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва