

MAREK CYPRYK<sup>1)</sup>, BOGUMIŁA DELCZYK<sup>1)</sup>, PIOTR POSPIECH<sup>1)</sup>, KRZYSZTOF STRZELEC<sup>2)</sup>

## Modyfikacje polimerów siloksanowych

**Streszczenie** — Przedstawiono metody syntezy polisiloksanów o regulowanej strukturze i ich modyfikacji w wyniku reakcji grup bocznych w łańcuchu. W szczególności scharakteryzowano siloksany z grupami winylowymi wykorzystywane do kontrolowanej syntezy krzemoorganicznych związków wielkocząsteczkowych o różnej architekturze — kopolimerów liniowych, szczepionych, hiperrozgałęzionych i gwiaździstych. Opisano jedną z obiecujących nowych metod modyfikacji łańcucha polisiloksanowego, jaką jest reakcja silylującego sprzęgania, w wyniku której można otrzymać nowe polimery o właściwościach ciekłokrystalicznych lub nieliniowych właściwościach optycznych. Przedstawiono także zastosowanie polimetylowinylosiloksanów w charakterze polimerowych nośników katalizatorów, np. kompleksów palladu, platyny lub rodu. Omówiono syntezy katalizatorów na nośnikach polisiloksanowych o różnej strukturze oraz wstępne wyniki badań aktywności otrzymanych układów katalitycznych w modelowych reakcjach hydrosilylowania i reakcji Hecka.

**Słowa kluczowe:** polisiloksany, regulowanie struktury, reakcja grup bocznych, grupa winylowa, nośniki katalizatorów.

### MODIFICATIONS OF SILOXANE POLYMERS

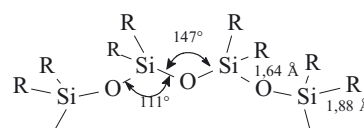
**Summary** — The methods of synthesis of polysiloxanes of regular structure and their modifications resulted from side groups' reactions (Scheme A) were presented. Especially siloxanes with vinyl groups were characterized. They are used for controlled syntheses of organosilicone macromolecular compounds (Scheme B) of various architecture — linear, grafted, hyperbranched and star copolymers. There was described one of new promising methods of polysiloxane chain modification *i.e.* reaction of silylative coupling (Scheme C and D) allowing obtaining new polymers showing liquid crystalline properties or non-linear optical ones. The applications of polymethylvinylsiloxanes as polymeric catalysts' supports, *e.g.* palladium, platinum or rhodium complexes (Scheme H), were also presented. The syntheses of catalysts supported on polysiloxanes of various structures have been discussed as well as preliminary results of investigations of catalytic systems activities in model reactions of hydrosilylation or Heck reaction (Scheme G).

**Key words:** polysiloxanes, structure control, side groups reactions, vinyl group, catalysts supports.

Polisiloksany odznaczają się kilkoma szczególnymi cechami wyróżniającymi je spośród pozostałych polimerów. Interesująca jest zwłaszcza niespotykana giętkość statyczna łańcucha polisiloksanowego przejawiająca się ogromną liczbą dostępnych konformacji a także giętkość dynamiczna związana z łatwością szybkich zmian konformacyjnych. Właściwości te są przyczyną wyjątkowo niskich wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) (niektóre z nich należą do najniższych ze znanych w nauce o polimerach), obniżenia temperatury topnienia ( $T_m$ ), bardzo szybkiej krystalizacji, specyficznych właściwości ciekłokrystalicznych a także niewielkich zmian lepkości wraz ze zmianą temperatury [1].

Niezwykłą giętkość łańcucha polisiloksany zawdzięczają specyfice swej struktury, mianowicie względnie długim wiązaniom Si-O (ok. 1,64 Å) i Si-C (ok. 1,88 Å),

co minimalizuje utrudnienie rotacji wokół wiązań łańcucha (rys. 1), a także przemiennemu rozmieszczeniu atomów Si oraz O, dzięki czemu występuje specyficzny układ oddziaływań elektronowych — duży udział jonowego charakteru w wiązaniu Si-O (ok. 50 %) w połączeniu z hiperkonjugacją  $p(O) \rightarrow \sigma(Si-O)$ . Konsekwencją wspomnianych efektów są bardzo niskie (<0,5 kcal/mol) bariery energetyczne linearyzacji kąta Si-O-Si oraz rotacji wokół wiązania Si-O. W rezultacie bardzo szybko następuje relaksacja naprężeń konformacyjnych poprzez wymienione dwa rodzaje ruchów segmentalnych i dostosowanie konformacji łańcucha do warunków



Rys. 1. Typowe parametry strukturalne łańcucha polisiloksanowego

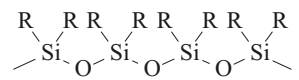
Fig. 1. Typical structural parameters of polysiloxane chain

<sup>1)</sup> Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, e-mail: mcypryk@cbmm.lodz.pl

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 2, 90-924 Łódź.

ków otoczenia [2]. Ponadto, nieorganiczny łańcuch o silnie polarnych wiązaniach Si-O oraz niepolarne grupy organiczne przy atomie krzemu nadają polisiloksanom amfifilowy charakter, wywierający wpływ na ich właściwości powierzchniowe.

Z takiej ruchliwości łańcucha polisiloksanowego wynikają bardzo interesujące, możliwe do wykorzystania w praktyce cechy polimeru. Na przykład, polisiloksany charakteryzują się szybką dyfuzją na granicy faz, dobrą rozpuszczalnością oraz przepuszczalnością par i gazów.



Rys. 2. Ułożenie łańcucha polidialkylsiloksanowego na granicy faz — polarnej i niepolarniej

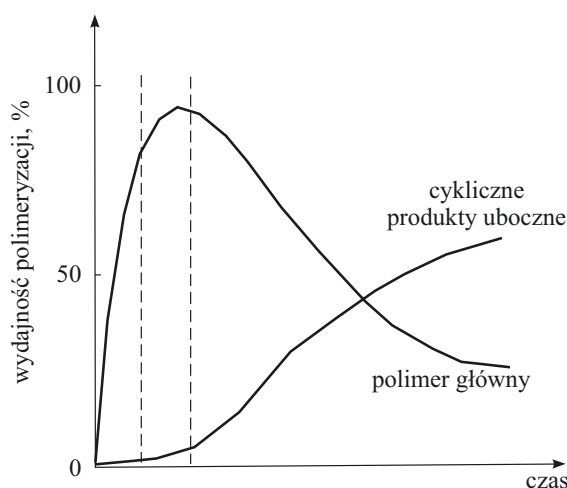
Fig. 2. Arrangement of polydialkylsiloxane chain at the polar and non-polar phase boundary

Na granicy tej łańcuchy siloksanowe — dzięki swojej amfifilowości — łatwo przybierają konformację odpowiadającą minimalnej energii swobodnej powierzchni. Skutkiem tego są ich wyjątkowe właściwości powierzchniowe — małe napięcie powierzchniowe, umiejętność „pełzania” po powierzchni i tworzenie na niej cienkich, silnie przylegających warstw (rys. 2) [3].

#### KONTROLOWANA SYNTEZA FUNKCJONALIZOWANYCH POLISILOKSANÓW

Potrzeba uzyskania nowych, doskonalszych materiałów polimerowych narzuca wciąż większe wymagania dotyczące warunków ich otrzymywania. Mianowicie, synteza polimerów powinna umożliwiać regulowanie ciężaru cząsteczkowego ( $M_n$ ) i jego rozkładu ( $M_w/M_n$ ), topologii (struktury) makrocząsteczki oraz rodzaju i rozmieszczenia grup funkcyjnych w łańcuchu [4, 5]. Warunki takie spełnia kopolimeryzacja żyjąca lub *quasi-żyjąca*, w której inicjowanie jest szybkie i ilościowe, a reakcja zakończenia i reakcje uboczne, np. cyklizacja bądź przeniesienie łańcucha, są bardzo powolne w porównaniu z propagacją.

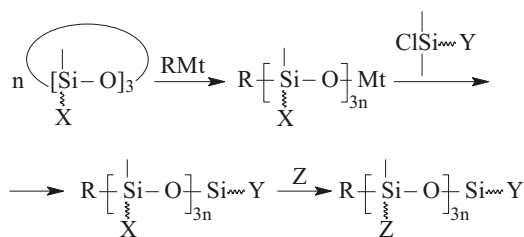
W przypadku polisiloksanów te określone wymogi realizuje się w polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklotrisiloksanów prowadzonej w obecności inicjatorów anionowych. Cyklotrisiloksany, ze względu na duże naprężenia w pierścieniu, są jedyną dostępną klasą monomerów siloksanowych polimeryzujących z ujemnym efektem entalpowym. Ponieważ reakcje depolimeryzacji przebiegają ze znacznie mniejszą szybkością niż propagacja w procesie polimeryzacji cyklotrisiloksanów, jest więc możliwe zatrzymanie tego egzotermicznego procesu na etapie, kiedy wydajność polimeru jest już duża (>90 %), a ilość produktów ubocznych, głównie cyklicznych siloksanów, jeszcze niewielka (rys. 3) [6].



Rys. 3. Schemat przebiegu kontrolowanej kinetycznie polimeryzacji cyklotrisiloksanów

Fig. 3. Scheme of the course of kinetically controlled polymerization of cyclotrisiloxanes

Polimeryzacja anionowa nie jest procesem odpowiednim do otrzymywania siloksanów podstawionych grupami labilnymi w środowisku zasadowym, np.  $-H$ ,  $-CH_2Cl$  lub  $-CH_2C(O)OR$ . W takim przypadku należy stosować monomery z grupami prekursorowymi, które można przekształcić w żądane podstawniki na drodze reakcji modyfikacji polimeru (schemat A).

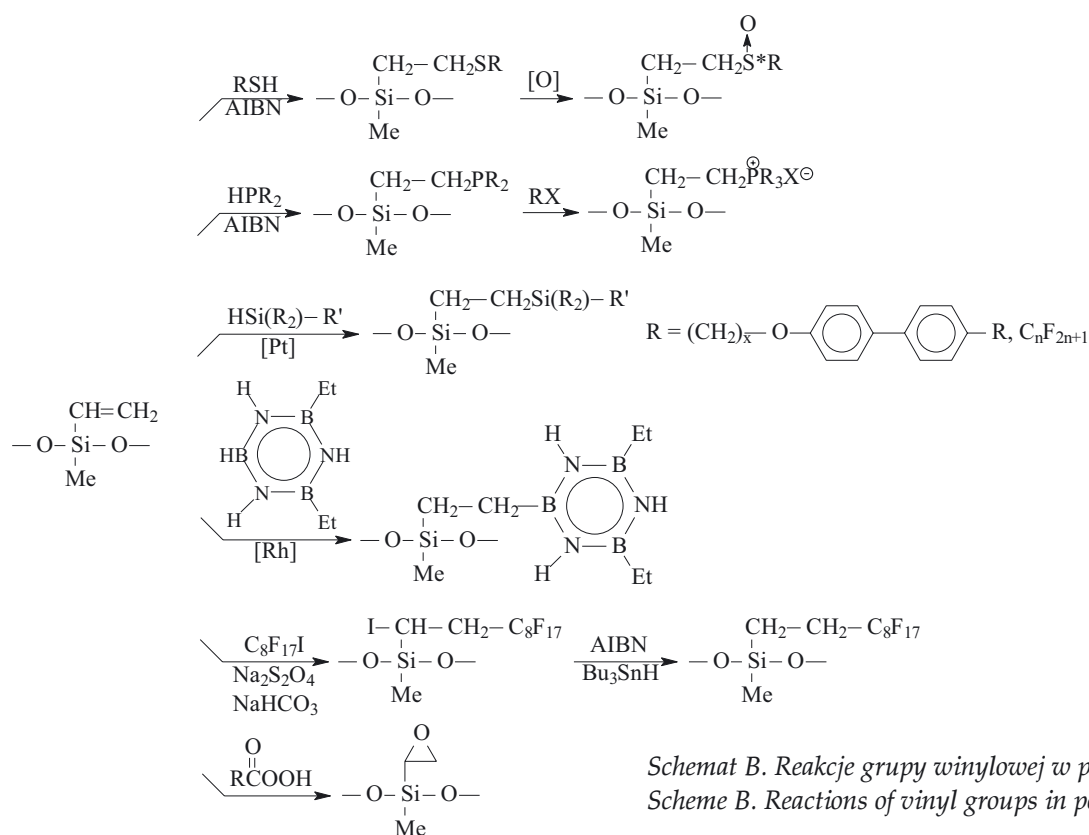


Schemat A. Wymiana grup funkcyjnych w anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (AROP) cyklotrisiloksanów; Mt — metal, R — reszta węglowodorowa

Scheme A. Replacement of functional groups in anionic ring opening polymerization (AROP) of cyclotrisiloxanes, where Mt — metal, R — hydrocarbon radical

Polisiloksany na ogół łatwo ulegają modyfikacji i funkcjonalizacji, co także jest związane z giętkością łańcucha i dostępnością grup funkcyjnych. Modyfikując podstawniki przy atomie krzemu można diametralnie zmieniać właściwości polisiloksanów, uzyskując np. polimery silnie hydrofobowe lub hydrofilowe, polielektrolity albo polimery o specjalnych właściwościach optycznych bądź też o specyficznej aktywności katalitycznej [7—9].

Rośnie również znaczenie polimerów rozgałęzionych (dendrytycznych, gwiazdzistych, grzebieniowych), które znajdują coraz więcej zastosowań w dzie-



Schemat B. Reakcje grupy winylowej w polisiloksanach  
Scheme B. Reactions of vinyl groups in polysiloxanes

dzinach takich jak np. kataliza, chromatografia, elektronika lub otrzymywanie powłok. Szczególną zaletą jest możliwość uzyskiwania dużego ciężaru cząsteczkowego i znacznej gęstości grup funkcyjnych takich produktów z jednoczesnym zachowaniem małej lepkości i dobrej rozpuszczalności [10, 11].

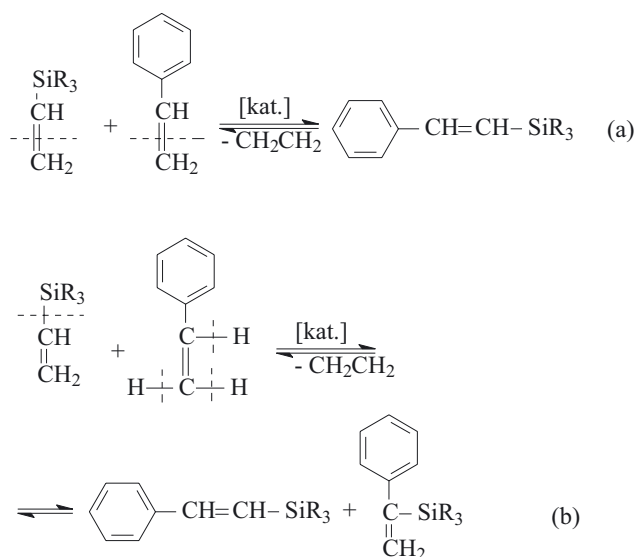
#### MODYFIKACJE POLISILOKSANÓW Z WYKORZYSTANIEM GRUP WINYLOWYCH

Powszechnie stosowane prekursorowe podstawniki przy atomie Si — których reaktywność stwarza różnorodne możliwości modyfikacji bez degradacji łańcucha siloksanowego [7] — stanowią: grupa winylowa (Si-CH=CH<sub>2</sub>) [12], atom wodoru (Si-H) [13, 14] lub grupa chloroalkilowa [Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl] [15, 16]. Szczególne zainteresowanie wzbudzają przy tym polisiloksy podstawięne grupami winylowymi, ponieważ wyjściowe monomery są stosunkowo tanie a grupy winylowe w warunkach polimeryzacji anionowej nie ulegają reakcjom ubocznym; umożliwia to kontrolowaną syntezę kopolimerów o różnym rozmieszczeniu grup winylowych w łańcuchu [17].

Modyfikując poliwinylsiloksy wykorzystuje się reaktywność grup winylowych w reakcjach rodnikowych i katalizowanych metalami przejściowymi (schemat B). Na przykład, ugrupowania siarczkowe wprowadzone do polimeru w toku addycji tioloenowej [8, 18—21], można następnie utlenić stereoselektywnie do optycznie czynnych sulfotlenków, mających potencjalne zastosowanie w syntezie asymetrycznej [22].

Reakcję hydrosililowania za pomocą funkcyjnych wodorosilanów wykorzystano w celu uzyskania łańcucha z grupami perfluoroalkilowymi [23] lub mezogennymi [24, 25]. Na drodze hydrofosfinowania można natomiast wprowadzić grupę fosfinową [26].

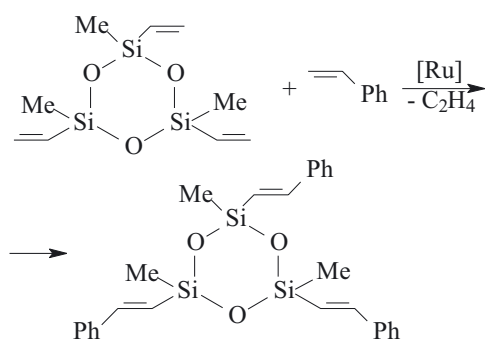
W wyniku reakcji hydroborowania otrzymano obiecujące polimery preceramiczne zawierające oprócz krzemu oraz węgla również bor i azot [27]. Utlenianie zaś grup winylowych peroksy kwasami prowadzi do ugru-



Schemat C. Metateza (a) i silylujące sprzężenie (b)  
Scheme C. Reactions of metathesis (a) and silylative coupling (b)

powań epoksydowych, które mogą ulegać dalszym reakcjom modyfikującym [28].

Interesujące możliwości modyfikacji stwarzają katalizowane kompleksami metali przejściowych reakcje metatezy i sililującego sprzężenia. W reakcjach tych zachowuje się podwójne wiązanie C=C (schemat C) [29]. Dzięki temu powstają polisiloksany podstawione grupami sztywnymi, w których istotną rolę odgrywają sprzężenia  $\pi$ . Polimery takie mogą charakteryzować się ciekawymi właściwościami optycznymi, ciekłokrystalicznymi lub elektrycznymi.

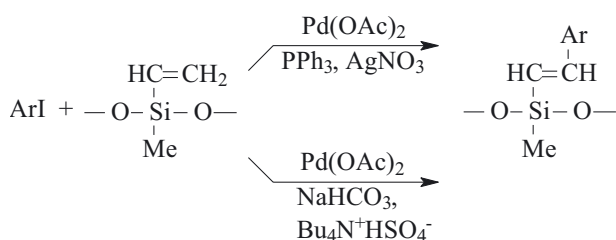


Schemat D. Sililujące sprzężenie 1,3,5-trimetylo-1,3,5-triwinylcyklotrisiloksanu ze styrenem

Scheme D. Silylative coupling of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane with styrene

Małocząsteczkowe winylosiloksany ulegają podstawieniu dość łatwo (schemat D) [30, 31]. Okazuje się jednak, że w polimerze reaktywność grup winylowych jest wyraźnie mniejsza, w związku z czym przebieg procesu podstawienia trudno regulować, powstają duże ilości produktów ubocznych, a wydajność jest niezadowalająca [32]. W naszym zespole prowadzimy poszukiwania bardziej selektywnych katalizatorów oraz optymalnych warunków reakcji.

Alternatywną metodę podstawienia w grupach winylowych z zachowaniem wiązania podwójnego stanowi reakcja Hecka z jodkami aryłowymi w warunkach katalizy przeniesienia fazowego (schemat E) [33, 34].



Schemat E. Modyfikacja grupy winylowej w polisiloksanach z zachowaniem podwójnego wiązania C=C w warunkach katalizy przeniesienia fazowego

Scheme E. Modification of vinyl group in polysiloxane, preserving C=C double bond during phase transfer catalysis

## POLISILOKSANY JAKO NOŚNIKI KATALIZATORÓW

Procesy katalityczne z udziałem metali przejściowych odgrywają bardzo istotną rolę w przemyśle chemicznym. Stosowanie katalizatorów wiąże się jednak z określonymi problemami. Mianowicie, często trudno jest je wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej a jako zanieczyszczenie produktu mogą pogarszać jego trwałość i stanowić pewne zagrożenie dla środowiska. Używane przy tym metale często są drogie i dlatego ich zużycie w toku produkcji podraża cały proces.

Jednym z rozwiązań jest wykorzystywanie katalizatorów związanych z obojętnymi chemicznie cząstkami stałymi, tzw. nośnikiem. Tak przygotowane katalizatory łatwiej oddzielić od produktów, mogą zatem być zawracane do procesu prawie bez strat. W pewnych przypadkach korzystniejsze jest stosowanie rozpuszczalnych nośników polimerycznych, co ułatwia homogenizację i zwiększa aktywność katalizatora, często także podnosi termiczną odporność układu katalitycznego.

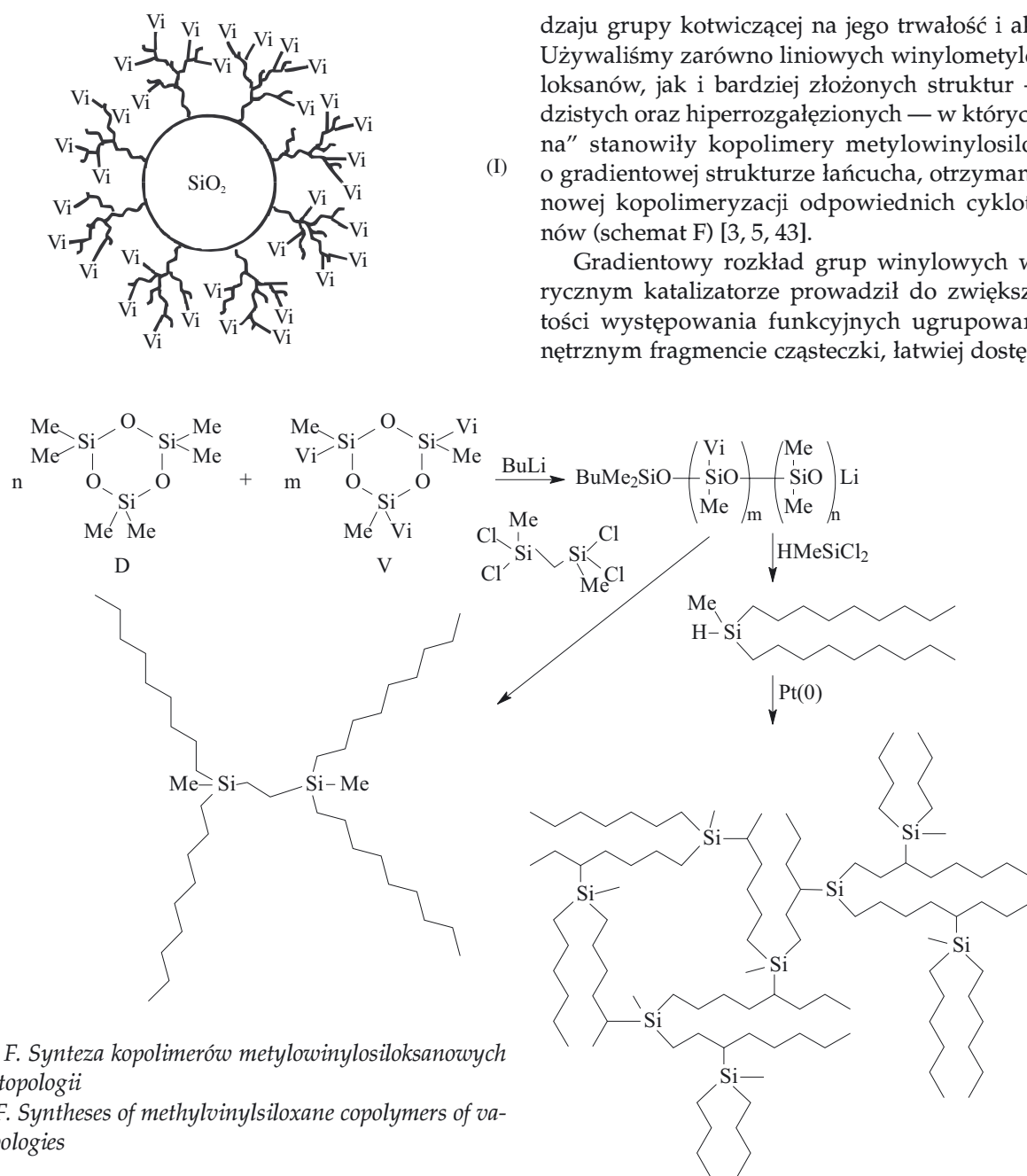
Polimery jako nośniki katalizatorów mają wiele zalet. Topologię makrocząsteczki i gęstość rozmieszczenia grup funkcyjnych „kotwiczących” katalizator można regulować, wpływając w ten sposób na właściwości układu katalitycznego. Katalizatory na nośnikach polimerycznych stosunkowo łatwo separuje się od produktów na drodze wytrącania nierozpuszczalnikiem, ultrafiltracji, wirowania lub rozdziału na kolumnach z odpowiednim wypełnieniem [35—38].

Z punktu widzenia zastosowań jako nośniki katalizatorów polisiloksany, ze względu na swoje korzystne właściwości powierzchniowe, stanowią bardzo interesującą grupę polimerów. Dodatkową zaletą jest łatwość modyfikacji na drodze wprowadzenia grup bocznych — winylowej, aminowej, fosfinowej, siarczkowej lub cyjanowej — dobrze wiążących metale przejściowe [39]. Zmieniając rozkład ligandów w łańcuchu a także syntetyzując polimery o różnej topologii cząsteczki (liniowe, rozgałęzione, dendrytyczne) można w szerokim zakresie wpływać na zdolność do wiązania katalizatora i jego aktywność.

Odrębną grupę stanowią układy katalityczne, w których metale są wbudowane w szkielet siloksanowy, np. silseskwiksany [40].

Ograniczeniem stosowania polisiloksanów jest ich labilność w środowisku silnie kwaśnym i silnie zasadowym, co wyklucza użycie w charakterze nośników w katalizie kwasowej i zasadowej.

W naszym ośrodku otrzymano obiecujące materiały, które mogą posłużyć jako nośniki katalizatorów. Są to krzemionki modyfikowane powierzchniowo rozgałęzionymi polimetylowinylosiloksanami [wzór (I)] [41, 42]. Te hybrydowe produkty łączą zalety nośników nierozpuszczalnych (krzemionka) z rozpuszczalnymi, albowiem łańcuchy polisiloksanów immobilizowane na krzemionce dzięki swej ruchliwości mogą wnikać do fazy ciekłej zachowując aktywność podobną do aktywność



Schemat F. Synteza kopolimerów metylowinylosiloksanowych o różnej topologii  
 Scheme F. Syntheses of methylvinylsiloxane copolymers of various topologies

ci katalizatorów na nośnikach rozpuszczalnych. Badania katalizatorów uzyskanych na drodze związania platyny i rodu z grupami winylowymi powyższych hybryd pozwoliły na stwierdzenie dużej aktywności katalitycznej tych układów w reakcji hydrosilowania. Podczas prób wielokrotnego użycia katalizatorów okazało się jednak, że następują straty metalu wynikające ze słabego związania go z grupami winylowymi. Trwałość połączenia z metalem można zwiększyć przekształcając grupy winylowe w difenylfosfinowe w reakcji hydrofosfinowania [41].

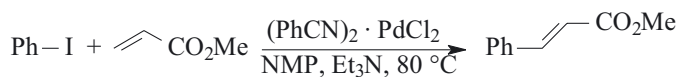
W naszych badaniach w charakterze nośników katalizatorów wykorzystywaliśmy polisiloksan o różnej topologii i z różnymi grupami funkcyjnymi. Określiśmy zależności pomiędzy strukturą polimeru a aktywnością osadzonego na nim katalizatora oraz wpływ ro-

dzaju grupy kotwiczącej na jego trwałość i aktywność. Używaliśmy zarówno liniowych winylometyloksiloksanów, jak i bardziej złożonych struktur — gwiazdowych oraz hiperrozgałęzionych — w których „ramiona” stanowiły kopolimery metylowinylosiloksanowe o gradientowej strukturze łańcucha, otrzymane w anionowej kopolimeryzacji odpowiednich cyklotrisiloksanów (schemat F) [3, 5, 43].

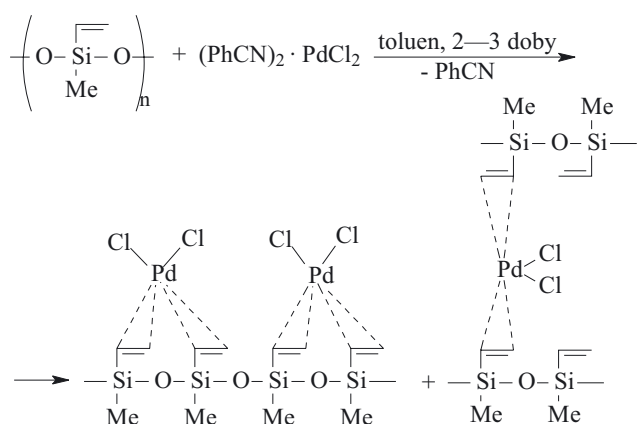
Gradientowy rozkład grup winylowych w polimerycznym katalizatorze prowadził do zwiększenia gęstości występowania funkcyjnych ugrupowań w zewnętrznym fragmencie cząsteczki, łatwiej dostępnym dla

reagentów [5]. Następnie polimery poddawano dalszym modyfikacjom, wprowadzając grupy siarczkowe i fosfinowe metodami pokazanymi na schemacie B.

Wstępne próby z polisiloksanami winylowymi, na których osadzono pallad(II) w postaci  $\text{PdCl}_2$ , wykazały znaczną trwałość tak otrzymanego układu. Uzyskany katalizator wykazywał w modelowej reakcji Hecka (schemat G) [44] aktywność porównywalną z aktywnością katalizatora homogenicznego. Immobilizacja komp-



Schemat G. Modelowa reakcja Hecka  
 Scheme G. Model Heck reaction



Schemat H. Osadzanie palladu(II) na polimetylowinylsiloksanie

Scheme H. Palladium(II) immobilization on polymethylvinylsiloxane

leksu Pd(II) w omawianym układzie katalitycznym następuje w wyniku wymiany ligandów benzonitrylowych na ligandy winylowe (schemat H).

#### PODSUMOWANIE

Anionowa polimeryzacja z otwarciem pierścienia funkcjonalizowanych cyklotrisiloksanów jest dogodną drogą syntezy kopolimerów siloksanowych o określonych ciężarach cząsteczkowych i ich rozkładzie, a także o kontrolowanej topologii oraz rozłożeniu grup funkcyjnych w łańcuchu.

Funkcjonalizowane polisiloksany mogą służyć jako reaktywne bloki w konstruowaniu bardziej złożonych struktur makromolekularnych, tj. w pełni siloksanowych lub siloksanowo-organicznych kopolimerów blokowych bądź szczepionych, struktur rozgałęzionych, dendrymerów oraz materiałów hybrydowych powstałych z połączenia polisiloksanów z materiałami nieorganicznymi.

W wyniku reakcji z udziałem grup winylowych można w różnorodny sposób modyfikować polisiloksany otrzymując szereg nowych, interesujących kopolimerów siloksanowych. Ugrupowania winylowe w siloksanach silnie wiążą pallad w postaci PdCl<sub>2</sub>, tworząc w charakterze nośników aktywne i trwałe katalizatory reakcji Hecka. Taki kierunek wykorzystania polisiloksanów otwiera nowe pole ich zastosowań.

Praca częściowo wykonana w ramach grantu MNiSzW (grant nr 3 T09A 07326).

#### LITERATURA

1. Dvornic P.: „Thermal properties of polysiloxanes” w: „Silicon-Containing Polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht 2000, str. 185.

2. Grigoras S.: w „Computational Modeling of Polymers” (red. Bicerano J.), Marcel Dekker, New York 1993, str. 161.
3. Owen M.: „Surface properties and applications” w: [1], str. 213.
4. Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Kaźmierski K., Różga-Wijas K., Ścibiorek M.: *ACS Symp. Ser.* 2003, **838**, 12.
5. Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Ścibiorek M., Różga-Wijas K.: *Macromolecules* 2003, **36**, 3890.
6. Chojnowski J., Cypryk M.: „Synthesis of linear polysiloxanes” w: [1], str. 1.
7. Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Ratsimihety A.: „Side group modified polysiloxanes” w: [1], str. 79.
8. Ścibiorek M., Gładkova N., Chojnowski J.: *Polym. Bull.* 2000, **4**, 377.
9. Rubinsztajn S., Zeldin M., Fife W. F.: *Macromolecules* 1991, **24**, 2682.
10. Chojnowski J.: *Polimery* 2003, **48**, 475.
11. Lang H., Lühmann B.: *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1523.
12. Luh T.-Y., Liu S.-T.: „Synthetic Applications of Allylsilanes and Vinylsilanes” w: „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” (red. Rappoport Z., Apeiloig Y.), t. 2, John Wiley & Sons, New York 1998, str. 1793.
13. Marciniak B., Guliński J., Urbaniak W., Kornetka Z. W.: „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Pergamon Press, Oxford 1992.
14. Ojima I.: „The hydrosilylation reaction” in: „The Chemistry of Organic Silicon Compounds” (red. Patai S., Rappoport Z.), Wiley, New York 1989, str. 1479.
15. Deschler U., Kleinschmit P., Panster P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 236.
16. Fortuniak W., Chojnowski J., Sauvet G.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 2306.
17. Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Różga-Wijas K., Ścibiorek M.: *Polymer* 2002, **43**, 1993.
18. Abdellah L., Boutevin B., Youssef B.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 821.
19. Różga-Wijas K., Chojnowski J., Zundel T., Boileau S.: *Macromolecules* 1996, **29**, 2711.
20. Abdellah L., Dinia M., Boutevin B., Abadie M.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 869.
21. Herczyńska L., Lestel L., Boileau S., Chojnowski J., Połowiński S.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1115.
22. Różga-Wijas K., Chojnowski J., Boileau S.: *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* 1997, **35**, 879.
23. Cai G., Weber W. P.: *Polymer* 2002, **43**, 1753.
24. Hempenius M. A., Lammertink R. G. H., Yanco G. J.: *Macromolecules* 1997, **30**, 266.
25. Ganicz T., Pakuła T., Fortuniak W., Białecka-Florjańczyk E.: *Polymer* 2005, **46**, 11 380.
26. Chojnowski J., Różga-Wijas K.: *J. Inorg. Organometal. Polym.* 1992, **2**, 297.
27. Brunner A., Bujalski D., Moyer E., Su K., Sneddon L.: *Chem. Mater.* 2000, **12**, 2770.
28. Bauer J., Hüsing N., Kickelbick G.: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2002, **40**, 1539.

29. Marciniak B.: *Coord. Chem. Rev.* 2005, **249**, 2374.
30. Itami Y., Marciniak B., Kubicki M.: *Organometallics* 2003, **22**, 3717.
31. Itami Y., Marciniak B., Kubicki M.: *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 1239.
32. Ganicz T., Kowalewska A., Stańczyk W. A., Butts M., Nye S., Rubinsztajn S.: *J. Mat. Chem.* 2005, **15**, 611.
33. Karabelas K., Hallberg A.: *J. Org. Chem.* 1986, **51**, 5286.
34. Chistovalova N. M., Akhrem I. S., Sizoi V. F., Bardin V. V., Vol'pin M. E.: *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* 1988, 1180.
35. Dickerson T. J., Reed N. N., Janda K. D.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3325.
36. Leadbeater N. E., Marco M.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3217.
37. van Heerbeek R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3717.
38. van de Coevering R., Klein Gebbink R. J. M., van Koten G.: *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, 474.
39. Bergbreiter D. E.: *Chem Rev.* 2002, **102**, 3345.
40. Duchateau R.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3525.
41. Rózga-Wijas K., Chojnowski J., Fortuniak W., Ścibiorek M., Michalska Z., Rogalski Ł.: *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 2301.
42. Michalska Z. M., Rogalski Ł., Rózga-Wijas K., Chojnowski J., Fortuniak W., Ścibiorek M.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, **208**, 187.
43. Cypriak M., Delczyk B.: *Polimery* 2006, **51**, 499.
44. Heck R. F., Nolley J. P. Jr.: *J. Org. Chem.* 1972, **37**, 2320.