

## О ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕШНЕВИДНЫХ (ХЕЛАТНЫХ) СОЕДИНЕНИЯХ

*А. А. Берлин и Н. Г. Матвеева*

Развитие современной техники выдвигает перед химией синтетических высокомолекулярных соединений сложную проблему создания полимерных веществ, обладающих, наряду с высокой теплостойкостью, повышенной электропроводностью, магнитной проницаемостью, электронообменной емкостью и рядом других специальных свойств.

Решение этих сложных проблем требует разработки принципиально новых путей синтеза, позволяющих получать полимерные соединения, сочетающие в себе характерную для многих органических и элементоорганических полимеров легкую перерабатываемость, химическую стойкость и специфические для них физико-механические свойства с присущими металлам теплостойкостью, электропроводностью, магнитной проницаемостью и т. п.

В настоящее время лишь намечаются пути, которые, возможно, приведут к созданию новых типов полимерных веществ, обладающих широким комплексом свойств, столь необходимых для развития техники.

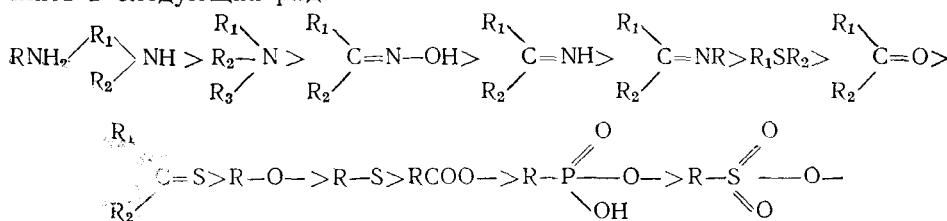
К числу таких, лишь зарождающихся новых направлений относится синтез полимерных клешневидных комплексных соединений.

Как известно из химии комплексных соединений<sup>1</sup>, клешневидные (или хелатные) комплексы обычно не растворимы в воде, обладают повышенной стойкостью к действию кислот, щелочей, а также реагентов, способных взаимодействовать с свободным ионом металла. Многие хелатные комплексы весьма устойчивы при сравнительно высоких температурах (400° и выше).

Соединения, способные образовывать клешневидные комплексы, содержат сильно поляризованные, электронодонорные и электроноакцепторные группы. Чаще всего эти группы находятся в цепи конъюгации, обеспечивающей смещение неподеленных электронов в направлении более электроотрицательного атома или группы.

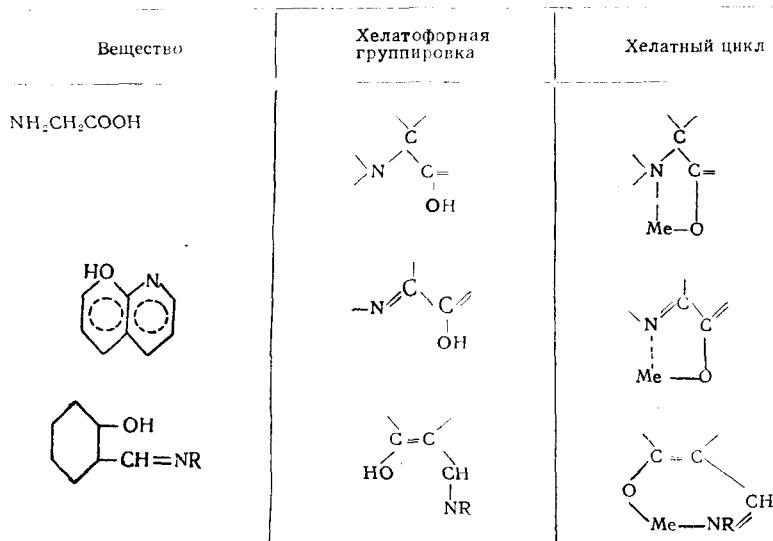
Группировки, способные образовывать хелатные циклы, было бы целесообразно называть хелатофорами.

Входящие в хелатофор электронодонорные группы можно расположить в следующий ряд:

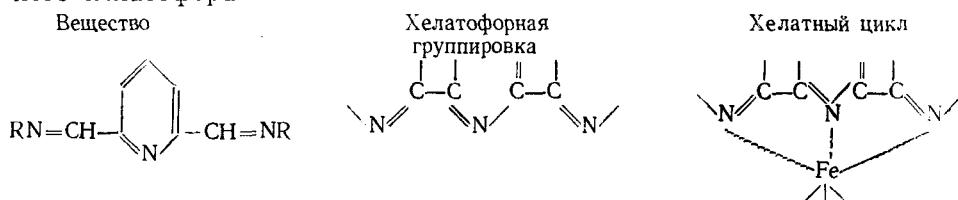


Указанные группы, расположенные соответствующим образом в молекуле, при наличии электрофильного иона или атома могут образовывать хелатные циклы, причем стабильность образующихся хелатных циклов значительно выше, если эти группы расположены в цепи конъюгации.

Сказанное можно иллюстрировать примерами.



В некоторых случаях комплексообразующая группировка может содержать более двух атомов, способных образовывать с атомами металла хелатные циклы. Такие хелатофоры обозначают как «тридентатные» (в случае трех атомов), «тетрадентатные» (четырех атомов, способных образовывать циклы с металлом) и т. д. Приведем пример тридентатного хелатофора



Химическая и термическая стабильность клешневидного цикла определяется рядом факторов, в том числе: строением и химической природой хелатофора, напряженностью циклических структур, количеством циклов, соединенных данным ионом, электронным строением комплексообразующего иона.

В зависимости от строения хелатофора образуются хелаты с числом атомов в цикле 4, 5, 6, 7, 8 и более. При плоскостном расположении атомов, наиболее устойчивыми являются 5- и 6-членные циклы. Они образуются при взаимодействии ионов металлов с этилендиамином, диэтилентриамином, *o*-оксикислотами (салициловой кислотой и ее производными),  $\beta$ -дикетонами (ацетилацетон, бензоилацетон), 8-оксихинолином, 1-оксантрахиноном и др.

С точки зрения теории Байера, наименее напряженным циклом является пятичлененный. Однако в тех случаях, когда цикл образован чередующимися двойными и одинарными связями, более устойчивым является шестичлененный, так как в нем возможно полное сопряжение, а следовательно, наибольший выигрыш энергии.

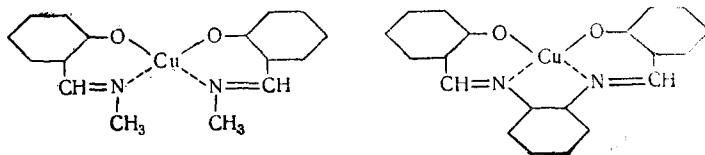
Эти рассуждения приложимы и к химии хелатных соединений. Действительно, Пфейффером<sup>2</sup> было показано, что пятичленные хелатные циклы превышают по стабильности шестичленные в том случае, когда в образовавшемся хелате отсутствуют сопряженные двойные связи.

Уменьшение внутренней энергии при образовании стабильных циклических структур будет тем более значительным, чем большее число

циклов возникает при взаимодействии хелатофора с ионом или атомом металла.

Это положение подтверждается данными Кальвина и Байлеса<sup>3</sup>, показавших, что хелатные соединения, в которых атом металла участвует в нескольких циклах, являются более химически устойчивыми и термостабильными, чем аналогичные соединения с меньшим числом циклов.

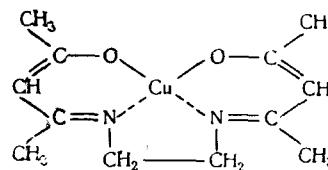
Так, величина полуволнового потенциала у комплекса с тремя хелатными циклами значительно меньше, чем у аналогичного комплекса с двумя такими циклами. Например, основания Шиффа, полученные из салицилового альдегида и метиламина или этилендиамина, имеют величины  $\pm 0,02$  и  $-0,75$  соответственно:



Для хелатов Zn и Ca приводятся логарифмы константы химической стабильности<sup>4</sup>.

| Хелаты Zn с                                   | $(\Sigma \log k_n)$ | Хелаты Ca с                                   | $(\Sigma \log k_n)$ |
|---|---------------------|---|---------------------|
| этилендиамином (2 цикла)                      | 11,1                | метиламинодиуксусной кислотой (4 цикла)       | 7,5                 |
| триэтилентетрамином (3 цикла)                 | 14,6                | этилендиаминтетрауксусной кислотой (5 циклов) | 10,6                |
| аминодиуксусной кислотой (4 цикла)            | 13,5                |   |                     |
| этилендиаминтетрауксусной кислотой (5 циклов) | 16,6                |   |                     |

Наличие нескольких связанных циклов в хелате приводит и к увеличению термостойкости этих соединений. Так, например, этилендиамин-бис-ацетилацетонат меди:



почти не разлагается при температуре красного каления<sup>5</sup>, фталацианин меди возгоняется в вакууме при  $570^\circ$  без разложения<sup>6</sup>.

В зависимости от типа связи, возникающей между ионом металла и донорными группами хелатофора<sup>7</sup>, а также электронного строения иона комплексы обладают различной стабильностью.

Имеется определенная зависимость химической стабильности комплекса от иона металла. Меллор и Малей<sup>8</sup> изучали стабильность комплексов салицилового альдегида в 50%-ной смеси вода — диоксан. В порядке уменьшения стабильности комплекса металлы располагаются в следующий ряд  $\text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ . Почти такой же ряд металлов получил Пфейффер<sup>9</sup> для комплексов Cu, Ni, Fe, Zn, Mg с этилендиамином или 8-оксихинолином и Ван-Виттерт с сотрудниками<sup>10</sup> для комплексов  $\text{Ag}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Be}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  с  $\beta$ -дикетонами.

Химическая стабильность хелатов уменьшается с увеличением основности металла: самые слабые основания (Pd, Cu) образуют наиболее прочные комплексные соединения. Таким образом, химическая

стойкость хелатов уменьшается с увеличением степени ионизации связи между металлом и атомами хелатофорной группировки.

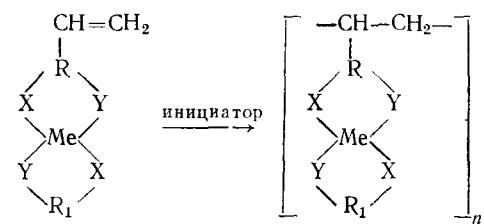
В большинстве случаев клешневидные комплексы отличаются сравнительно высокой химической стойкостью. Например, медная соль этилендиаминтетрауксусной кислоты не изменяется при кипячении со щелочью<sup>11</sup>. Стабильность хелатных комплексов щелочноземельных металлов и этилендиаминтетрауксусной кислоты настолько высока, что они не осаждаются в виде сульфатов, оксалатов, фосфатов, карбонатов и др. Глицинат и аланинат  $\text{Co}^{3+}$  растворяются в концентрированной серной кислоте, без существенных химических изменений. Салицилаты бериллия лишь слегка разлагаются щелочами<sup>12</sup>.

Учитывая эти отличительные свойства хелатных соединений можно предположить, что полимерные хелаты будут обладать рядом интересных свойств.

Основываясь на принципах химии синтетических полимеров и теории комплексных соединений можно наметить следующие четыре пути синтеза полимерных хелатов (полихелатов).

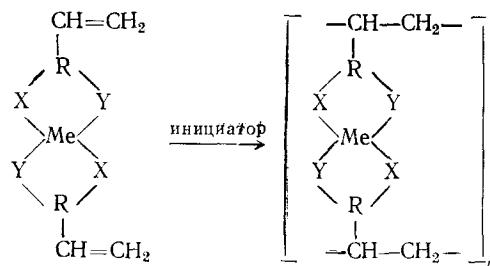
1. Полимеризация мономеров, содержащих атом металла, связанный в хелатном цикле:

а) образование линейных или малоразветвленных макромолекул:



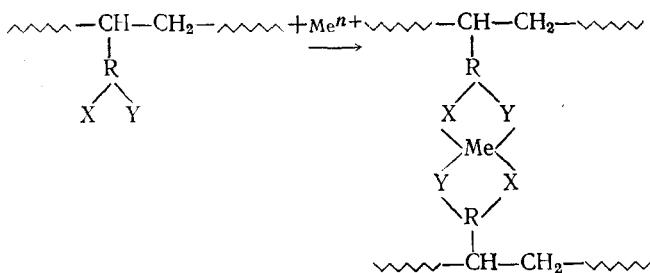
(где  $\begin{array}{c} X \\ | \\ R \\ \backslash \\ Y \end{array}$  — хелатофор; Me — атом металла;  $\bar{R}_1$  — ароматический, алициклический или ациклический радикал);

б) образование трехмерных или сильно разветвленных макромолекулярных структур:



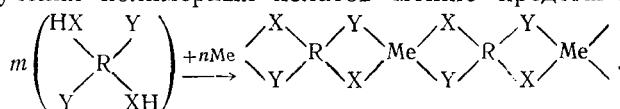
2. Синтез полимеров путем поликонденсации веществ, содержащих химически стабильные хелатные циклы. Получение по этому методу полимеров может быть осуществлено при взаимодействии низкомолекулярных веществ, содержащих хелатные циклы и минимум по две реакционноспособные функциональные группы (карбоксил, гидроксил, аминогруппа, сложная эфирная, алкоксигруппа и т. д.).

3. Синтез полимеров путем взаимодействия карбо- или гетероцепных полимеров, содержащих хелатофорные группировки с ионами или атомами металлов. При этом могут образовываться как растворимые (линейные, разветвленные), так и нерастворимые («спитые») полимерные вещества:



4. Синтез полимеров, исходя из комплексообразующих низкомолекулярных веществ и ионов или атомов металлов.

В отличие от предыдущих, этот метод синтеза позволяет получать полимеры, макромолекулы которых построены за счет ковалентных и координационных связей. Реакцию, позволяющую синтезировать такие полимеры, следовало бы называть поликоординацией. Принцип этого способа получения полимерных хелатов можно представить схемой<sup>13</sup>:

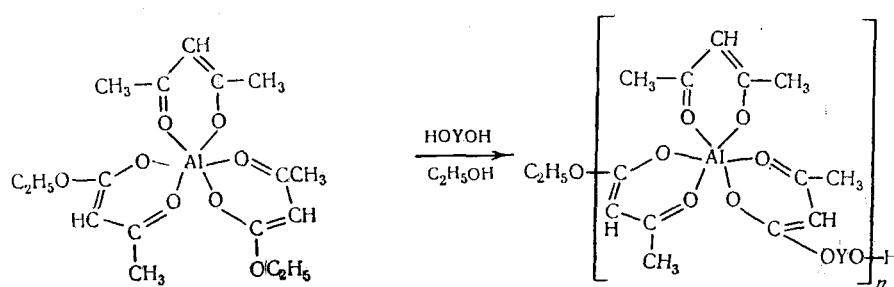


В результате реакции поликоординации в зависимости от строения исходного хелатофора и природы иона металла можно получить полимеры линейной (ленточной), плоскостной или трехмерной структуры.

Можно предполагать, что комбинируя различные мономерные соединения, содержащие хелатофорные группировки, удастся получать сополимерные поликоординационные и, в частности, полихелатные соединения с широким комплексом физических и физико-химических свойств.

Не менее перспективны пути, которые открывает реакция поликоординации для синтеза блок- и привитых сополимеров.

В настоящее время синтез полимерных хелатных соединений находится в начальной стадии развития. Опубликованных сведений о получении таких полимеров по реакции типа I пока нет. По реакции второго типа получены полимеры, содержащие хелаты аммония. Конденсацией диолов с мономерными хелатами алюминия, имеющими группировки, способные к дальнейшим реакциям, Петтерсон и сотрудники<sup>14</sup> получили полимерные хелаты следующего строения:



где HO-Y-OH — диол.

Полученные полимеры представляют собой твердые, окрашенные, прозрачные вещества, растворимые в бензоле. Полимеры способны вытягиваться из расплава в длинные хрупкие нити, но обладают низкой теплостойкостью — все разлагаются выше 200°.

Попытки получить полимеры с большим молекулярным весом нагреванием этих полимеров в вакууме при 200—250° не привели к желаемому результату, так как в этих условиях происходит выделение ацетилацетона, а не реакция переэтерификации.

Конденсацией дизопропил-моноацетилацетоната алюминия с рядом соединений, имеющих по две хелатофорные группировки, также получены полимерные хелаты. Эти соединения подобны вышеописанным и они также не отличаются высокой термостойкостью: разлагаются с

ТАБЛИЦА 1

*Свойства полихелатов, полученных взаимодействием ацетилацетонат-бис (этилацетоацетата) алюминия с диолами*

| Диол             | Температура размягчения полимера, °C | Молекулярный вес полимера |
|------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Этиленгликоль    | 105—120                              | 1370* 2020**              |
| Диэтиленгликоль  | 105—110                              | 980**                     |
| Триэтиленгликоль | 75—130                               | 1100**                    |
| Бутандиол-1,3    | 100—110                              | 2620*                     |
| Бутандиол-1,4    | 95—150                               | 940**                     |
| Пентандиол-1,5   | 80—100                               | 1570**                    |

\* Молекулярный вес определен ацетилированием концевых групп.

\*\* Криоскопическим методом в бензоле.

выделением ацетилацетона выше 200°. Некоторые из этих полимеров не растворяются и не плавятся, что объясняется большой жесткостью основной полимерной цепи:

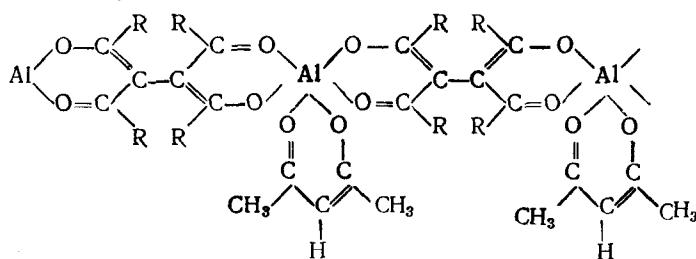


ТАБЛИЦА 2

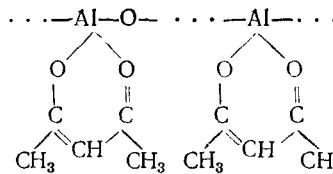
*Свойства полимеров, полученных конденсацией дизопропил-моноацетилацетоната алюминия со следующими соединениями:*

| Название соединения                           | Вид полимера                          | Температура размягчения полимера, °C | Молекулярный вес полимера |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Этилен-бис(ацетоацетат)                       | твердый желтый прозрачный             | 130—150                              | 770                       |
| Диэтиленгликольбис(ацетоацетат)               | »                                     | 80—150                               | 930                       |
| Тетраметиленбис(ацетоацетат)                  | светло-желтый прозрачный              | 75—95                                | 1160                      |
| Пентаметиленбис(ацетоацетат)                  | »                                     | 40—45                                | 450                       |
| 2,4-диацетилрезорцин                          | рыжевато-коричневый *                 | >360                                 | —                         |
| 2,2'-бис(этилацетоацетат)                     | »                                     | >360                                 | 1860                      |
| 1,1,2,2-Тетраацетилэтан                       | гранулир. белый                       | >360                                 | —                         |
| 1,1,2,2-Тетрабензоилэтан                      | в основном выделено исходное вещество |                                      |                           |
| $\alpha, \alpha$ -Метиленбис(этилацетоацетат) | хрупкий коричневый                    | 110—130                              | 1275                      |
| 1,1,3,3-Тетраацетилпропан                     | темно-красный прозрачный              | 90—150                               | 1070                      |
| 1,1,3,3-Тетрабензоилпропан                    | хрупкий янтарного цвета               | 130—145                              | 920                       |

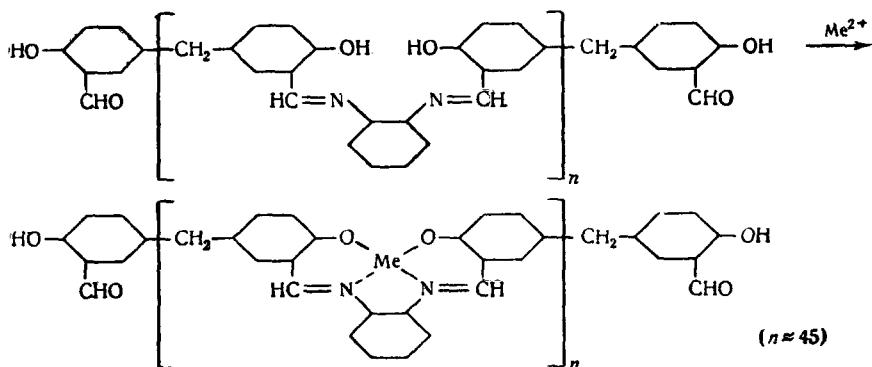
\* Не растворим в органических растворителях.

Все полимеры, за исключением помеченного звездочкой, растворимы в бензоле, молекулярный вес определен криоскопическим методом.

К этому же типу реакций следует отнести высокотемпературный гидролиз диалкоксиалюминийацетилацетоната<sup>15</sup>. Как известно, эта интересная реакция протекает с отщеплением двух молекул спирта на моль комплексного соединения. В результате образуется полимерный продукт, вероятно, следующего строения:



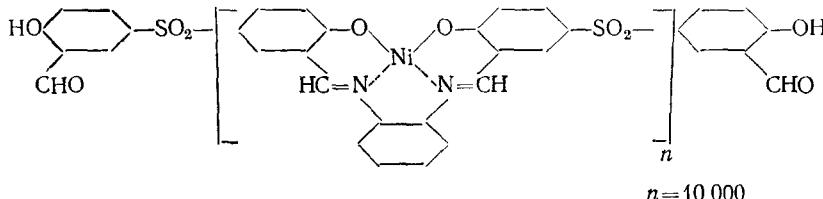
Превращение карбо- или гетероцепных полимеров, имеющих хелатофорные группировки, в полимерное хелатное соединение (реакция 3) недавно описано Марвелом и Таркайем<sup>16</sup>. Исходным полимером было Шиффово основание, полученное из метилен-(бис-салицилальдегида) и *o*-фенилендиамина. При взаимодействии этого полимера с ацетатами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в смеси тетрагидрофурана с водой или уксусной кислотой образуется полимер с комплексными связями.



Эти полимеры нерастворимы, и в зависимости от типа металла, связанного в хелатном цикле, окрашены в различные цвета от оранжевого до темно-коричневого.

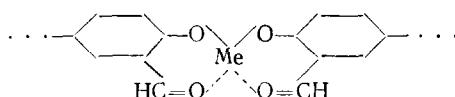
Теплостойкость таких полимеров также зависит от природы связанного металла и увеличивается в следующем ряду:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ . При нагревании полимерные комплексы теряют 11—26% веса за 3 часа при  $250^\circ$ . Впрочем, потеря в весе частично связана с потерей кристаллизационной воды (1—2 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на атом металла).

Некоторое повышение теплостойкости полимерных соединений, полученных Марвелом и Таркайем<sup>14</sup>, наблюдается при замене метиленовых групп на сульфоновые —  $\text{SO}_2$ <sup>17</sup>. Так, полимеры на основе полимерного Шиффова основания *бис*-(салицилальдегид-5,5-сульфона) и *o*-фенилендиамина:



при  $250^\circ$  за 3 часа теряет всего лишь 0,3% первоначального веса.

Интересно, что термостойкость рассмотренных выше соединений почти не зависит от того определялась ли она в атмосфере воздуха или азота. Это указывает на то, что такие соединения относительно устойчивы к окислительной деструкции. Можно предполагать, что полимерные хелаты приведенной выше структуры способны к образованию своеобразных блок-полимеров за счет концевых оксиальдегидных групп. В этом случае атом металла связывает отдельные макромолекулы с образованием более длинных цепей.



Имеется сообщение об образовании нерастворимых хелатов Cu, Zn, Fe, Sn и других металлов с линейными полимерами, полученными взаимодействием салицилового альдегида с полиаминами<sup>18</sup>.

К числу полимеров с комплексными связями относятся соли полимерных метакриловой и акриловой кислот с ионами двухвалентной меди<sup>19-21</sup> и других металлов.

Различные методы исследования полимерных комплексов показывают, что атом меди связан с двумя или четырьмя карбоксильными группами<sup>19, 20, 22-24</sup>. Эти комплексы обладают значительно большей прочностью, чем комплексы с мономерным аналогом — глутаровой кислотой<sup>24</sup>. Такое увеличение прочности, возможно, связано с влиянием поля полиэлектролита, или есть следствие наличия вицинальных структур в цепи полиакрилатов.

Интересно отметить, что полимеры, содержащие изолированные COOH-группы проявляют лишь незначительную адсорбцию Cu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup><sup>25</sup> по сравнению с адсорбцией Cu<sup>2+</sup> полиметакриловой кислотой.

Полиакриловая кислота образует комплекс с Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup><sup>26</sup>. Ионы Cu, Sr и Ba вызывают желатинирование растворов полиакриловой кислоты, причем активность ионов падает в следующем ряду: Ba, Sr, Ca<sup>27</sup>. Ионы Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> обладают малой склонностью к комплексообразованию с полиакриловой кислотой<sup>20</sup>.

Способность полимеров и сополимеров акриловой кислоты образовывать прочные термостойкие неплавкие и нерастворимые соединения с ионами двух- и поливалентных металлов была замечена еще в 1946 г. Берлиным<sup>28</sup>, который предложил использовать эту реакцию для получения термостойких полимеризационных пластмасс.

Моравец<sup>29</sup> с сотрудниками изучали хелаты Mg, Ca, Sr и Ba с гидролизованными сополимерами малеинового ангидрида со стиролом или винилэтиловым эфиром.

Полимерный кетоэфир, образующийся при гидролизе полиэтил-3-этокси-2,4-пентадиеноата комплексуется с Cu<sup>2+</sup> с образованием светло-зеленого твердого продукта, не плавящегося до 205° (т. пл. исходного полимера 90—125°) и не растворимого в растворителях, в которых растворялся исходный полимер<sup>30</sup>.

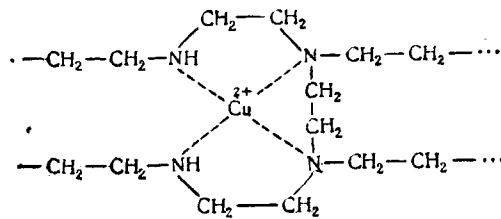
Описано получение и свойства поливинилацетоацетата<sup>31</sup> и полихелатов из поливинилацетонилкетона и солей Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, U<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup><sup>32</sup>.

Сополимер, полученный из метакрилацетона (1-гексен-2-метил-3,5-дион) и 10% этиленгликольдиметакрилата в присутствии 1% азобисизобутиронитрила после обработки щелочью адсорбирует ионы Fe<sup>2+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> при специфических pH ниже 7. Способностью извлекать ионы Fe<sup>2+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> обладают и сополимеры, полученные из метакрилацетона и метакриловой кислоты в соотношении 1:1 или 1:2 и 10% этиленгликольдиметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и воды.

Эти смолы легко обменивают ионы железа и уранила и предложены в качестве ионообменных смол<sup>33</sup>.

Образование хелатных соединений происходит и при взаимодействии ионов одновалентной меди с полиакрилонитрилом и его сополимерами<sup>34-37</sup>. В этом случае ионы Cu образуют комплексы с циангруппами полиакрилонитрила при координационном числе 4.

Явление комплексообразования широко используется для селективного извлечения металлов при помощи ионообменных смол. Полиэтиленимин, сшитый дигидрофталевым ангидридом, образует прочные комплексы с двухвалентной медью и менее прочные комплексы с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>38, 39</sup>:



Грегор с сотрудниками<sup>40</sup> для извлечения металлов синтезировали ряд смол из *m*-фенилендиглицина и формальдегида, антракиновой кислоты, резорцина и формальдегида, а также *o*-аминофенола и формальдегида<sup>40, 41</sup>. Эти смолы образуют комплексы с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  при pH 5, причем смола из антракиновой кислоты извлекает металлы в меньшей степени, вероятно, вследствие наличия у нее частой сетки.

Парриш<sup>41</sup> получил смолу из резорцина, пирогаллола и формальдегида, образующую комплексы с  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Им же была синтезирована смола диазотированием *o*-аминофенольной смолы и последующим сочетанием с  $\beta$ -нафтолом, которая комплексуется с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при pH 3. *o*-Аминофенолформальдегидная смола, полученная восстановлением *o*-нитрофенолформальдегидной смолы легко комплексуется с  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  при pH 5,5.

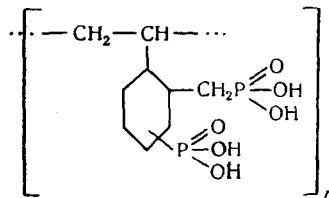
Диазотированием аминосмолы и последующим ее сочетанием с 8-оксихинолином Парриш<sup>42</sup> синтезировал продукт, адсорбирующий ионы различных металлов при разных значениях pH. Так, при pH 2—3 смола адсорбирует  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , а при pH 1,5; 2,0; 2,8; 4,0; 4,8 адсорбируются  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  соответственно.

Сочетанием диазотированного полиаминостирола с 8-оксихинолином, салициловой или койевой кислотами и 8-оксихинолином получены ионообменные смолы, обладающие сродством к ионам меди. Подобные же смолы получают конденсацией резорцина с формальдегидом и названными кислотами<sup>43</sup>. Смолы, селективно извлекающие ионы тяжелых металлов, получаются конденсацией смеси резорцина и антракиновой кислоты (или 8-оксихинолина) с формальдегидом<sup>44</sup>.

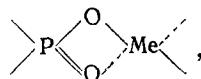
Политиолы, полученные взаимодействием тиомочевины с хлорметилированным полистиролом и последующим гидролизом избирательно адсорбируют  $\text{Hg}^{2+}$  в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$  при pH 7<sup>42</sup>.

Клячко<sup>45</sup> введением комплексообразующих веществ синтезировал смолы, селективно извлекающие ионы металлов. Так, конденсацией фенолсульфокислоты с формальдегидом и этилендиаминтетрауксусной кислотой получена смола, избирательно извлекающая  $\text{Ca}^{2+}$ . Введением в сульфорезорциновый катионит диметилглиоксими получают смолу, комплексирующую с  $\text{Ni}^{2+}$ . Добавление 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты при получении сульфофенольного катионита приводит к образованию смолы, дающей хелаты с ионами титана, золота, ванадия и других металлов.

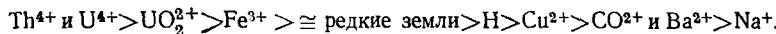
Значительный интерес представляют работы Кеннеди с сотрудниками по фосфорилированию хлорметилированного стирола, сшитого дивинилбензолом<sup>46-48</sup>. В результате такой обработки получены полимеры, содержащие группы:



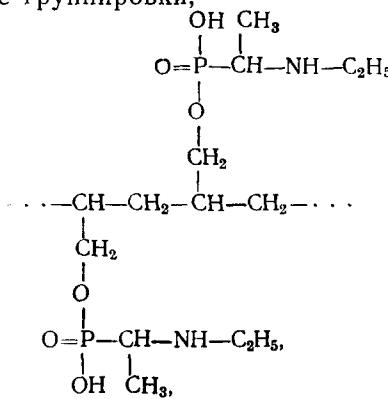
Эта смола с ионами металлов образует четырехзвенные хелатные циклы



причем активность смолы в отношении ионов металлов изменяется в следующем порядке:



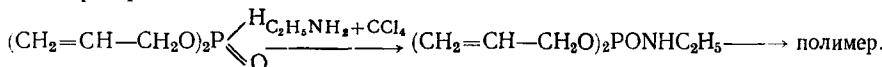
При обработке полимерного диаллилфосфата ацетальдегидэтilen-имином с последующим гидролизом были получены полимеры, содержащие хелатофорные группировки,



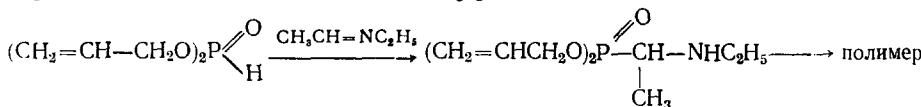
дающие прочные комплексы с ионами металлов, имеющих переменную валентность<sup>46-48</sup>.

Кеннеди, Лан и Робинсон<sup>47</sup> получили ряд фосфорилированных полимеров путем частичного гидролиза полимерных аллилфосфатов, взаимодействием поливинилхлорида или канальной сажи с треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия и, наконец, обработкой фенолформальдегидной смолы тетраоксипирофосфатом в щелочной среде.

Кеннеди и Фикен<sup>48</sup> синтезировали полимерные фосфонамиды и  $\alpha$ -аминофосфонаты по схеме:



Поли- $\alpha$ -аминофосфонаты получают из полимерного диаллилгидридфосфоната взаимодействием с Шиффовыми основаниями:



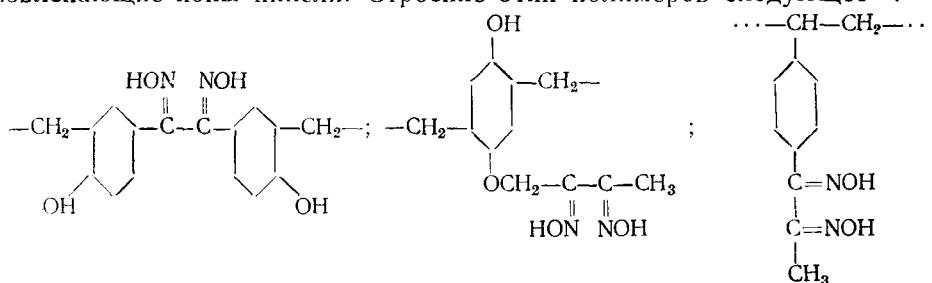
Таким же образом был получен ряд полимеров, при частичном гидролизе которых образуются комплексообразующие группировки.

При взаимодействии полiamинометилстиrolа с пиридин-2-альдегидом образуется полимер, способный реагировать с диэтилгидриодфосфатом. Гидролизом образовавшегося  $\dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots$  продукта получают полимер, способный к образованию комплексов:

Смолы, образующие полихелаты, получены конденсацией с формальдегидом продуктов взаимодействия салицилового или резорцинового альдегидов с диалкилфосфитами или фосфорной кислотой<sup>49</sup>.

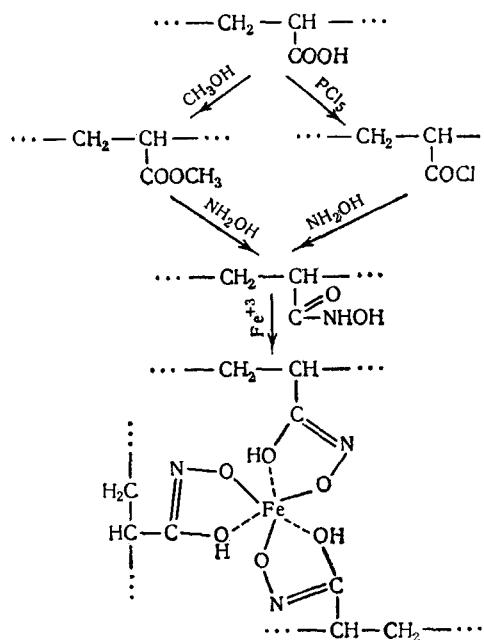
Имеется указание, что фосфорилированная целлюлоза используется для хроматографического разделения ионов Cu, Fe, Ni и частичного разделения ионов Au, Pd, Ph и Rh<sup>50</sup>. Другие фосфорилированные смолы также образуют комплексы с ионами металлов<sup>51, 52</sup>.

Штамберг, Сейдл и Рэм синтезировали три полимера, селективно извлекающие ионы никеля. Строение этих полимеров следующее<sup>53</sup>:

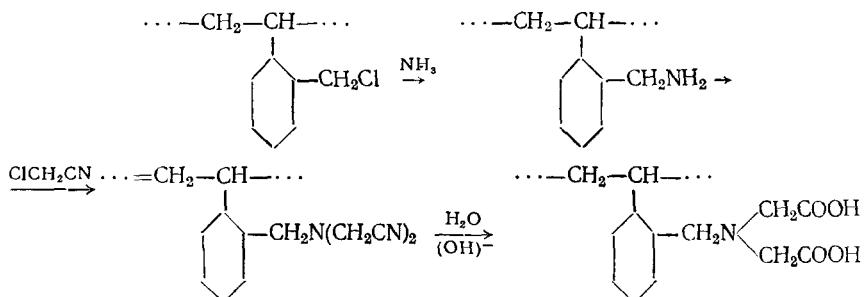


Карназ и Дьюел<sup>54</sup> и Хэлл<sup>55</sup> из полимерных карбоновых кислот, а Керн и Шульц<sup>56</sup> из полиэфиров получили полимеры, комплексующиеся с  $\text{Fe}^{3+}$  и селективно извлекающие эти ионы из растворов.

Химизм образования производных полиакриловой кислоты, содержащих хелатофорные группировки и структуру образуемых ими хелатных соединений можно выразить схемой:

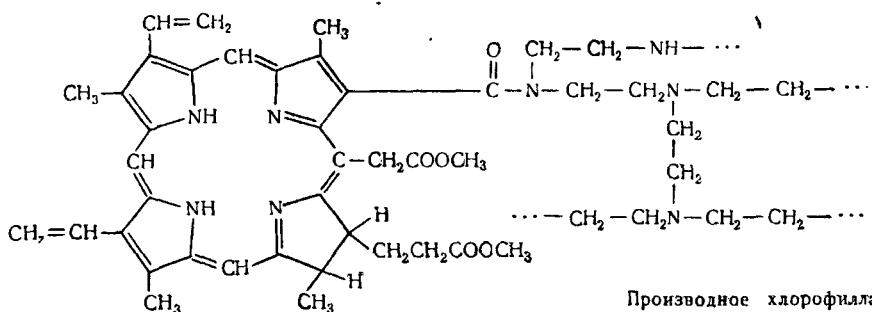


Из хлорметилированного полистирола путем ряда превращений получен полимер, комплексующийся с щелочноземельными металлами и служащий для их извлечения<sup>41</sup>:



Подобные смолы, комплексующиеся с ионами  $Cu^{2+}$ , получены из хлорметилированных полимеров при взаимодействии с различными аминокислотами, например, метиламинодиуксусной, диметиламино-уксусной, метилэтаноламиноуксусной и другими<sup>57</sup>.

Интересными представителями полимерных веществ, способных образовывать хелатные соединения, являются полимеры, содержащие остатки хлорофилла и гемина. Такие вещества образуют стабильные комплексы с  $\text{Fe}^{2+}$  58, 59.



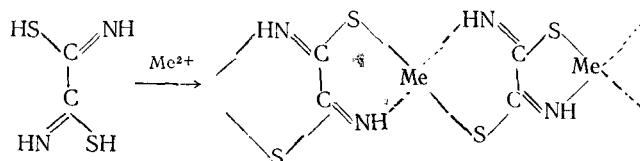
Весьма перспективны также сополимеры 2-винил- и 2,4-дивинилгеминов со стиролом<sup>60</sup>.

Из приведенных примеров видно, что путем соответствующих реакций можно синтезировать различные полимеры, способные к комплексованию с ионами металлов, и таким образом, получить большое количество разнообразных полихелатов сшитой структуры, имеющих значительный практический интерес в качестве ионных адсорбентов.

Как уже отмечалось, одним из наиболее перспективных, но пока еще мало разработанных путей синтеза полимерных хелатов является реакция поликоординации низкомолекулярных соединений, содержащих хелатофоры.

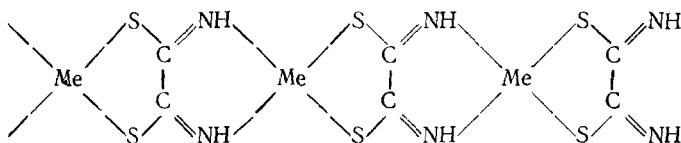
Применяя эту реакцию можно получать как неорганические, так и органические полимерные соединения.

Дженсен<sup>61</sup> описывает полимерные хелаты дитиооксамида (рубеановой кислоты) с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .



Исследование их ИК-спектра показывает наличие NH-связи<sup>62</sup>. Исходя из рентгеновских исследований кристаллической рубеановой кислоты

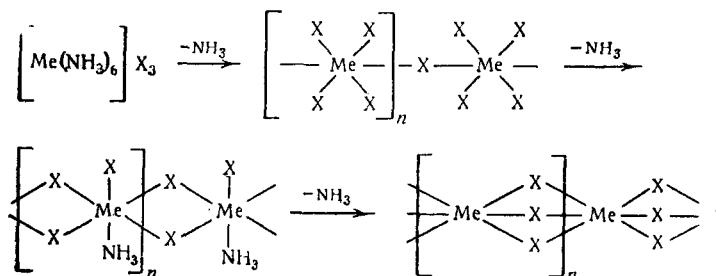
ты, этому полимеру приписывают *транс*-форму. Однако, как полагают Ксавье и Рей<sup>63</sup>, полимер может существовать и в *цис*-форме:



Полимерные соединения рубеановой кислоты с медью не растворимы в воде; полихелаты Ni, Co, Pd растворимы в пиридине.

Было найдено, что пленки, покрытые полихелатами рубеановой кислоты, пропускают свет только в одном направлении. Это явление, по-видимому, объясняется тем, что полимерные цепи ориентированы параллельно друг другу<sup>64</sup>.

В 1956 г. Шмиц-Дюмон<sup>65</sup> сообщил о полученных им полимерных внутрекомплексных соединениях:

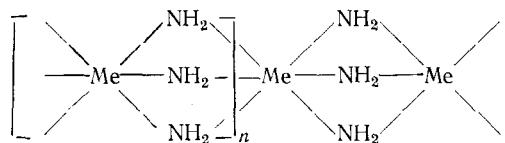


где  $\text{Me} = \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3^-$ .

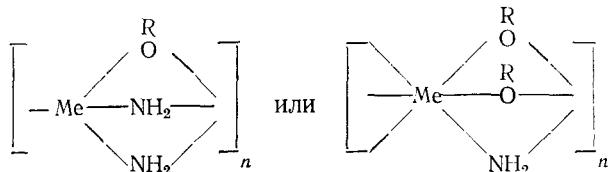
При замене остатка X на  $\text{NH}_2$ -группу образуется металламид:



При отщеплении  $\text{NH}_3$  металламиды превращаются в полимерные внутрекомплексные соединения:

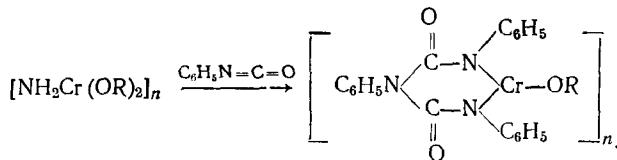
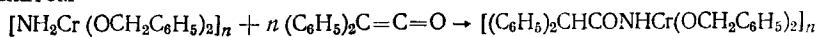


Из гексаминалкоголята  $\text{Co}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$  при отщеплении как спирта, так и  $\text{NH}_3$  получаются полимерные комплексы типа:



Процесс синтеза полимерных внутрекомплексных неорганических соединений представляет пример поликоординации, протекающей с выделением побочных продуктов, т. е. аналогично реакции поликонденсации. Все рассмотренные полимеры с внутрекомплексными связями проявляют амфотерные свойства — реагируют как с  $\text{NH}_4\text{X}$ , так и с  $\text{KNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$ .

Полимерные амидопроизводные реагируют с дифенилкетеном и с фенилизоцианатом<sup>60</sup>



При взаимодействии фосфорорганических соединений с трехокисью молибдена и 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуются полимеры с внутриструктурными связями, стабильные до 150—160°<sup>66</sup>. Строение этих полимерных продуктов еще нельзя считать окончательно выясненным.

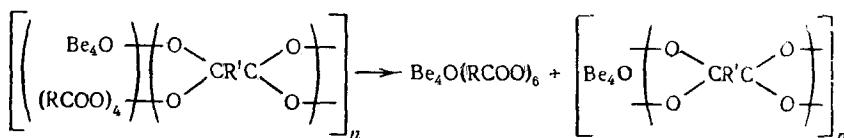
В 1940 г. Холланд<sup>67</sup> сообщил, а в 1950 г. Шиттельворт<sup>68</sup> подтвердил образование полимерных комплексов хрома с янтарной, фумаровой, глутаровой, пробковой, адипиновой, азеланиновой и фталевой кислотами.

Основные карбоксилаты бериллия  $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ , относящиеся к классу ковалентных соединений, обладают относительно высокой термостойкостью и способны перегоняться без разложения при атмосферном давлении выше 300—350°.

Еще в 1907 г. русскими учеными Танатором и Курковским<sup>69</sup> был получен основной сукцинат бериллия, но не был идентифицирован как полимер, хотя и представлял собой твердое, неплавкое стекло, вероятно трехмерного строения.

С целью получения термостойких полимерных материалов Марвел и Мартин<sup>70</sup> (1958 г.) исследовали возможность и условия обмена остатков монокарбоновых кислот в основных карбоксилатах бериллия на остатки двухосновных кислот. Эквимолекулярные количества ацетата (пропионата, бензоата) бериллия и дихлорангидридов адипиновой,  $\beta$ -этиладипиновой, себациновой, изофтальевой, терефталевой кислот в растворе толуола или другого растворителя нагревают в течение 16—20 часов. Полимер осаждают петролейным эфиром. Все полимеры представляют собой порошки, со степенью полимеризации 4—6.

Полимеры, содержащие только алифатические кислоты, обладают ограниченной эластичностью при пластифицировании небольшим количеством растворителя, и могут вытягиваться в короткие волокна. Исследование термостойкости этих продуктов показало, что полимеры не разлагаются при температуре выше 400°. Однако при этой температуре происходит диспропорционирование линейного полимера с образованием трехмерных структур. Нужно отметить, что эта реакция протекает даже при комнатной температуре:



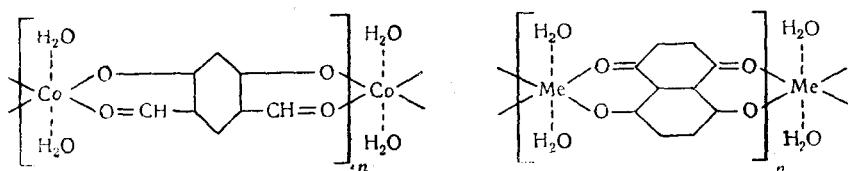
Полимеры, содержащие ароматические кислоты, несколько более устойчивы к диспропорционированию. Однако при 340° и для них диспропорционирование протекает довольно легко.

При проведении поликоординации путем сплавления основного пропионата бериллия с себациновой, адипиновой и терефталевой кислотами образуются нерастворимые трехмерные полимеры.

Были получены также полимерные карбоксилаты бериллия полимеризацией метакрилатпентапропионата бериллия и гексаметакрилата

берилля в присутствии перекиси бензоила. Однако полимер из метакрилатпентапропионата берилля был очень мало растворим. Оба вещества представляют собой белые порошки, интенсивно разлагающиеся при 200°. Недостаточная термостойкость таких полимеров, вероятно, связана с наличием основной карбо-цепи, хотя все же полиметакрилатпентапропионат берилля более теплостоек, чем многие полиметакриловые и поликариловые эфиры.

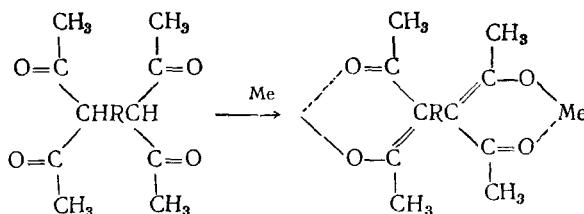
Описаны полимерные комплексы  $\text{Co}^{2+}$  с 4-окси-5-формилсалицильдегидом<sup>71</sup>,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Be}^{2+}$  с нафтазарином<sup>71, 72</sup>; а также 2,5-диоксибензодикетон с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ag}^{2+}$ <sup>73</sup>.



где  $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ .

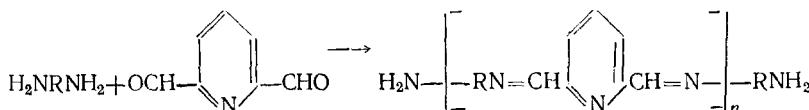
В 1954 г. Вилькинс и Виттбекер<sup>74</sup> предложили новый способ получения термостойких полимеров, пригодных для изготовления волокон, пленок и покрытий из тетракетонов при взаимодействии их с солями двухвалентных металлов  $\text{Be}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cd}$ .

Реакцию поликоординации проводят нагреванием смеси тетракетона и ацетилацетона берилля при 200° с отгонкой выделяющегося ацетилацетона. В качестве тетракетонов предложены терефталоилбисацетон, *p*-бис(2,2-диацетилэтил)бензол и бис-(*p*-ацетоацетил)фениловый эфир:

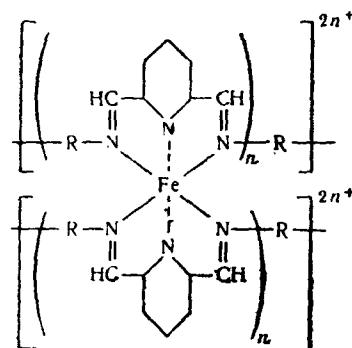


Полимерное хелатное соединение из терефталоилбисацетона имеет т. пл. выше 285° и не растворимо в кипящем бензоле и диметилформамиде. Полимерный комплекс из бис-(*p*-ацетоацетил) фенилового эфира не растворим в смеси метанола с хлороформом.

Поликонденсацией пиридин-2,6-диальдегида с этилендиамином, гексаметилендиамином и бензидином Лион и Мартин<sup>75</sup> получили неплавкие полимеры:



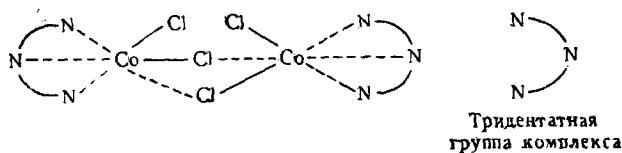
Полимер, полученный из бензидина, обладает очень малой склонностью к координированию с  $\text{Fe}^{2+}$ , однако образует полихелаты с  $\text{CuCl}_2$ . Полимеры же из этилендиамина и гексаметилендиамина легко реагируют с  $\text{Fe}^{2+}$  при кипячении водной суспензии полимера с избытком  $\text{FeSO}_4$ , образуя темно-красные продукты. Полимерные комплексы не растворимы в обычных растворителях, не разлагаются и не плавятся до 300° и имеют следующее строение:



т. е. на каждые два тридентатных остатка полимера приходится атом металла. Этот полимер обладает совершенно необычными магнитными свойствами — он является ферромагнитным с молярной магнитной восприимчивостью  $155\,000 \times 10^{-6}$  CGSE.

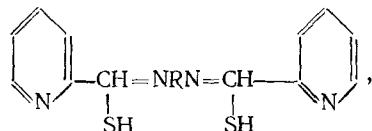
При получении же полимерного хелата путем взаимодействия пиридил-2,6-диальдегида с этилендиамином и  $\text{FeSO}_4$  в водноспиртовом растворе образуется растворимый полимер, причем на каждые семь тридентатных остатков приходится по два атома железа. Перхлорат этого полимера обладает диамагнитными свойствами. Авторы затрудняются объяснить причину столь необычных магнитных свойств этих полихелатов.

При взаимодействии полимерного Шиффова основания с солями  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoCl}_2$ ) образуется парамагнитный (3,7 магнетонов Бора) полимерный продукт, в котором на одну тридентатную группу приходится по одному атому кобальта. Авторы приписывают этому полимеру следующее строение:



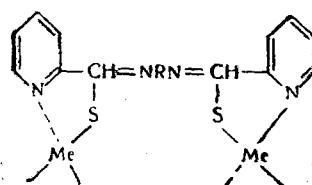
предполагая существование мостиковых атомов хлора.

В 1958 г. появилось сообщение<sup>13</sup> о синтезе полимеров хелатов на основе бис- $\alpha$ -тиопиколиламидов:



где  $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

Полимеры получают смешением стехиометрических количеств раствора бис- $\alpha$ -тиопиколиламидов в диметилформамиде с метанольным раствором ацетатов металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ). Почти тотчас же выпадает осадок полимера. Для завершения реакции раствор нагревают в течение получаса. Полимерные хелаты не растворимы в органических растворителях и не плавятся до  $300^\circ$ . Анализ и инфракрасные спектры подтверждают структуру полимера:

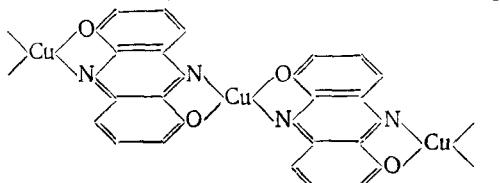


где  $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}; \text{Ni}^{2+}; \text{Zn}^{2+}$ .

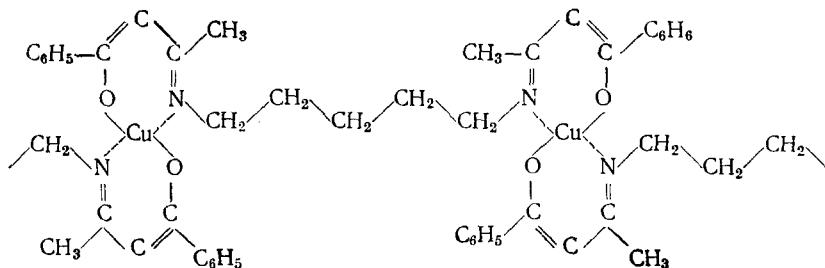
Эти полимеры обладают небольшим молекулярным весом порядка  $\approx 15\ 000$ . Такой же результат получается, если проводить поликоординацию нагреванием эквимолекулярных количеств смеси ацетилацетона металла и бис- $\alpha$ -тиопиколиламида в вакууме.

Исследование термической стойкости таких полимеров показало, что бис-тиопиколиламиды, полученные из *p*-диаминообензофенона и *p*-диаминодифенилсульфона, образуют наиболее термостойкие полимеры. Полихелаты с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  устойчивы до  $300^\circ$ , а с  $\text{Zn}^{2+}$  до  $370^\circ$ , причем потеря в весе при этой температуре составляет менее 3,5%. Повышенная термостойкость Zn-содержащих полимеров объясняется тем, что цинк обладает только одной степенью окисления. Металлы с переменной валентностью при нагревании могут окисляться, и образующиеся окислы, вероятно, катализируют термическую деструкцию.

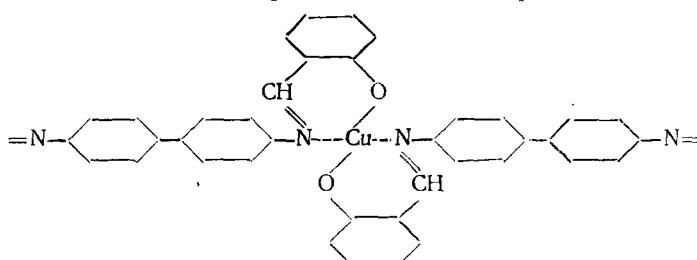
Японские ученые Канда и Сaito получили высокомолекулярные устойчивые полихелаты из 1,6-диоксифеназина и  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ <sup>73</sup>:



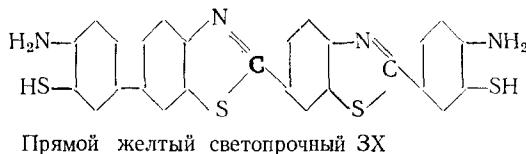
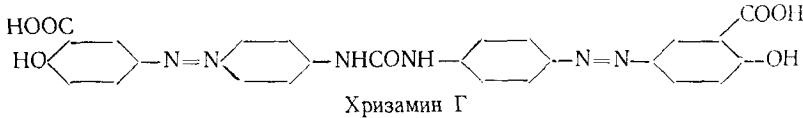
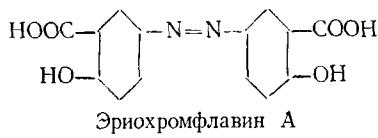
Смелообразные или резиноподобные продукты были получены при взаимодействии бис-бензоилацетонпентаметилендиамина или бис-бензоилацетон-2,2'-дииминдиэтиламина с ацетатом меди<sup>76</sup>.



К числу полимеров, образующихся по этому типу, нужно, вероятно, отнести и хелаты  $\text{Cu}^{2+}$ , синтезированные Пфейффером<sup>77</sup> из оснований Шиффа, полученных из салицилового альдегида и *m*-фенилендиамина, *p*-фенилендиамина, бензидина и 1,4-диаминонафтилина. Автор приписал этим комплексам строение циклических димеров. Однако, учитывая их свойства, можно предположить, что соединения эти представляют полимерные вещества<sup>78</sup>:

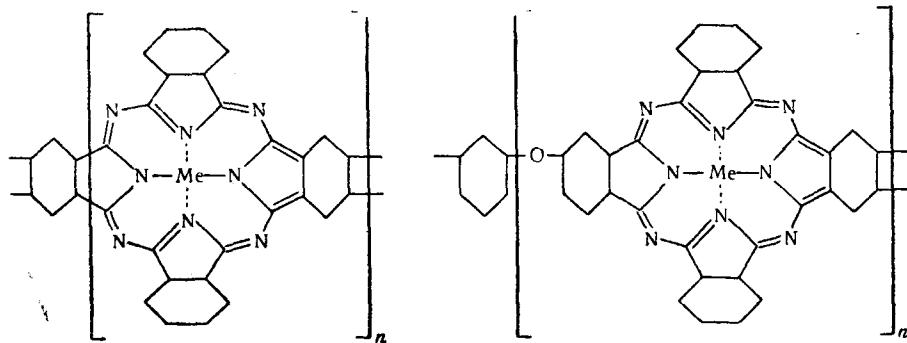


К этому же типу полимерных хелатов, вероятно, можно отнести и лаки, образующиеся при взаимодействии некоторых красителей с солями металлов, например:



Эти лаки не рассматривались с точки зрения химии полимеров, однако, если исходить из их строения и способности образовывать комплексы с солями металлов (Сг, Cu, Al, Fe), можно предположить, что они представляют полимерные соединения<sup>79</sup>.

Большой теоретический и практический интерес представляет синтез полимерных фталоцианинов. Первые попытки получения полимерных фталоцианинов из 3,3', 4,4'-тетрацианбифенила и ионов металлов с переменной валентностью были предприняты в 1952 г. Несколько позднее Байлар и Дринкорд (см.<sup>80</sup>) полимерные фталоцианины получили из пиromелитовой кислоты и мочевины. Однако отсутствие растворимости препятствовало исследованию полимеров. В 1958 г. Марвел и Россвейлер<sup>80</sup> предприняли попытки получения растворимых полифталоцианинов из пиromелитовой кислоты, фталевого ангидрида и мочевины и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира, фталевого ангидрида и мочевины:



При эквимолярном соотношении реагентов были получены линейные полифталоцианины. Смесь реагентов нагревают с хлористой медью при 170—200° как в присутствии молибдата аммония в качестве катализатора, так и без него. Продукт реакции представляет смесь фталоцианина и полимера, причем наличие катализатора уменьшает выход полимера. Полимеры растворяются в диметилформамиде и высаживаются из него хлороформом. Полученные продукты представляют собой порошки, окрашенные в сине-зеленый до зеленовато-черного цвета, вполне стабильные при нагревании, но медленно разлагающиеся

на воздухе при температуре выше 350°. Они с трудом горят, что приводит к ошибкам при анализе на углерод и водород.

Развивая синтез полифталоцианинов, Марвел и Мартин<sup>81</sup> исследовали реакцию сплавления 3,3',4,4'-тетрациандифенилоксида, фталонитрила и хлорной меди при различных соотношениях в течение 3 часов при 275°. Полученные продукты представляют собой темно-синие гигроскопичные порошки с металлическим блеском. Сернокислые растворы этих продуктов в отличие от синих сернокислых растворов фталоцианина меди окрашены в коричневый или красно-коричневый цвет. ИК-спектр этих полимеров показывает три линии, идентичные линиям фталоцианина меди.

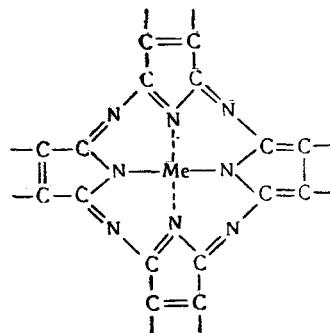
При нагревании смеси 3,3',4,4'-тетрациандифенилоксида с солью меди при 275° в течение 3 часов образуется продукт с очень низкой вязкостью. Увеличение времени реакции приводит к образованию продукта, нерастворимого в серной кислоте и представляющего трехмер.

Продукты конденсации фталонитрила и 3,3',4,4'-тетрациандифенилоксида, растворимые в серной кислоте, превращаются в нерастворимые при сплавлении их с *p*-фенилендиамином.

Все полимерные фталоцианины, полученные указанными авторами, разлагаются при 350° в атмосфере воздуха за 24 часа.

В последнее время Берлинским, Матвеевой и Шерле<sup>82</sup> был открыт новый тип полимерных хелатных соединений, состоящих в основном из углерода, азота и металлов. Эти полимеры получены, исходя из тетрацианэтилена и металлов или их соединений. При взаимодействии 1 моля ацетилацетона меди с 2 молями тетрацианэтилена под вакуумом при температурах от 160 до 300° протекает реакция комплексования, сопровождающаяся выделением ацетилацетона. Образующийся полимер представляет собой неплавкий черный продукт, не растворимый в органических растворителях, в щелочах и разбавленных кислотах и не разрушающийся при взаимодействии с последними.

ИК-спектр образца полимера не позволил выявить сколько-нибудь интенсивных полос поглощения в диапазоне 700—3000  $\text{cm}^{-1}$ , за исключением полосы 2224  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей CN-группе. Отсутствие полос поглощения в указанной области, по-видимому, связано с образованием полимеров паркетной структуры предположительного строения:



Образцы полимера показывают широкие линии электронного парамагнитного резонанса высокой интенсивности, с расстоянием между максимумами 500—700 эрстед.

При взаимодействии эквимолекулярной смеси ацетилацетоната меди, тетрацианэтилена и фталонитрила образуется сополимерное комплексное соединение, вероятно, ленточной структуры.

Берлинским и Матвеевой<sup>83</sup> были получены полимерные хелаты, исходя из впервые синтезированных полиаминохинонов.

При взаимодействии полибензидинодихлорхинона, полученного при конденсации эквимолекулярных количеств хлоранила и бензидина в присутствии ацетата натрия, с солями металлов — медь, железо, кадмий, магний и др., образуются полимерные соединения, содержащие 6—15% металла. Полимер, содержащий медь, дает узкий сигнал спектра электронного парамагнитного резонанса с *g*-фактором свободного электрона без сверхтонкой структуры. Наряду с узким сигналом наблюдается широкая симметрическая линия с сильным поглощением в нулевом поле. Образцы комплекса обладают высокой магнитной восприимчивостью  $\chi = 3,4 \cdot 10^{-6}$ .

На основании изложенного видно, что имеющиеся данные еще не позволяют составить полного представления ни о механизме образования, ни о физико-механических свойствах полимеров, тем не менее особенности строения и неограниченные возможности синтеза различных классов полимерных хелатных соединений открывают широкие перспективы получения новых материалов с разнообразным комплексом свойств, занимающих промежуточное положение между металлами и неметаллическими материалами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, N. Y., 1952, стр. 168.
2. P. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **53**, 93 (1940).
3. M. Calvin, R. H. Bailes, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 949 (1946).
4. См.<sup>1</sup>, стр. 145.
5. G. T. Morgan, J. D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2030 (1925).
6. C. E. Dent, R. P. Linsted, *там же*, **1934**, 1027.
7. См.<sup>1</sup>, стр. 218.
8. D. P. Mellor, L. Maley, *Nature*, **159**, 370 (1947); **161**, 436 (1948).
9. P. Pfeiffer, H. Thielert, H. Glaser, *J. prakt. Chem.*, **152**, 145 (1939).
10. G. Van Uitert и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451, 455, 2736, 2739, 3577 (1953).
11. H. Ley, H. Winkler, *Ber.*, **42**, 3894 (1909); **45**, 372 (1912).
12. A. Rosenheim, F. Lehmann, *Lieb. Ann.*, **440**, 153 (1926).
13. K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 233 (1958).
14. T. R. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank, *там же*, **81**, 4213 (1959).
15. V. Kugler, *J. Polymer Sci.*, **29**, 637 (1958).
16. C. S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6000 (1957).
17. C. S. Marvel, N. Tarköy, *там же*, **80**, 832 (1958).
18. Ам. пат. 2634253 (1953); С. А., **47**, 6699 (1953).
19. A. M. Kotliar, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3692 (1955).
20. F. T. Wall, S. J. Gill, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1128 (1954).
21. E. M. Loeb, L. B. Luttinger, H. P. Gregor, *там же*, **59**, 559 (1955).
22. H. Morawetz, *J. Polymer Sci.*, **17**, 442 (1955).
23. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, *J. Phys. Chem.*, **59**, 366 (1955).
24. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, *там же*, **59**, 34 (1955).
25. Chemistry Research, London, 1954, стр. 44.
26. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, *J. Phys. Chem.*, **59**, 990 (1955).
27. F. T. Wall, J. W. Drapan, *J. Polymer Sci.*, **7**, 83 (1951).
28. А. А. Берлин, авт. свид. № 73019, 24/IV. 1947, Усп. химии полимеров, **1957**, вып. 2, стр. 48.
29. H. Morawetz, A. M. Kotliar, H. Mark, *J. Phys. Chem.*, **58**, 619 (1954).
30. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, W. O. Forschey, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4669 (1955).
31. H. Staudinger, M. Huberle, *Angew. Chem.*, **64**, 532 (1952).
32. G. K. Hoeschele, J. B. Andelman, H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1239 (1958).
33. A. R. Despić, D. J. Kosanović, *Makromol. chem.*, **29**, 151 (1959).
34. H. Rath, H. Rehm, H. Rummel, E. Specht, *Milliand Textilber.*, **38**, 431 (1957).
35. T. A. Field, G. H. Fremont, *Text. Research J.*, **21**, 531 (1951).
36. D. T. Douglas, *J. Soc. Dyes Colorists*, **67**, 133 (1951).
37. R. Lang, *Fachorgan. Textilveredlung*, **13**, 173 (1958).
38. E. J. Shepherd, J. A. Kitschener, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 86.
39. S. Nanogaki, S. Makishina, J. Jineda, *J. Phys. Chem.*, **62**, 601 (1958); S. Nanogaki и др. *J. Chem. Soc. Japan*, **61**, 457 (1958).
40. H. P. Gregor, M. Talfer, L. Citarel, E. J. Becker, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2894 (1952).

41. J. H. Parrish, Chem. Ind., **1955**, 386.
42. J. H. Parrish, там же, **1956**, 137.
43. R. V. Devies, J. Kennedy, E. S. Lane, J. L. Willans, J. Appl. Chem., **9**, 368 (1959).
44. H. Lillin, Angew. Chem., **66**, 649 (1954).
45. В. А. Клячко, ДАН, **81**, 235 (1951).
46. J. Kennedy, R. V. Devies, Chem. a. Ind., **1956**, 378.
47. J. Kennedy, E. S. Lane, B. K. Robinson, J. Appl. Chem., **8**, 459 (1958).
48. J. Kennedy, G. E. Ficken, J. Appl. Chem., **8**, 465 (1958).
49. E. S. Lane, там же, **8**, 697 (1958).
50. N. F. Kember, R. A. Wills, Nature, **175**, 512 (1955).
51. G. C. Daul, E. R. Stattmann, W. W. Kielley, Ind. Eng. Chem., **46**, 1046 (1954).
52. J. I. Bregman, J. Murata, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1867 (1958).
53. J. Stamberg, J. Seide, J. Rahm, J. Polymer Sci., **31**, 15 (1958).
54. J. P. Cornaz, M. Deuel, Experientia, **10**, 137 (1954).
55. D. K. Hale, Research, **9**, 104 (1956).
56. W. Kegn, R. C. Schulz, Angew. Chem., **69**, 159 (1957).
57. L. Wolf, R. Hering, Chem. Techn., **11**, 667 (1958).
58. W. Lautsch, W. Broser, U. Döring, H. Zoschke, Naturwiss., **38**, 210 (1951).
59. W. Lautsch, W. Broser, W. Rothgekel, W. Biederman, U. Döring, H. Zoschke, J. Polymer Sci., **8**, 191 (1952).
60. W. Lautsch, W. Broser, W. Biederman, U. Döring, H. Zoschke, Kolloidztschr., **125**, 72 (1952).
61. K. A. Jensen, Ztschr. anorg. allg. Chem., **252**, 227 (1944).
62. T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., **80**, 30 (1958).
63. J. Xavier, P. Rây, J. Indian Chem. Soc., **35**, 432 (1958).
64. Ам. пат. 2505085 (1950); C. A. **44**, 7091 (1950).
65. O. Schmitz-Dumont, Chem. Techn., **10**, 528 (1958); O. Schmitz-Dumont, Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymer, Berichte von der Hauptjahrestagung, 1956, стр. 20.
66. E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2358 (1958).
67. A. Holland, J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists, **24**, 152 (1950).
68. S. G. Shuttleworth, J. Am. Leather Chemists Assoc., **45**, 41, 169, 296, 302 (1950).
69. С. Танатор, Е. Кировский, ЖРФХО, **39**, 936 (1907).
70. C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
71. R. H. Bailes, M. Calvin, там же, **69**, 1886 (1947).
72. A. L. Underwood, T. J. Taribare, W. F. Neuman, там же, **72**, 5597 (1950).
73. S. Kanada, J. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 192 (1958).
74. Ам. пат. 2659711 (1953); C. A., **48**, 11105 (1954).
75. F. Lions, K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2733 (1957).
76. P. J. Hovey, J. J. O'Connell, A. E. Martell, там же, **81**, 3189 (1959).
77. P. Pfeiffer, J. prakt. Chem., **145**, 243 (1936).
78. J. C. Bailar, D. H. Bush. The Chemistry of the Coordination Compounds, New York, 1956, стр. 260.
79. И. М. Коган, Химия красителей, Москва, 1956, стр. 149, 156, 159, 207, 208, 374 и др.
80. C. S. Marvel, J. H. Rossweiler, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
81. C. S. Marvel, M. M. Martin, там же, **80**, 6600 (1958).
82. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв АН СССР, ОХН, **1959**, 2261.
83. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомол. соед., **1**, 1643 (1959).

Лаборатория анизотропных структур  
АН СССР