

## ХЕЛАТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе и А. П. Терентьев*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Некоторые вопросы номенклатуры . . . . .	1488
II. Методы получения и строение . . . . .	1489
III. Синтез хелатных полимеров . . . . .	1492
1. Бис-диокса-полихелаты . . . . .	1492
2. Бис-(аза-окса)-полихелаты . . . . .	1501
3. Бис-(аза-тии)-полихелаты . . . . .	1507
4. Бис-дитиа-полихелаты . . . . .	1509
5. Бис-диаза-полихелаты . . . . .	1510
6. Ионообменные смолы . . . . .	1515
7. Оловые и родственные им соединения . . . . .	1517

## I. ВВЕДЕНИЕ. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ НОМЕНКЛАТУРЫ

В последние годы значительно возрос интерес к высокомолекулярным соединениям, содержащим в своем составе металлы. Такие соединения часто называют хелатными полимерами. В отечественной и зарубежной литературе появился ряд обзоров по синтезу и исследованию свойств таких соединений<sup>1-5</sup>. Однако большинство из них либо не охватывает всей имеющейся литературы, либо уже в значительной степени устарело. Целью данной статьи является обзор достижений в области получения и исследования свойств хелатных полимеров по материалам, опубликованным до мая 1962 г.

Следует вкратце остановиться на некоторых вопросах номенклатуры рассматриваемых соединений. Используемое нами название «хелатное соединение» основано на термине «хелат» (*χηλη*), т. е. клешня, коготь, предложенном Морганом и Дрю<sup>6</sup>.

В отечественной химической литературе часто применяются также названия «внутрикомплексное» или «клешневидное» соединение.

В ряде случаев мы применяем номенклатуру, рекомендованную «Правилами номенклатуры неорганических соединений»<sup>7</sup> Международного союза чистой и прикладной химии.

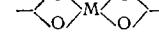
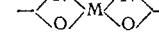
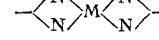
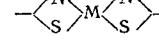
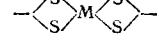
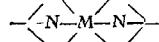
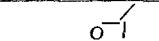
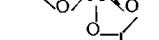
Для обозначения группировок, способных образовывать хелатные циклы, был предложен термин «хелатофор»<sup>8</sup>. Однако, на наш взгляд, целесообразнее пользоваться термином — «хелатный лиганд».

Для циклических группировок, которые образуются в результате присоединения к центральному атому хелатных лигандов, Терентьев и Рухадзе<sup>8</sup> предложили название «аналитические узлы». Позднее мы предложили называть такие циклические хелатные группировки *хелатными узлами*<sup>9</sup>.

В табл. 1 приведены некоторые возможные хелатные узлы и применяемые нами их названия и обозначения.

**ТАБЛИЦА 1**

## Некоторые возможные хелатные узлы и их названия

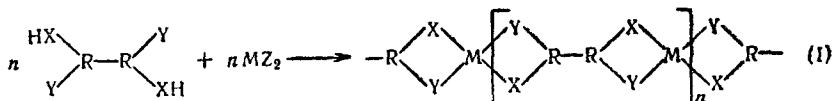
Координационная емкость металла (M)	Название хелата	Схематическое изображение хелата*	Сокращенное схематическое изображение хелата
4	Бис-диокса-хелат		2(O, O) — M
4	Бис-(аза-окса)-хелат		2(N,O) — M
4	Бис-диаза-хелат		2(N, N) — M
4	Бис (аза-тииа)-хелат		2(N, S) — M
4	Бис-дитиа-хелат		2(S, S) — M
6	Бис-триаза-хелат		2(N, N, N) — M
6	Трис-диокса-хелат		3(O, O) — M
6	Трис-(аза-окса)-хелат		3(N,O) — M

\* В ряде конкретных случаев схематическое изображение можно еще более упростить, обозначая атомы N, O, S точками.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРОЕНИЕ

Синтез хелатных полимеров может быть осуществлен тремя принципиально различными путями.

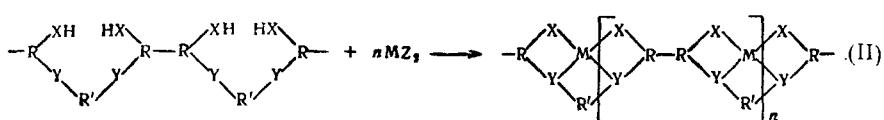
Во-первых, когда металл образует донорно-акцепторные связи с донорными атомами таких молекул, в составе которых имеется, как правило \*, не менее двух пар донорных групп



где X и Y — донорные группы, а M — металл.

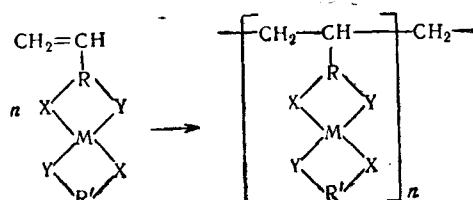
Во-вторых, когда ион металла входит в готовую полимерную цепь, мономерная единица которой содержит не менее двух пар донорных групп.

\* В некоторых редких случаях полихелаты могут образовываться, когда хелатный лиганд обладает меньшим, чем две пары, числом донорных групп. Примером могут служить так называемые оловевые соединения. Подробнее этот вопрос освещен ниже.



Полимеры типов I и II могут образовываться также методом возникающих реагентов<sup>10, 11</sup>.

Наконец, третий путь синтеза состоит в полимеризации хелатных соединений, в молекуле которых имеются группы, способные к полимеризации сами по себе.

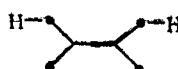


К этому же пути, по-видимому, следует отнести образование хелатных полимеров за счет поликонденсации мономерных соединений, содержащих хелатные группировки.

Второй и третий пути синтеза полихелатов обычно связаны с часто встречающимися методами получения высокомолекулярных веществ. Первый же путь своеобразен и применим только для создания координационно-цепных полимеров. Такую реакцию часто называют поликоординацией<sup>3</sup>.

Механизм этой реакции недавно исследовали Коршак с сотрудниками<sup>12, 13</sup>, показавшие его сходство с механизмом реакции поликонденсации.

В результате реакции поликоординации можно получить полимеры с различными пространственными структурами. При этом могут образовываться как линейные, так и сетчатые плоскостные и трехмерные полихелаты. Естественно, что вопрос о строении того или иного полимера решается в каждом отдельном случае особо. В частности, на структуру хелатного полимера оказывает влияние как строение лигандов, так и ион металла. Во многих случаях структура макромолекулы определяется строением образующегося хелатного узла. Ограничивааясь в данном конкретном случае рассмотрением хелатных полимеров, образованных только четырехкоординационными металлами, структуру полихелатов можно схематически изобразить следующим образом. Если бис-бидентатный лиганд записать знаком

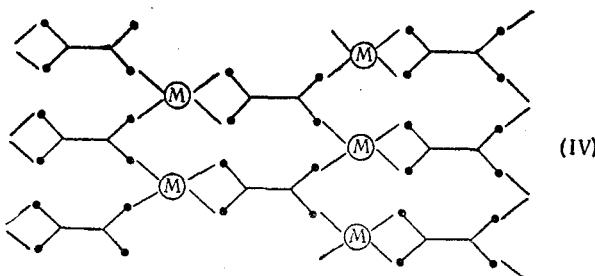


то, линейный полихелат, образованный этим лигандом, представится в виде:



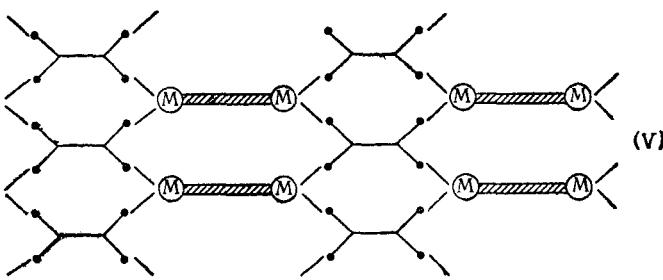
где М — двухзарядный ион металла.

Однако возможна и другая структура, в виде которой может существовать такой полимер:



Очевидно, что такую плоскую сетку можно себе представить и в несколько иных вариантах.

Опираясь только на структуру III, можно представить себе, что хотя бы в тех случаях, когда хелатные узлы имеют неплоское строение, будет существовать и трехмерная сетка полимера, один слой которой можно записать следующим образом:



где

обозначает молекулу лиганда в «профиль».

Естественно, что при этом каждый хелатный узел может служить началом образования нового сетчатого слоя полимера. Ясно, что каждая из структур III, IV и V представляет собой в известной мере «крайний случай». По-видимому, на самом деле имеется какой-то определенный набор с участием всех трех структур. Кроме того, для полихелатов каждого конкретного строения существуют свои закономерности в построении макромолекул в целом, и трудно говорить о полной аналогии хелатных полимеров между собой. Тем не менее, при рассмотрении различных свойств полихелатов, по-видимому, следует исходить прежде всего из предположения об их сетчатом строении.

Экспериментальных данных, касающихся строения хелатных макромолекул, очень мало. Терентьев, Родэ и Рухадзе<sup>14, 15</sup>, основываясь на ряде физико-химических характеристик большого числа полихелатов разнообразного строения, пришли к выводу, что хелатные полимеры имеют, главным образом, двухмерные и трехмерные сетчатые структуры. Авторы полагают, что наряду с сетчатыми полимерами присутствуют и линейные макромолекулы, однако количество их относительно невелико.

### III. СИНТЕЗ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

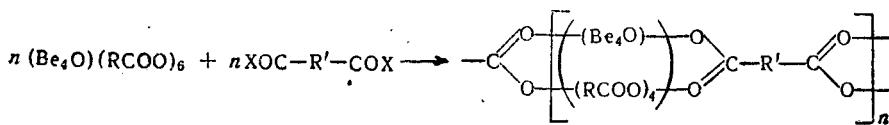
Как следует из имеющихся литературных данных, существенное влияние на свойства хелатных полимеров оказывает состав, строение и структура хелатного узла. В связи с этим целесообразно рассматривать литературу по полихелатам прежде всего с точки зрения состава хелатного узла. Такой подход в ряде случаев позволит яснее представить существующие закономерности.

#### 1. Бис-диокса-полихелаты

Один из первых бис-диокса-полихелатов был получен в 1907 г. русскими химиками Танатором и Курковским<sup>16</sup>. При попытке выделения основного сукцината бериллия авторы получили прозрачный, стеклообразный, неплавкий продукт, содержащий в своем составе бериллий.

Спустя 15 лет Майер и Мантелл<sup>17</sup> пытались выделить малонат бериллия, однако удовлетворительных результатов им достичь не удалось. Как русские, так и немецкие химики не идентифицировали синтезированные ими соединения как полихелатные. Через год<sup>18</sup> рентгеноструктурные исследования основных карбоксилатов бериллия показали, что эти соединения представляют собой тетраэдр с атомами бериллия в вершинах и атомом кислорода в центре. Шесть ребер этого тетраэдра заняты карбоксилатными группами.

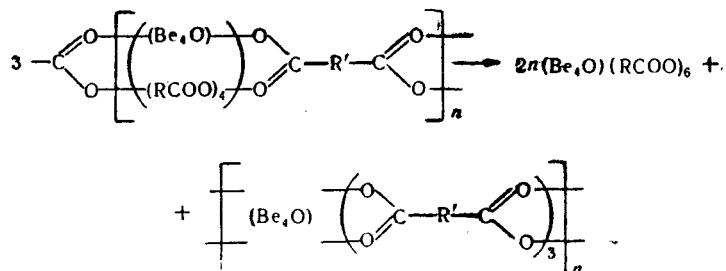
Много позже Марвелл и Мартин<sup>19</sup> установили, что для образования хелатного полимера необходимо заменить две карбоксильные группы одноосновной кислоты на карбоксильные группы двухосновной кислоты по реакции:



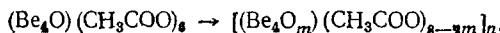
Авторы получили полихелаты, исходя из основных солей бериллия, уксусной, пропионовой и бензойной кислот. Вторым компонентом реакции служили хлорангидриды адипиновой, себациновой, β-этиладипиновой, терефталевой и изофталевой кислот.

Полимеры представляли собой порошки, а некоторые из них, содержащие в своем составе остатки только алифатических кислот, при пластификации небольшим количеством растворителя могли быть вытянуты в короткие нити. Измерения вязкости показали очень небольшую степень полимеризации, равную 4 или 5, причем на концах цепи, очевидно, находились остатки карбоновых кислот.

Полимеры оказались термостойкими вплоть до 350—400°. Однако выяснилось, что при повышении температуры даже до 110—140° начинается реакция диспропорционирования, приводящая к получению сетчатого неплавкого и нерастворимого полихелата.



Диспропорционирование карбоксилатов бериллия было известно и раньше. Так, оксиацетат бериллия претерпевает внутримолекулярную перегруппировку в кипящих метаноле и этаноле с образованием полихелата состава<sup>20, 21</sup>:



где  $m=2,4$ ;  $n \gg m$ .

Аналогичное превращение еще быстрее протекает при повышенной температуре, например, в кипящем бутаноле или деканоле<sup>22</sup>, а также в пиридине<sup>23</sup>.

Марвелл и Мартин<sup>19</sup> провели также радикальную полимеризацию основных карбоксилатов бериллия, содержащих остатки акриловой кислоты. В присутствии перекиси бензоила были получены сетчатые нерастворимые полихелаты. В тех случаях, когда основной карбоксилат бериллия содержал только одну акрилатную группу, также образовывалась сетчатый полимер. Авторы объясняют такое явление найденной ими реакцией диспропорционирования. Полученные таким образом полимеры энергично разлагались уже при 200°.

Давно известны и хорошо изучены высокомолекулярные соединения на основе акриловой кислоты. Такие полимеры содержат в своем составе повторяющиеся карбоксильные группы, которые в некоторых случаях могут образовывать полихелаты с различными ионами металлов. При этом также возникает хелатный узел типа 2(O, O)—M. Синтезу, а также исследованию некоторых свойств этих соединений посвящен ряд работ.

Уол и Гилл<sup>24</sup> исследовали взаимодействие двухвалентных ионов меди с полиакриловой кислотой и на основании ИК-спектров и полярографических исследований установили, что образуется комплексное соединение меди: кривые титрования показали, что каждый ион двухвалентной меди замещает два атома водорода, образуя хелатное соединение. При этом полихелат меди отличается от соединений щелочноземельных металлов с полиакриловой кислотой, где доминирует электростатическое взаимодействие<sup>25</sup>. Интересно, что ионы никеля, цинка и кобальта обладают лишь слабой тенденцией к образованию полихелатов с полиакриловой кислотой.

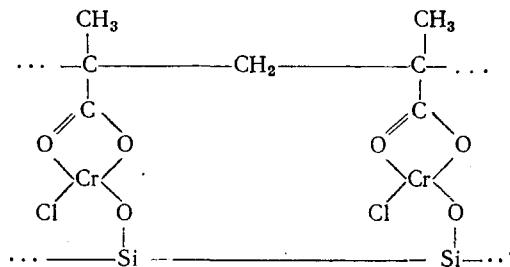
Моравец<sup>26</sup> и Котляр и Моравец<sup>27</sup> исследовали способность комплексообразования ацетата меди с полиакриловой и полиметакриловой кислотами. Используя данные спектрографических исследований, результаты титрования и диализа, авторы установили, что каждый ион меди связан с четырьмя кислородами перечисленных поликислот. Количество образованных хелатных узлов зависит от электростатических факторов и концентрации полимера.

Грегор с сотрудниками, исследуя комплексообразующие свойства полиакриловой кислоты, показал, что полимеры с двухвалентной медью весьма прочны<sup>28</sup>. Те же авторы<sup>29</sup> отмечают, что медь дает полихелаты со сшитыми (1—9% дивинилбензола в сополимере) полиакриловой и полиметакриловой кислотами с большим трудом, нежели с линейными полимерами. Щелочноземельные металлы образуют<sup>30</sup> гораздо менее прочные хелатные полимеры, нежели двухвалентная медь. Среди перечисленных металлов наибольшей устойчивостью (после меди) обладали полихелаты марганца и цинка.

Недавно описана бариевая соль изотактической полиакриловой кислоты молекулярного веса 60 000<sup>31</sup>. Полученные электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о компактном глобуллярном строении макромолекул, не изменяющихся в интервале pH от 4,2 до 10,7. Уплот-

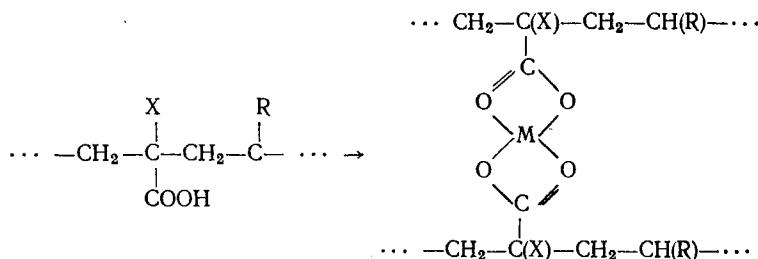
нение исходного сферического клубка изотактической полиакриловой кислоты связано с образованием прочных связей низкомолекулярных противоионов бария с карбоксильными группами кислоты.

Заслуживает внимания патент фирмы Дюпон<sup>32</sup>, в котором сообщается о получении полихелата хрома с низкомолекулярной полиакриловой кислотой на поверхности обычного силикатного стекла. Вероятно, в этом случае ион хрома образует связь между атомами кремния в стекле и органическим полимером:



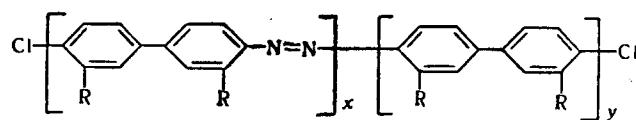
Интересны также работы по синтезу полихелатов на основе полимеров и сополимеров некоторых других непредельных кислот с металлами.

Возможность образования и промышленного использования полимеров такого типа отмечал Берлин еще в 1947 г.<sup>33</sup> Сополимеры непредельных кислот с некоторыми непредельными мономерами содержат в своем составе системы карбоксильных групп. При прессовании таких сополимеров с солями или окислами металлов при 120—140° удается получить теплостойкие, нерастворимые, трехмерные полихелаты:



Моравец, Котляр и Марк<sup>34</sup> получили хелатные полимеры щелочноzemельных металлов с гидролизованными сополимерами малеинового ангидрида со стиролом и винилэтиловым эфиром.

Получение и свойства некоторых ароматических полимеров с системой сопряженных связей описал не так давно Берлин с сотрудниками<sup>35</sup>. Соединения общей структуры:

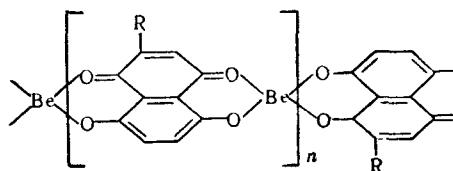


где R = —H и —COOH, были получены разложением бис-диазотированных производных бензидина и бензидиндикарбоновой-3,3'-кислоты. Оказалось, что высокомолекулярное соединение, полученное из бензидиндикарбоновой 3,3'-кислоты, реагирует с солями меди. При этом образуется пространственный хелатный полимер, что было подтверждено спектрами ЭПР этого соединения.

Большую и своеобразную группу хелатных полимеров представляют собой соединения, образующиеся при взаимодействии различных металлических производных с бис- $\beta$ -дикетонами. Своеобразие этой группы заключается в том, что атомы металла находятся в главной цепи полимера, оказывая существенное влияние на свойства получаемых высокомолекулярных соединений.

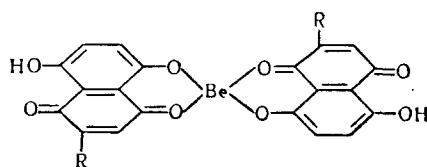
Одними из первых исследователей, получивших хелатные полимеры на основе бис- $\beta$ -дикетонов, были Бейлес и Келвин<sup>36</sup>. Работая над соединениями, которые могли бы быть искусственными переносчиками кислорода, они обратились к некоторым своеобразным соединениям кобальта. Среди громадного числа исследованных ими веществ два представляли собой хелатные полимеры структуры  $2(O, O)-Co$ . Исходными соединениями для синтеза таких полимеров в первом случае служил 4-окси-5-формилсалициловый альдегид, во втором — нафтазарин. Полученные вещества представляли собой желтые порошки, теряющие при нагревании по две молекулы кристаллизационной воды на единицу цепи.

Андервуд с сотрудниками предложил нафтазарин и алканин в качестве реактивов для колориметрического определения берилля<sup>37, 38</sup>. Образующиеся в процессе определения берилля соединения, очевидно, носили характер хелатных полимеров. Однако при этом составе образующихся веществ установить не удалось. Специальное исследование показало, что бериллий реагирует с нафтазарином или алканином, образуя две пары комплексных соединений, зависящие от соотношения исходных компонентов<sup>39</sup>. Авторы считают, что при соотношении берилля и нафтазарина 1 : 1 образуется полихелат структуры:



[В случае нафтазарина  $R = -H$ ; в случае алканина  $R = -CH(OH)-CH_2-CH=C(CH_3)_2$ ].

При соотношении соль берилля : лиганд 1 : 2 образуется соединение состава:



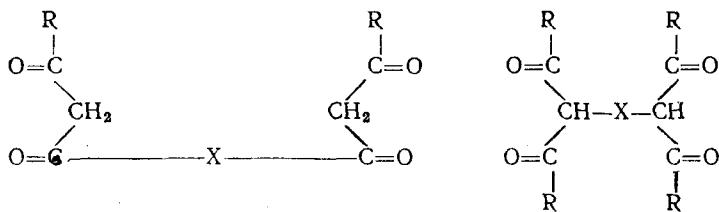
Еще раньше, по-видимому, полимер хинизарина с медью получили Флумиани и Бажич<sup>40, 41</sup>, однако они не идентифицировали синтезированное ими соединение как полимерное.

В 1953 г. Уилkins и Уитбекер<sup>42</sup> взяли патент на получение хелатных полимеров реакцией различных бис- $\beta$ -дикетонов с ацетилацетонатами двухвалентных металлов. В качестве бис- $\beta$ -дикетонов употреблялись терефталоилдиацетон, бис-*p*-ацетоуксуснофениловый эфир, 1,8-бис-

(бензоилацетил)-октан и *p*-бис-(2,2-диацетилэтил)-бензол. Полихелаты получены со следующими двухвалентными четырехкоординационными металлами: Be, Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Pd, Mn, Ca, Sr, Ba и Cd. Реакцию вели нагреванием в вакууме смеси ацетилацетоната металла и бис- $\beta$ -дикетона с одновременной отгонкой ацетилацетона. Варьируя условия проведения реакции, участвующие ионы металла и тетракетоны, авторы получали полимеры, пригодные для изготовления покрытий, формованных изделий, нитей и пленок.

Глухов<sup>43</sup> сообщил о получении ряда хелатных полимеров Be, Mg, Ca, Zn, Cu, Co и Fe с различными бис- $\beta$ -дикетонами, производными ацетилацетона. Он нашел, что наибольшей термостабильностью обладают бис-диокса-полихелаты бериллия, разлагающиеся только при 350°. Полихелаты получены<sup>44</sup> эмульсионной полимеризацией тетракетонов и любых воднорастворимых солей перечисленных выше металлов в водно-хлороформной среде при 40—60° в течение 2 часов. Полученные таким образом вещества представляли собой порошки: белого в случае Be, Mg и Ca; темно-синего (Cu); зеленого (Fe) и красного (Co) цветов. Хелатные полимеры растворимы в пиридине и в диметилформамиде,  $[\eta] \approx 0.1$ . Наиболее термостойкими веществами и в этой серии тетракетонов оказались полихелаты бериллия.

В последние три года опубликован ряд работ Коршака с сотрудниками<sup>12, 13, 45—54</sup>, посвященных синтезу и исследованию свойств хелатных полимеров металлов с разнообразными тетракетонами. В работах описан ряд полихелатов двухвалентных металлов (Be, Cu, Ni, Zn, Co, Cd и Mn) с бис- $\beta$ -дикетонами строения:



где  $X = -(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ ,  $1,4-C_6H_4-$ ,  $1,3-C_6H_4-$ ,  $4,4'-(C_6H_4)_2-$ ,  $-CH_2-C_6H_4-C_6H_4-CH_2-$ ,  $-C_6H_4-O-C_6H_4-$  и др.;  $R = CH_3-$ ,  $C_6H_5-$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ .

Подавляющее большинство хелатных полимеров получено в виде аморфных окрашенных порошков, плохо растворимых или вообще нерастворимых в обычных органических растворителях. Лучше других растворимы соединения бериллия.

Термостойкость полихелатов растет с увеличением количества фенильных групп в молекуле исходного тетракетона. В то же время термические свойства полимеров зависят и от участвующего иона металла; термостабильность исследованных полимеров в зависимости от входящего в их состав металла уменьшается в следующем порядке  $Cu > Be > Ni > Co > Zn > Mn > Cd$ . При этом деструкция полимеров наступает для различных образцов при 250—400°.

Для растворимых полимеров авторы определили молекулярный вес методом эбулиоскопии в хлороформе. Для нерастворимых соединений молекулярный вес был определен методом приближенного расчета из результатов анализа. Коэффициент полимеризации по этим подсчетам не превышал 25 и только для хелатного полимера меди с 4,4'-бис-(ацетоацетил)-дифенилом был равен 52.

Не так давно Коршак и Виноградова<sup>12, 54</sup> сообщили об осмометрическом определении молекулярного веса полихелата бериллия с 4,4'-бис-(ацетоацетил)-фениловым эфиrom; одна из растворимых в хлороформе фракций этого полимера обладала молекулярным весом 126 000.

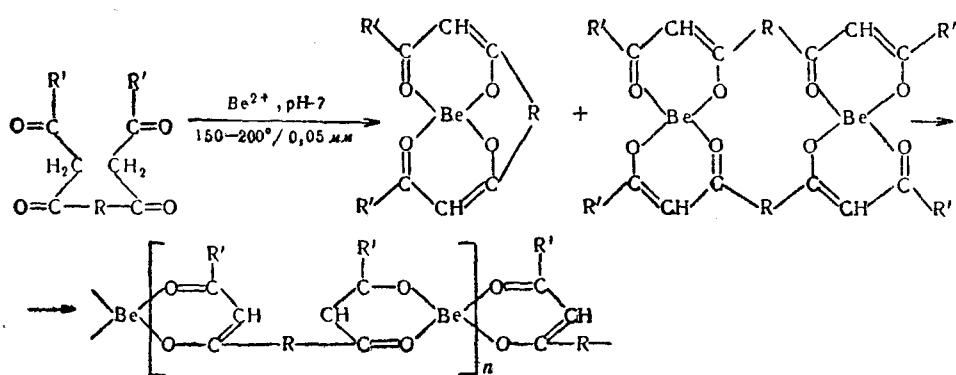
Показано также<sup>48</sup>, что термостойкость хелатных полимеров на основе бис-β-дикетонов более отчетливо связана с гибкостью макромолекуларной цепи, нежели растворимость. При этом при помощи рентгенограмм удалось установить<sup>46</sup>, что с уменьшением молекулярного веса увеличивается упорядоченность молекулярной структуры.

Получены также хелатные полимеры двухвалентных Cu, Ni, Zn, Co, Cd и Mn с хинизарином<sup>46</sup>, представляющие собой окрашенные неплавкие порошки, устойчивые до 350—400°.

Обращает на себя внимание оригинальная работа Ноблоха и Раушера<sup>55</sup>, в которой для получения хелатных полимеров применен метод межфазной поликонденсации. Компонентами при этом служили, с одной стороны, 1,3-карбонил-енолы (тетраацетилэтан и хинизарин), растворимые в бензole или в хлористом этилене, а с другой,— тетрааммиакат меди в водном растворе. Авторы подчеркивают, что такую межфазную поликонденсацию можно осуществить только в том случае, если медь присутствует в водном растворе в виде непрочного комплекса. При замене аммиака на пиридин еще образуются полихелаты, но диэтилендиамминат меди и комплексное соединение меди с глицином уже не дают хелатных полимеров. Аналогичные результаты наблюдались и для ионов двухвалентного никеля.

С целью создания термостойких пластмасс Кенни<sup>56</sup> получил бис-диокса-полихелаты Be, Cu, Ni, Zn, Co, Fe и трис-диокса-полихелаты Al. Полимеры были синтезированы сплавлением соответствующих ацетил-ацетонатов металлов с бис-β-дикетоном в вакууме, причем некоторые из образующихся соединений могли быть выделены в виде хрупких пленок. Молекулярный вес этих соединений не превышал 4000. Хелатные полимеры при нагревании на воздухе в течение 3 часов при 300° теряли в весе от 16 до 46%.

Клуйбер и Льюис<sup>57</sup> получили высокомолекулярные хелатные соединения с различными бис-β-дикетонами по следующей схеме:



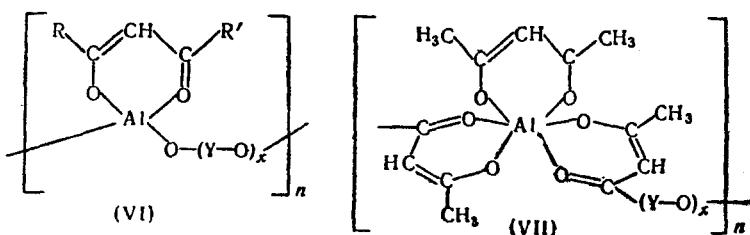
причем авторами выделены и охарактеризованы промежуточные продукты. Они предлагают считать такой путь получения полихелатов новым методом их синтеза. Действительно, это первая работа, в которой показана возможность образования высокомолекулярного комплексного

соединения за счет раскрытия цикла. При этом надо, однако, иметь в виду некоторые замечания самих авторов. В работе использовались алифатические бис- $\beta$ -дикетоны, где  $R=-(CH_2)_x-$  ( $x=6-12$ ). Оказалось, что реакция перегруппировки макроциклов в полихелаты протекает тем легче, чем длиннее цепь углеродных атомов (т. е. чем больше  $x$ ). Очевидно, наличие в макроцикле ароматических или сопряженных систем изменит перегруппировку, или же сразу приведет к образованию полихелата. Клуйбер и Льюис считают также, что конечные вещества обладают высоким молекулярным весом. При этом они основываются на измерении вязкости полученных веществ в бензоле и на их текучести при невысоких температурах. В пользу этого предположения говорит также аморфность таких соединений, установленная при помощи дебаеграмм.

Интересно сообщение Куглера о получении хелатных полимеров алюминия<sup>58</sup>. Реакция между алюминийаллоксидами и ацетоуксусным эфиром приводит к образованию соединения, в котором кето-эфирная часть связана с атомом алюминия в хелатный цикл. При гидролизе таких систем отщепляется этиловый спирт, а при высоких температурах происходит перегруппировка с потерей воды и образованием полихелата.

Спустя два года Петтерсон с сотрудниками<sup>59</sup> описали ряд хелатных полимеров алюминия, близких по строению тем, которые получил Куглер<sup>58</sup>.

Исследуя свойства поликонденсационных полимеров, в цепи которых содержится атом алюминия, авторы попытались увеличить стойкость таких соединений путем связывания алюминия в хелатный цикл. В результате были получены полимеры двух структур:



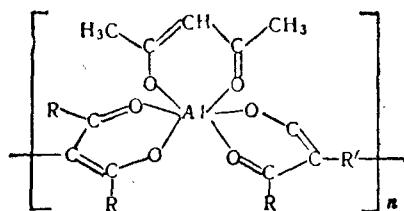
где обычно  $R=R'=-CH_3$ ;  $Y=$ радикал диолов  $HO-Y-OH$ . Полихелаты структуры (VI) представляют собой гидролитически нестойкие вещества. Они низкоплавки, растворимы и термически неустойчивы. Однако оказалось, что при нагревании они могут диспропорционировать и давать термостойкие неплавкие сетчатые полимеры.

Хелатные полимеры структуры (VII) — неплавкие порошки, устойчивые до  $360^\circ$ . Молекулярный вес этих соединений был определен криоскопическими в бензole, в котором были растворимы некоторые полимеры, и лежал в пределах 400—2620.

В качестве диолов были использованы моно-, ди- и триэтиленгликоли, бутандиолы-1,3 и -1,4, а также пентандиол-1,5. Особенно интересным оказался 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан, полихелат которого был растворим в метаноле. Из него удалось выделить твердые, хрупкие, прозрачные, бесцветные пленки, устойчивые на воздухе.

Получаемые при этом поликонденсационные полимеры должны иметь линейную структуру. Для получения полихелатов с иным про-

странственным расположением макромолекулярных цепей авторы обратились к тетракетонам. Они синтезировали более 100 хелатных полимеров алюминия общей формулы:

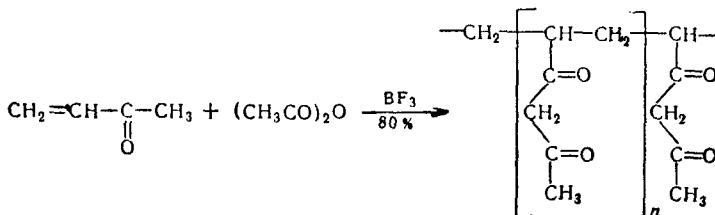


где  $R = -CH_3$ ,  $-C_6H_5$  или  $-OC_2H_5$ ;  $R' = -C_6H_4-$ ,  $-(CH_2)_x-$ ;  $x = 0-5$ .

Как видно из приведенной формулы, четыре координационных места в этих соединениях занимают атомы кислорода тетракетонов, а два — остаток ацетилацетона. Эти соединения оказались неплавкими, термостойкими и, по-видимому, представляют собой полимер сетчатой трехмерной структуры.

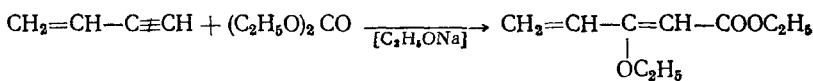
Образования сетчатого полимера можно ожидать также в тех случаях, когда  $\beta$ -дикетонный радикал составляет часть мономерного звена карбо- или гетероцепочного полимера. Вместе с тем образование сетчатого полимера при синтезе полихелата такого строения затруднит реакцию координации ионов металлов со всеми  $\beta$ -дикетонными группировками.

Такой случай получения хелатных полимеров описали Хёшеле, Андельман и Грегор<sup>60</sup>. Ионной полимеризацией метилвинилкетона в уксусном ангидриде им удалось синтезировать поливинилацетонилкетон:

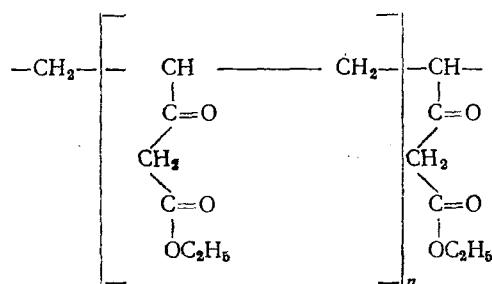


Авторы сравнили устойчивость образующихся полихелатов с  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  с устойчивостью соответствующих ацетилацетонатных комплексов и нашли, что эти величины примерно равны для хелатных соединений меди, неодима и празеодима. Хелатный полимер урана-ла в 3 раза устойчивее соответствующего ацетилацетоната.

Кайрис, Энгельгард и Форшей<sup>61</sup> описали синтез этилового эфира 3-этоксипентадиен-2,4-карбоновой-1 кислоты из винилацетиlena по схеме:



Полученное соединение легко полимеризуется как при стоянии на воздухе, так и при действии кислород- и азотсодержащих соединений. Образующийся при этом полимер может быть гидролизован до соответствующего кетоэфира:



Последний, в свою очередь, может давать хелатные полимеры. Авторы описали такой полихелат меди, в котором — судя по данным анализа — ион меди вошел в 23% кетоэфирных группировок. Это вещество — неплавкий и неразмягчающийся темно-зеленый порошок, который, по всей вероятности, является сетчатым полимером.

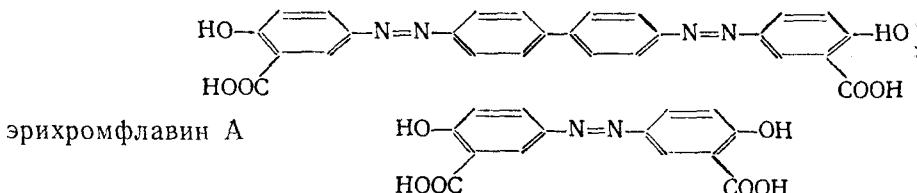
В 1958 г. фирма Дюпон взяла патент<sup>62</sup> на получение растворов, пригодных для изготовления нерастворимых твердых полимерных покрытий. При испарении растворителя образуются полихелаты бериллия, алюминия и других металлов с различными полимерными хелатными лигандами. В качестве последних могут служить полиаллилацетоуксусный эфир, сополимеры винилацетата и салицилового альдегида, стирола и акрилацетона и другие полимеры и сополимеры с донорными атомами.

Способностью образовывать бис-диокса-полихелаты обладают не только бис-β-дикетоны, но и некоторые бис-*o*-оксикарбоновые или дикарбоновые кислоты.

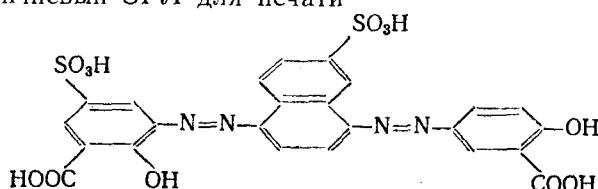
Так, получены хелатные полимеры двухвалентных бериллия и железа с тетрасалицилферроценом<sup>63</sup>. Электропроводность таких полихелатов<sup>64</sup> на несколько порядков выше, чем у обычных органических диэлектриков и приближается к электропроводности некоторых органических полупроводников<sup>65, 66</sup>.

Терентьев, Родз и Рухадзе описали<sup>67</sup> синтез и свойства полихелатов меди, никеля, железа и кобальта с 5,5'-метилен-бис-салициловым альдегидом. Все полученные вещества представляли собой окрашенные аморфные порошки сетчатого строения. При помощи магнетохимических измерений удалось установить, что хелатные узлы всех полимеров имеют тетраэдрическое строение.

Берлин и Матвеева<sup>3</sup> относят к типу хелатных полимеров некоторые лаки, которые образуются при взаимодействии ряда красителей с солями металлов. Такие соединения, как например, хризамин Г

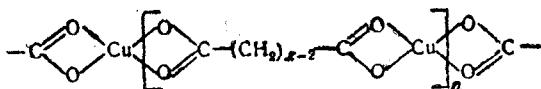


и азол коричневый ЗРЛ для печати



дают устойчивые хелатные соединения с солями меди, хрома, алюминия, железа<sup>68</sup>. Основываясь на строении таких красителей, следует предположить, что их комплексы с металлами представляют собой полимеры.

Интересна также работа Кубо, Кишита и Курода<sup>69</sup>, исследовавших структуру хелатных полимеров меди с различными дикарбоновыми кислотами общей формулы:

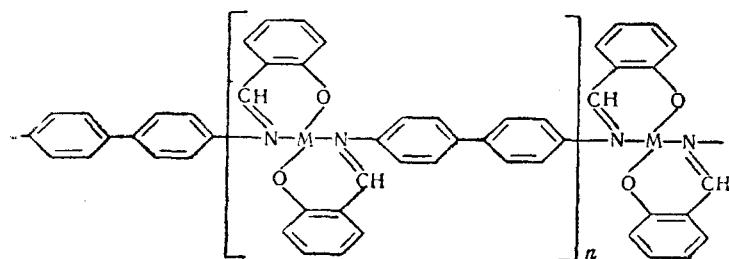


где  $x = 2-10$ .

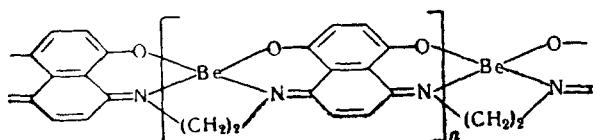
На основании измерения магнитных моментов авторы приходят к выводу, что для  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода наиболее вероятна сетчатая структура. Это заключение подтверждается также данными ИК-спектров, в особенности валентными колебаниями C=O-группы и вращательными для CH<sub>2</sub>-групп.

## 2. Бис-(аза-окса)-полихелаты

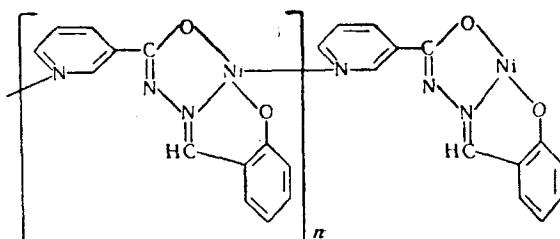
Одними из первых исследователей, получивших бис-(аза-окса)-полихелаты, были Пфейффер и Пфитцнер<sup>70</sup>. Еще в 1936 г. они описали получение комплексных соединений меди с шиффовыми основаниями салицилового альдегида с *m*- и *p*-фенилендиаминами, а также с бензидином. Все эти вещества лишь с большим трудом в незначительных количествах растворялись в хлороформе. Пфейффер и Пфитцнер предположили, что эти нерастворимые внутрикомплексные соединения являются циклическими димерами. Однако такой вывод авторов с позиций современных химических знаний кажется спорным. Видимо правильнее представить структуру этих веществ в виде высокомолекулярного соединения строения:



Дубский, Лангер и Вагнер<sup>71</sup> исследовали продукты, образованные растворами бериллиевых солей с нафтазарином в присутствии этилендиамина, и установили, что этилендиамин реагирует с нафтазарином, образуя кетиминное соединение с бериллием. Можно предполагать, что авторы имели дело с хелатными полимерами.

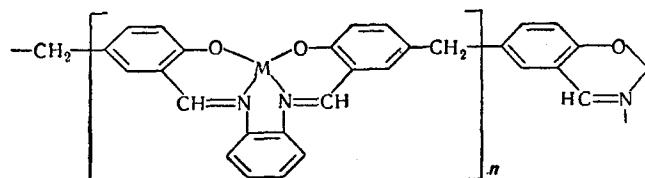


Саккони<sup>72</sup> получил основания Шиффа из никотинилгидразида и салицилового альдегида, 5-бромсалицилового альдегида, *o*-оксиацетофефиона и *o*-оксинафтоильного альдегида. При взаимодействии с ацетатом никеля эти соединения образовывали нерастворимые в воде и органических растворителях аморфные вещества полимерной структуры:



Все соединения термически устойчивы вплоть до 350° и обладают примечательной химической стойкостью.

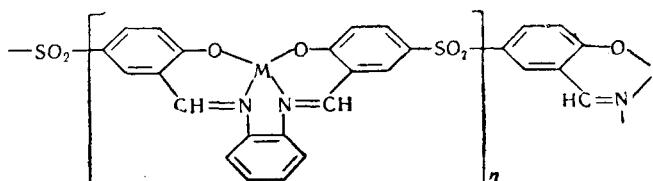
Марвелл и Таркой<sup>73</sup> получили и исследовали термическую устойчивость хелатных полимеров двухвалентных Cu, Ni, Zn, Fe, Co и Cd с Schiffовыми основаниями 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида с *o*-фенилендиамином. Выделенное полимерное основание Шиффа представляло собой оранжевое вещество, растворимое в тетрагидрофуране. Исходя из измерения вязкости этого соединения, авторы определили его степень полимеризации, которая оказалась равной 45. При обработке этого полимера растворами ацетатов металлов на воздухе при комнатной температуре в течение 6 дней были выделены полихелаты, которые представляли собой неплавкие окрашенные порошки



Авторы считают, что степень полимеризации полученных таким образом хелатных полимеров также равна 45. Синтезированные соединения обладали значительной термической устойчивостью: нагревание их на воздухе в течение 3 часов при 250° приводило к потерям в весе от 11 до 26%.

Несколько позже Терентьев с сотрудниками<sup>9,74</sup> получил хелатные полимеры Cu, Ni, Zn, Fe, Co и Cd с Schiffовыми основаниями 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида с аммиаком, этилендиамином, гексаметилендиамином и *o*-фенилендиамином. Полихелаты такого типа могут быть легко синтезированы методом возникающих реагентов. На основе сравнительного изучения полученных соединений магнетохимическими методами удалось показать некоторые закономерности в построении хелатных узлов таких полимеров. Установлено также<sup>14</sup>, что все полихелаты являются аморфными веществами с заметным преобладанием сетчатых структур. Некоторые из синтезированных соединений обладали свойствами полупроводников<sup>75</sup>, другие — нашли себе применение в резиновой промышленности<sup>15</sup>.

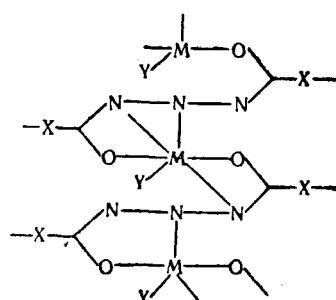
Марвелл и Таркой<sup>76</sup> синтезировали также хелатные полимеры тех же металлов с основаниями Шиффа бис-салицилальдегид-5,5'-сульфона с *o*-фенилендиамином



Синтезированные вещества оказались неплавкими и нерастворимыми окрашенными соединениями. Наиболее термостойки соединения никеля и кадмия.

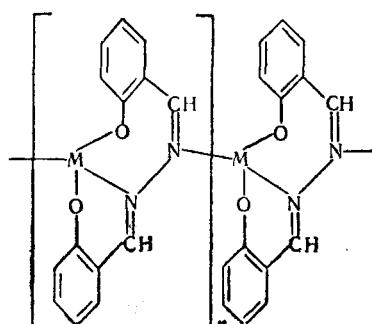
К тем же выводам пришел Спицын с сотрудниками<sup>77</sup>, рассматривая свойства хлор- и бромзамещенных полихелатов сходного строения.

Гудвин и Бейлар<sup>78</sup> получили термостойкие полимеры кобальта, алюминия и хрома. В качестве хелатных лигандов были использованы полимерные основания Шиффа 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида и биссалицилальдегид-5,5'-сульфона с диэтилентетрамином. Авторы полагают, что при этом образуются вещества следующей структуры:



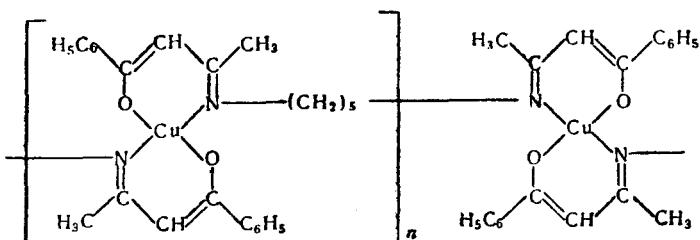
где  $X = -(CH_2)_2-$ ,  $-SO_2-$ ;  $M = Co^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Y = Cl^{1-}$ ,  $NO_3^{1-}$ ,  $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ .

Марвелл и Бонсигнор<sup>79</sup> получили высокомолекулярные хелатные соединения при взаимодействии салицилалазина с солями меди, никеля, цинка, кобальта и кадмия строения:

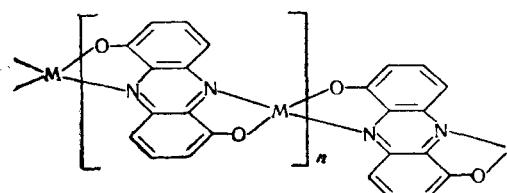


В пользу полимерного строения таких соединений говорит нерастворимость синтезированных веществ в воде и органических растворителях, а также их заметная термическая устойчивость.

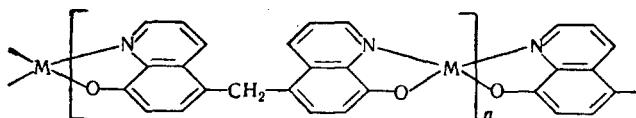
Показано<sup>80</sup>, что некоторые шиффовы основания бензоилацетона дают с ацетатом меди смолы и каучукоподобные продукты. Авторы объясняют это явление образованием хелатных полимеров строения:



Хорошим комплексообразователем оказался также 1,6-диоксифеназин, из которого были получены полихелаты с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и другими металлами<sup>81</sup>:



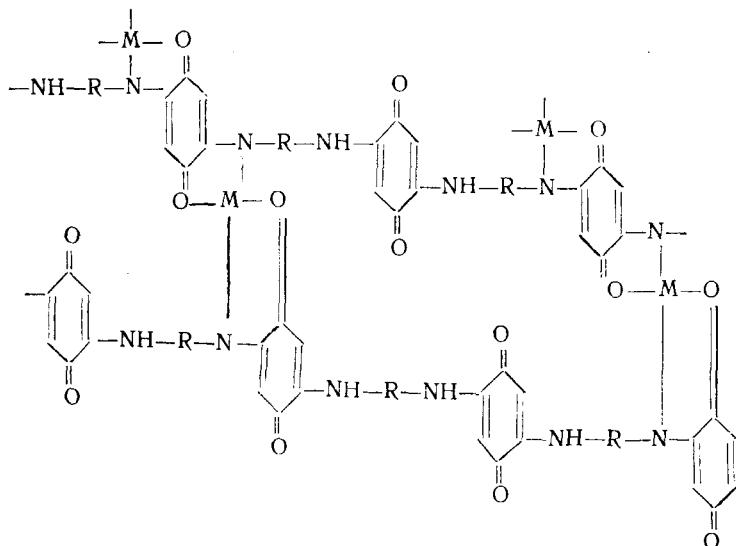
Коршак с сотрудниками<sup>82</sup> описали полихелаты бис-(8-оксихинолил)-метана с металлами. Взаимодействием ацетилацетонатов Cu, Ni, Zn, Co, Cd и Mn с бис-(8-оксихинолил)-метаном были получены хелатные полимеры, молекулярный вес которых не превышал 9000



Авторы получили также интересные смешанные полихелаты, где использовались либо два разных хелатных лиганда при одном и том же атоме металла, либо два металла при одном и том же хелатном лиганде. В качестве таких лигандов, кроме бис-(8-оксихинолил)-метана, использовался хинизарин. При этом оказалось, что смешанные координационные соединения близки по своим свойствам однородным полихелатам. Все эти соединения представляли собой окрашенные порошки. Термомеханические кривые указывают, что деструкция полимеров происходит при 250—400°.

Большой интерес представляют также работы Берлина с сотрудниками по бис-(аза-окса)-полихелатам. Взаимодействием хлорамина с бензидином и некоторыми другими диаминами авторам удалось получить неплавкие, почти черные полимеры, нерастворимые в обычных органических растворителях<sup>83—85</sup>. Эти соединения растворимы в концентрированной серной и, частично, муравьиной кислотах и диметилформамиде. Их молекулярный вес, определенный по концевым группам, равнялся 2000.

Наличие в полiamминохинонах групп  $C=O$  и  $NH$ , расположенных в орто-положении, дало возможность получить ряд хелатных полимеров меди, магния, кадмия и других металлов общей структуры:



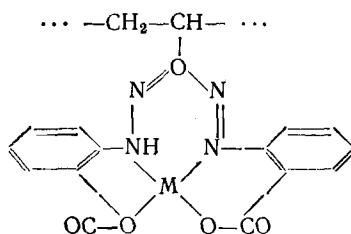
Пониженное содержание металла (6—12%) относительно теоретического указывает, что сшивание происходит за счет части  $C=O$  и  $NH$ -групп. В пользу такого предположения говорит и наличие водородной связи, обнаруживаемой ИК-спектром.

Изучая спектры ЭПР синтезированных полiamминохинонов, авторы нашли асимметричные линии, которые, однако, появляются только при значительном молекулярном весе полимера. Концентрация неспаренных электронов в этих случаях составляет  $10^{20}$ — $10^{21}$  на 1 г. При понижении температуры до  $80^\circ K$  ЭПР поглощения исчезает, напоминая поведение парамагнетиков с антиферромагнитными свойствами. Хелатные полимеры меди аналогичного строения обнаружили спектр ЭПР, практически не отличающийся от спектра исходного полимера без металла с большой степенью полимеризации. Интересно, что введение меди не только увеличивает интенсивность сигнала, но и сохраняет его вплоть до температур жидкого азота. Однако авторы предполагают, что это явление связано с дополнительным структурированием, а не с наличием у ионов металла собственных неспаренных  $d$ -электронов.

Некоторые исследователи получали бис-(аза-окса)-полихелаты введением хелатных группировок в карбоцепный полимер. Так, Мейнард<sup>86</sup> обрабатывал 47%-ный раствор сополимера бутадиен — метакрилонитрил — стирол (соотношение 10:2:1,1) в декалине этиленгликолем, а полученную смесь затем аминировал аммиаком. Полученный полiamмин, содержащий ~10% общего и ~2,5% аминного азота, обрабатывали салициловым альдегидом в бензольном растворе, отгоняли 5 частей конденсационной воды, а полученный резинообразный продукт обрабатывали солями металлов. В результате были получены нерастворимые полихелаты с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{+}$ ,  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ .

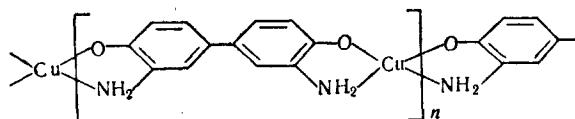
Интересные полихелаты получил Шульц<sup>87</sup>. Исследуя реакции поликаролеина, он нашел, что последний может реагировать с веществами, обычно взаимодействующими с альдегидами, образуя оксимы, гидразоны или фенилгидразоны. Из фенилгидразин-*o*-карбоновой кислоты получают поликаролеин-фенилгидразон-*o*-карбоновую кислоту, содержа-

щую 70 мол. % гидразиновых групп, которая с диазотированной антралиновой кислотой легче образует полимерный фармазан. Этот полимер, подобно низкомолекулярным фармазанам, образует очень стабильные металлические комплексы, например, с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , но не образует их с  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$ .



Шульц справедливо считает, что такое свойство полимеров можно использовать при устройстве колонн для селективного разделения этих ионов.

Бис-(аза-окса)-полихелаты привлекают многих американских исследователей. Помимо перечисленных работ, в США опубликовано несколько технических отчетов по синтезу и свойствам хелатных полимеров. Работы проводились в Огайо под руководством известных специалистов в области координационных соединений (Бейлар, Фернелиус и др.)<sup>88, 89</sup>. Однако точных сведений о содержании этих отчетов мы не имеем \*. Следует заметить, что именно в Огайо, где расположен один из научно-исследовательских центров военно-воздушного ведомства США, проведены основные американские исследования свойств хелатных полимеров. При этом основной целью работ были поиски новых термостойких материалов. Характерно, что любые другие характеристики полихелатов, кроме термических свойств, при этом изучались крайне поверхностно. Вместе с тем в некоторых статьях и докладах различных американских ученых приводятся некоторые сведения о полихелатах, служивших предметом исследования в Огайо. Так, Шоу<sup>5</sup> сообщил в частности, о том, что в Огайо был синтезирован и изучен полихелат структуры:



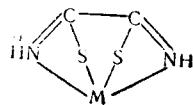
однако свойства этого соединения не приведены.

Атлас и Марк<sup>4</sup> не так давно составили краткий обзор по термостойким полимерам. Опираясь на материалы Конференции по высокотемпературным полимерам, состоявшейся в мае 1959 г. в Дэйтоне (США), авторы приводят несколько структур новых бис-(аза-окса)-полихелатов, синтезированных в Огайо Бейларом, который получил ряд хелатных полимеров сплавлением бис-(8-оксихинолина) с солями цинка, меди и никеля. В качестве хелатных лигандов были использованы также бис-дифенолы, бис-салциловые кислоты, производные *o*-аминофенолов и другие соединения. Все полученные вещества представляли собой термостабильные окрашенные порошки.

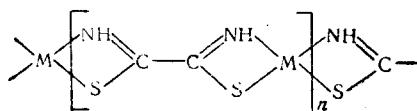
\* В Государственной библиотеке им. В. И. Ленина, в Библиотеке иностранной литературы указанные отчеты отсутствуют.

### 3. Бис-(аза-тиа)-полихелаты

Пожалуй, самыми интересными полимерами с хелатным узлом  $2(N, S)-M$  являются соединения металлов с рубеановой кислотой, для которых еще в 1926 г. П. Рай и Р. Рай<sup>90</sup> предложили следующую структурную формулу:

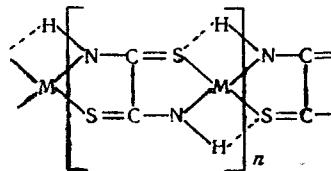


Эту формулу считали правильной до 1944 г., когда появилась работа Йенсена<sup>91</sup>. Йенсен, исследуя химические свойства ряда соединений внутрикомплексного строения, пришел к выводу, что соли рубеановой кислоты являются полимерами строения



Йенсен также показал, что старое написание формул солей рубеановой кислоты невозможно из-за пространственных препятствий.

Спустя почти 15 лет Пайпер<sup>92</sup>, исходя из спектральных и магнетохимических данных, предложил для полирубеанатов металлов формулу с повторяющимися пятичленными циклами *транс*-формы. Почти одновременно появилась и статья Барцело<sup>93</sup>, где он на основании ИК-спектров приходит к тем же выводам, что и Пайпер, предлагая следующую формулу для полирубеанатов:



В литературе есть, однако, указание<sup>94</sup> на то, что полимер может существовать в *цис*-форме.

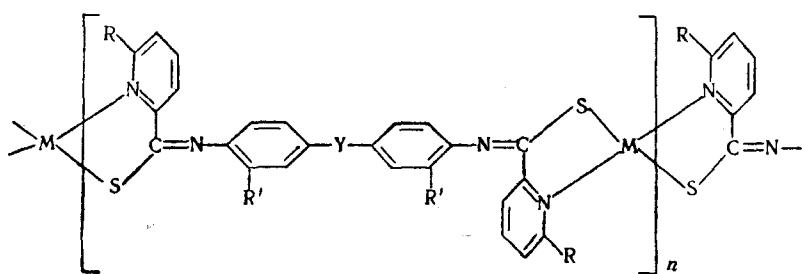
Кубо, Кишита и Курода<sup>69</sup>, кроме того, полагают, что полирубеанат меди (другие металлы не исследовались) представляет собой плоскую сетку, а не линейную структуру. Мнение авторов основано на заниженных значениях магнитных моментов полихелатов меди.

Совсем недавно<sup>95</sup> получены полихелаты никеля с  $N,N'$ -дизамещенными дитиооксамидами. (В случае тетразамещенного соединения полихелат не образуется.) Все хелатные полимеры — нерастворимые в растворителях аморфные порошки. Они устойчивы при нагревании до 300—400°.  $N,N'$ -Бис-(2-ацетокси)-оксамид дает с никелем полихелат, растворимый в некоторых горячих минеральных маслах и нитробензоле. Вероятно, такие свойства связаны с небольшим молекулярным весом этого соединения. Также небольшим коэффициентом полимеризации обладает, по-видимому, и поли- $N,N'$ -диметилдитиооксамид никеля. Он

кристалличен и разлагается при более низкой температуре. Проведено измерение магнитной восприимчивости полихелатов. В ряде случаев полимеры обладали магнитным моментом в 2,4 мв, что, по мнению авторов, связано с одновременным присутствием в макромолекуле как планарной, так и тетраэдрической конфигурации хелатного узла с преобладанием последней.

Полирубеанаты нашли себе и практическое применение. Так, например, запатентовано<sup>96</sup> получение полимерного молекулярного ориентированного пластика, поляризующего свет. Полимер содержит в качестве добавок полидитиоксамиды никеля и меди. Описаны также полупроводниковые свойства полирубеанатов<sup>75</sup>.

Бис-(аза-тиа)-полихелаты общей формулы



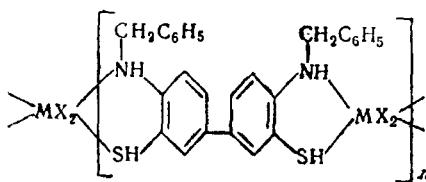
(VIII)

(где  $R=R'=H-$ ,  $Y=-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$  или  $Y$  вообще отсутствует) получил Мартин<sup>97</sup> взаимодействием  $\alpha$ -пиколина, серы и различных диаминов. Эти вещества, обладая двумя парами донорных групп, легко вступают в реакцию поликоординации с двухвалентными, четырехкоординационными ионами меди, никеля, цинка и ртути. При помощи ИК-спектров автору не удалось определить какой-либо концевой группы. Элементарный анализ также позволяет предполагать, что макромолекулярная цепь имеет неопределенную длину. Мартин полагает, что синтезированные им полихелаты имеют молекулярный вес около 15 000.

В работе приведены данные по определению термической устойчивости полимеров на термогравиметрических весах. Интенсивное разложение начинается при 340—400°. Наибольшей термостойкостью обладали соединения цинка. В свою очередь термостабильность меняется с изменением группы  $Y$ . В том случае, когда  $Y=-SO_2-$ , удалось добиться наибольшей термостойкости. Так, различные полихелаты цинка разлагались выше 400°, а в случае  $Y=-SO_2-$  полимер оказался настолько стойким, что после шестичасового нагревания его на воздухе при этой температуре ИК-спектр не показал изменения структуры вещества. Введение в исходную молекулу мостиковых групп  $Y=-O-$  и  $-CO-$  не привело к созданию пластичных полихелатов.

Терентьев с сотрудниками<sup>98</sup> также исследовали свойства хелатных полимеров структуры (VIII) ( $R=H-$  или  $CH_3-$ ;  $R'=H-$ ,  $OCH_3-$ ;  $Y$  — отсутствует). При этом было установлено, что введение метоксильных групп повышает растворимость соединений, а их молекулярный вес не превышает 40 000—45 000. На основе магнетохимических исследований авторы нашли, что синтезированные полимеры имеют тетраэдрическое строение хелатных узлов.

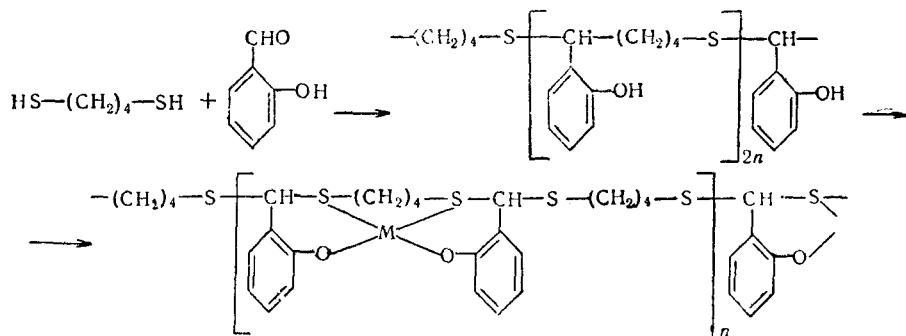
Эйрих и Дж. Марк<sup>99</sup> сообщили о получении хелатного полимера строения:



где  $X = Cl^-$  или другой заместитель у металла. Полихелат был синтезирован взаимодействием толуола, бензидина и серы с последующей обработкой солью металла.

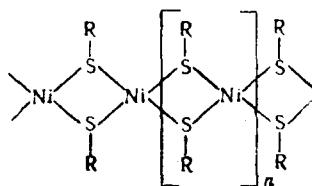
Однако нам кажется весьма сомнительной приведенная выше формула. Водород меркаптанной группы имеет достаточно кислый характер, чтобы он мог быть замещен на металл. Можно лишь предполагать, что, поскольку работа Эйриха и Дж. Марка была доложена только на конференции, она содержала некоторые непроверенные данные.

Атлас и Марк<sup>4</sup> указывают, что на Конференции по высокотемпературным полимерам в мае 1959 г. в Дэйтоне (США) выступил Дринкард (Калифорнийский университет). Он доложил о реакции алкилдимермеркаптанов с альдегидами, которая приводит к образованию полимерных меркапталей. Если в такой молекуле находятся еще какие-нибудь координационные группы, то возможно образование хелатных полимеров. В качестве примера приведена следующая реакция:

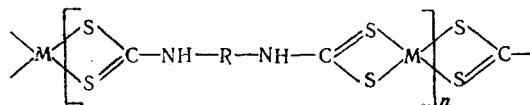


#### 4. Бис-дитиа-полихелаты

По-видимому, первым исследователем, получившим бис-дитиа-полихелаты, был Йенсен<sup>91</sup>. Исследуя меркаптиды никеля, он обратил внимание на чрезвычайную близость свойств никелевых соединений с 8-меркаптобензохинолином и 2-метил-4-меркаптохинолином. Первое из этих соединений, в отличие от второго, может дать неполимерное внутрикомплексное соединение. Сравнивая цвет, растворимость, магнитные свойства меркаптобензохинолинов, 2-меркаптобензотиазола и некоторых других меркаптидов, автор пришел к выводу, что эти соединения содержат плоско построенный хелатный узел с четырехкоординационным двухвалентным никелем строения  $2(S, S)-Ni$ . В связи с этим Йенсен решил, что меркаптиды никеля представляют собой сильно полимеризованные соединения типа:

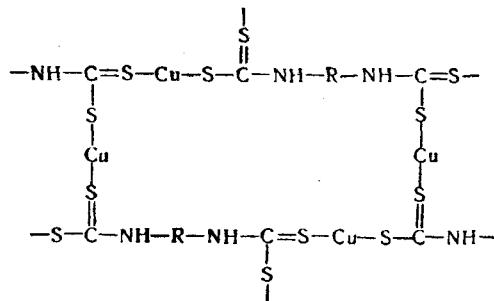


Бис-дитиа-полихелатами долгое время после этого никто не занимался. Только недавно появилось несколько работ Терентьева с сотрудниками, где описаны синтез<sup>100</sup> и свойства<sup>75, 101, 102</sup> хелатных полимеров с хелатным узлом  $2(S, S)-M$ . Это соединения некоторых металлов с бис-дитиокарбаминовыми кислотами общей формулы:



где  $R = -(CH_2)_2-, -(CH_2)_6, -p-C_6H_4-, -p, p'--(C_6H_4)_2-$ ;  $M = Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$ .

Полихелаты такого строения были получены взаимодействием водных растворов натриевых солей соответствующих бис-дитио-карбаминовых кислот и ацетатов металлов. Авторам удалось показать<sup>100</sup>, что при взаимодействии натриевых дитиокарбаматов с солями двухвалентной меди происходит восстановление последней до одновалентной с одновременным образованием полимера двухмерной сетчатой структуры:



где  $R$  имеет те же значения.

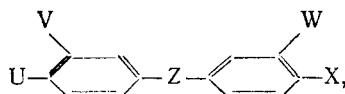
Бис-дитиа-полихелаты — мелкодисперсные порошки, окрашенные в различные цвета. Они крайне труднорастворимы и неплавки. Хелатные полимеры термостойки и разлагаются выше  $350^\circ$ . По всей вероятности, они обладают сетчатой структурой. Особенно интересны их электрофизические свойства<sup>75</sup>; найден ряд веществ, обладающих полупроводниковыми характеристиками. Эти же бис-дитиа-полихелаты проявили высокую каталитическую активность по отношению к реакции распада гидразина<sup>102</sup>.

### 5. Бис-диаза-полихелаты

Бис-диаза-полихелаты составляют своеобразную группу хелатных полимеров. Сюда, прежде всего, относятся полимеры, которые в известной мере повторяют структуру таких важных и интересных соединений, как фталоцианины, гемин и хлорофилл.

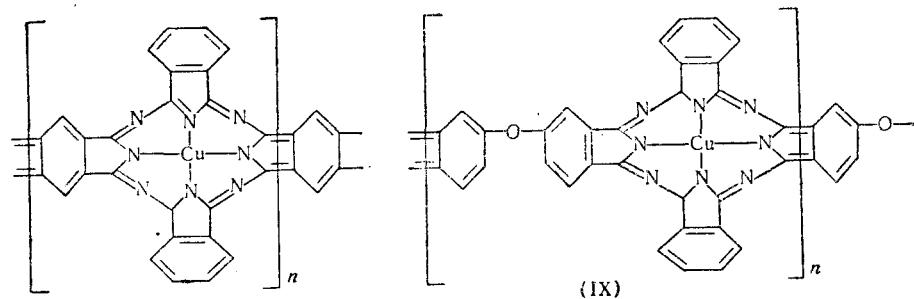
Еще в 1949 г. фирма CIBA Ltd. запатентовала<sup>103, 104</sup> получение полимерных фталоцианинов с невысоким коэффициентом полимеризации.

Фталоцианиновый краситель был получен взаимодействием вещества



в котором  $Z$  — остаток простой двухосновной кислоты, например, карбоновой или серной, а  $U$ ,  $V$ ,  $W$  и  $X$  —  $\text{CO}_2$ - или  $\text{CN}$ -группы, — с галоидными солями меди и дицианарилами или *o*-дикарбоновыми кислотами в присутствии мочевины. В качестве катализатора использовался молибдат аммония. В результате реакции образуется черный порошок, практически нерастворимый в органических растворителях, а в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворимый с зеленой окраской.

Поскольку фталоцианин меди обладает высокой термостойкостью и может быть сублимирован в токе азота без разложения при  $560^\circ$ , он сам и его аналоги привлекли внимание химиков не только как превосходные красители, но и как возможные полимеры удивительной термостойкости. В связи с этим Марвелл и Рассвейлер<sup>105</sup> получили полимерные фталоцианины взаимодействием пиromеллитовой кислоты, фталевого ангидрида и мочевины, а также из 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира, фталевого ангидрида и мочевины. В качестве иона металла была использована двухвалентная медь. Как показало исследование ИК-спектров полученных полимеров, они действительно обладали структурой, близкой к структуре фталоцианина:



однако они обладали низким молекулярным весом.

В этой работе приведены ссылки на некоторые работы 1952 и 1956 годов, выполненные в США по контрактам и также ставившие себе целью получение полимерных фталоцианинов. Так, в 1956 г. Бейлар и Дринкард получили фталоцианиноподобный полимер из пиromеллитовой кислоты и мочевины. Однако продукт был нерастворим и его не удалось подвергнуть дальнейшему исследованию.

Марвелл и Рассвейлер<sup>105</sup> получили вещества в виде порошков сине-зеленого или зеленоватого цвета. Полимеры были растворимы (хотя и с трудом) в диметилформамиде, чем и достигалось отделение полимера от фталоцианина, образующегося побочно в этих условиях. Полихелаты можно было переосадить хлороформом из диметилформамида, однако оценить молекулярный вес этих соединений авторам не удалось. По термическим свойствам хелатные полимеры близки фталоцианину, но на воздухе медленно разлагаются при  $350^\circ$  и выше.

Несколько позже Марвелл и Мартин<sup>106</sup> описали получение полимерного фталоцианина структуры (IX) другим путем. Этот путь основан на использовании, с одной стороны, фталонитрила и 3,3',4,4'-тетрацианодифенилов, а с другой, — медной бронзы. Эти вещества сплавляли в различных соотношениях при  $275^\circ$  в течение 3 часов. Продукты реак-

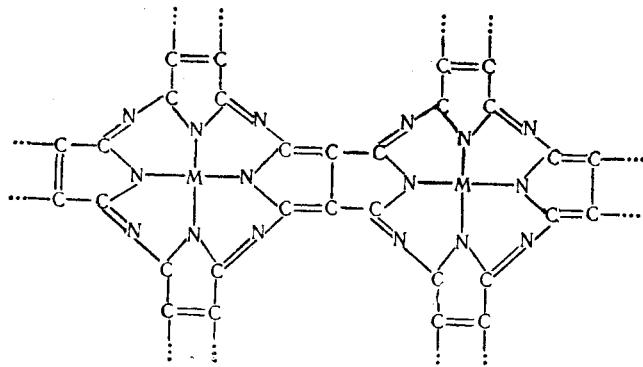
ции очищали экстракцией ацетоном и затем двадцатичасовым встрихиванием с серной кислотой. Нерастворимый остаток растворялся в серной кислоте при нагревании, однако при охлаждении он обратно не выпадал. Все эти вещества представляли собой темно-синие вещества с металлическим блеском. ИК-спектры, измерения вязкости и данные анализа показывают, что синтезированные соединения обладают весьма незначительной степенью полимеризации. Такие фталоцианины разлагаются при  $350^\circ$  в течение 24 часов.

В статье Дринкарда и Бейлара<sup>107</sup> также описан полимерный фталоцианин меди. Полихелат получен взаимодействием ангидрида пиromеллитовой кислоты, хлористой меди и мочевины в присутствии катализатора — молибдата аммония — при  $160^\circ$  в течение 30 минут. Как полагают авторы, при этом образуются как линейные (ленточные), так и сетчатые структуры. Молекулярные и эквивалентные веса определены на основе элементарного анализа и потенциометрическим титрованием. Средний молекулярный вес лежит около 4000, что примерно соответствует октамерному фталоцианину.

Эпштейн и Уилди<sup>66</sup> исследовали электрические свойства полимерного фталоцианина меди, полученного нагреванием нитрила пиromеллитовой кислоты с полухлористой медью и мочевиной. Авторы определили эффект Холла полихелата и установили, что для него характерна проводимость  $p$ -типа. Для полученного полимера характерно два состояния. Одно из них характеризуется энергией активации  $0,26\text{ eV}$  и плотностью носителей  $10^{16}\text{ см}^{-3}$ , а второе — после термообработки — в  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ . Во втором случае также отмечена проводимость  $p$ -типа.

Джойнер и Кенни<sup>108</sup> синтезировали шестикоординационный фталоцианин германия. Два координационных места в нем занимали анионы хлора. Гидролиз этого соединения привел к обмену анионов на гидроксильные группы. При нагревании это вещество заметно темнело. Как показали исследования ИК-спектров, при этом возникают мостиковые —O—группы и образуется полимерный оксифталоцианин германия, для которого авторы приводят формулу  $(C_{32}H_{16}N_8GeO)_x$ .

Очень интересны и своеобразны хелатные полимеры, синтезированные Берлинным с сотрудниками<sup>109</sup>. Эти полихелаты, очевидно, содержат исключительно атомы углерода, азота и металла и, в то же время, по своему строению близки к фталоцианинам. По мнению авторов, полимер имеет паркетную структуру:



Такие полимеры были получены взаимодействием металлов или их соединений с тетрацианэтапеном в вакууме при  $160$ — $300^\circ$ . Особенно интересно образование пленок полихелатов приведенной выше структуры на поверхности металлических пластинок при взаимодействии паров

тетрацианэтилена в вакууме на нагретые до 150—400° металлы в течение 5—20 часов<sup>110</sup>.

Полимеры представляют собой нерастворимые и неплавкие черные продукты, устойчивые к действию щелочей и разбавленных кислот. Интересно, что ИК-спектр не обнаружил сколько-нибудь интенсивных полос поглощения в диапазоне 700—3000 см<sup>-1</sup>, за исключением полосы 2224 см<sup>-1</sup>, соответствующей CN-группе.

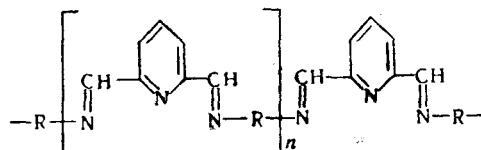
Полихелаты обладают широкими линиями ЭПР высокой интенсивности. Исследование электро-физических свойств таких полимеров<sup>111</sup> показало, что они обладают проводимостью *p*-типа, а зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры подобна такой зависимости для полупроводников, обладающих примесной проводимостью. При взаимодействии эквимолекулярной смеси ацетилацетоната металла, тетрацианэтилена и фталонитрила образуются сополимеры, которые предположительно имеют ленточную структуру<sup>109</sup>.

Еще одну группу бис-диаза-полихелатов, близких по своей структуре гемину и хлорофиллу, описал в ряде работ Лауч с сотрудниками<sup>112—114</sup>. Авторы получали различные полимеры и сополимеры, в боковых цепях которых содержались группировки, родственные гемину и хлорофиллу. Такие хелатные лиганды вводили в полимерную молекулу и чисто синтетическим путем, и посредством сополимеризации, и введением простетических групп в процессе поликонденсации. В результате получены полимеры, у которых главная цепь состояла из линейной или сшитой этилениминной группировки и полистирольного скелета. Наконец, были получены поликонденсационные соединения типа полипептидов. Во всех случаях количество простетических групп было в 100—10 000 раз меньше, чем основного полимеризованного компонента. Получены также некоторые хелатные полимеры этих соединений с двухвалентным железом. Оказалось, что полихелаты такой структуры с простетической группой мезогемина обладают свойствами окислительного катализатора.

Миннэ и Рохов<sup>115</sup> описали образование бис-диаза-полихелата меди с органосилиламиналами. Диметилхлорсилан реагирует с этилендиамином, образуя линейный полимер силиламина. Обработка этого вещества безводной хлорной медью приводит к перегруппировке макроцепи и образованию силазана с одновременным выделением хлористого этилендиаммината меди. Дальнейшая обработка силазана избытком CuCl<sub>2</sub> ведет к получению сшитого хелатного полимера.

Хлористый бериллий аналогичным образом дает хелатные полимеры с тем же силазаном<sup>116</sup>, причем в образовании хелатных узлов участвует одна треть атомов азота, присутствующих в исходном полимере.

Укажем еще на одну работу, в которой приведен синтез хелатных полимеров своеобразной структуры. Лайонс и Мартин<sup>117</sup> получили полимерные шиффовы основания 2,6-пиридиндиальдегида с этилендиамином, гексаметилендиамином и бензидином. Это твердые, неплавкие соединения, мономерное звено которых содержит тридентатную группировку атомов азота:



где R=—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>— и *p,p'*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—.

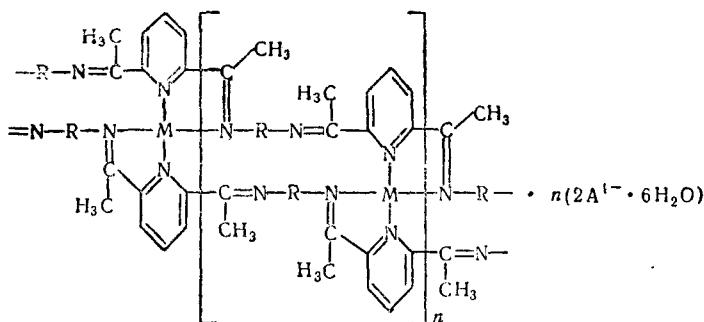
Первые два полимера образуют полихелаты с двухвалентными солями железа и кобальта, а последний — с солями двухвалентной меди. Синтезированные хелатные полимеры, в отличие от исходных оснований Шиффа, довольно хорошо растворимы в воде и с трудом выделяются из растворов в виде перхлоратов или иодидов. Авторы отмечают, что при этом в растворах может идти частичный гидролиз соединений с выделением гидроокисей металлов.

Структура образующихся веществ осталась в работе невыясненной. Хотя авторы и склоняются к мнению, что они получили бис-триаза-полихелаты, однако тут же указывают и на возможность существования таких полимеров в виде четырехкоординационных соединений, т. е. в виде бис-диаза-полихелатов. В этом случае один из трех атомов азота тридентатной группировки не участвует в образовании координационных связей. Такой вывод кажется нам более правильным, так как результаты магнетохимических исследований, приводимые авторами, в описываемых случаях не могут дать однозначного ответа, а образование гексадентатного хелатного полимера крайне маловероятно еще и вследствие пространственных затруднений.

В зависимости от условий получения могут быть выделены полихелаты различного состава, с ионом металла, входящим во все, или только в часть хелатных групп. Обращает на себя внимание полимер железа с полимерным шиффовым основанием 2,6-пиридиндиальдегида с этилендиамином, выделенный в виде сульфата. Это соединение, в котором ионы железа занимают все координационные ячейки исходной макромолекулы, обладало заметным ферромагнетизмом. Высокое значение молярной магнитной восприимчивости ( $155\ 000 \cdot 10^{-6}$ ) Лайонс и Мартин объясняют межметаллическим взаимодействием.

Однако нам кажется, что ферромагнетизм полихелата связан скорее не с межатомным взаимодействием спинов электронов атомов железа, а с присутствием в образце примесей ферромагнитного окисла  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Вероятность такого вывода подтверждается также наблюдавшимся американскими авторами выпадением осадков гидроокисей металлов из растворов полихелатов такой структуры и из растворов неполимерных комплексных соединений аналогичного строения.

Соединения, родственные указанным выше веществам, получили Терентьев с сотрудниками<sup>118</sup>. Исходя из 2,6-диацилпиридина, авторы синтезировали ряд поликетиминных производных никеля, железа и кобальта следующей структуры:



где  $R = -(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $o-C_6H_4-$ ;  $M = Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $2A^- = Cl_2$ ,  $SO_4$ .

Полученные бис-диаза-полихелаты представляли собой окрашенные порошки, в большинстве случаев растворимые в воде или метаноле.

Для ряда синтезированных веществ были определены константы нестойкости, которые позволили подтвердить правильность предложенной для них структурной формулы. В пользу такого строения говорят также результаты магнитохимических измерений и спектральные характеристики полимеров.

Вязкость растворов таких соединений носит аномальный характер, что, по мнению авторов, связано прежде всего с диссоциацией макромолекулярных ассоциатов. Исследованы также электрофизические свойства бис-диаза-полихелатов<sup>75</sup>. При этом оказалось, что некоторые из них обладают проводимостью, характерной для органических полупроводников.

## 6. Ионообменные смолы

Большая и интересная группа полихелатов находится на стыке двух областей химии — химии органических полимеров и аналитической химии. Это ионообменные высокомолекулярные соединения.

В некоторых случаях ионообменные, точнее — катионаобменные — смолы способны отдельить определенные ионы металлов за счет образования ионно-координационных связей с ионами тяжелых металлов.

Мы ограничимся лишь кратким изложением основных характеристик и методов синтеза катионаобменных смол, так как этому вопросу посвящен ряд монографий и обзорных статей<sup>119—126</sup>.

Среди всех катионаобменных смол нас интересуют только те, которые образуют при этом хелатные узлы. Мы не рассматриваем здесь тех случаев, когда металл образует нерастворимую соль высокомолекулярной кислоты. В ряде случаев мы уже знакомились ранее с представителями этой группы полимеров. Не претендую на сколько-нибудь полный обзор хелатных ионообменных смол, ниже мы приведем лишь ряд характерных примеров полихелатов такой структуры.

Следует отметить, что в процессе ионообмена хелатные соединения образуются, как правило, только со слабокислотными катионитами. В то же время эти соединения обладают повышенной избирательностью к некоторым ионам.

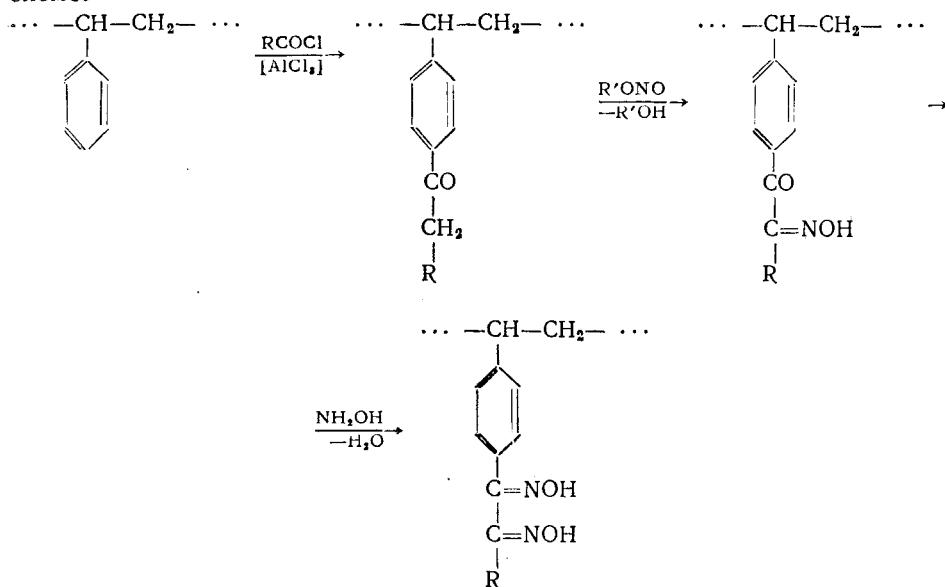
Так, например, Смирнов и Блушвейн<sup>127</sup> получили катионит поликонденсацией пирогаллола и формальдегида. Коэффициент селективности этого соединения по отношению к никелю и свинцу в 200 раз выше, чем к железу и кальцию. Описано также<sup>128</sup> получение селективных катионаобменных смол сходного строения из резорцина, формальдегида, пятиокси мышьяка и добавок сшивящих агентов.

Деспич и Казанович<sup>129</sup> описали синтез и полимеризацию непредельного  $\beta$ -дикетона — метакрилацетона. Такой полимер с незначительными добавками этиленгликольдиметакрилата для сшивания, после обработки раствором щелочи, образует полихелаты с уранил-ионом и ионом трехвалентного железа. При действии кислых агентов смола теряет координационно-связанные ионы. Аналогично ведут себя смолы, полученные сополимеризацией метакрилацетона с метакриловой кислотой в соотношениях 1:1 и 1:2 с добавками 10% этиленгликольдиметакрилата.

Катиониты на основе сшитого полистирола или его сополимеров имеют в настоящее время самое широкое распространение. Например, в отчете Лондонской лаборатории исследований за 1954 г.<sup>130</sup> приводятся данные по синтезу полистирола, сшитого различными веществами, содержащими в своем составе хелатные лиганды. Такие смолы способны к ионообмену. В частности, изучалась возможность комплексообра-

зования смол, содержащих аминные, карбоксильные, амино-карбоксильные и сульфо-группы с солями двухвалентных меди, никеля, кобальта, марганца, магния, кальция, бария, трехвалентным лантаном и щелочными металлами. При этом было показано, что наиболее прочные хелаты образуют ионы меди и никеля.

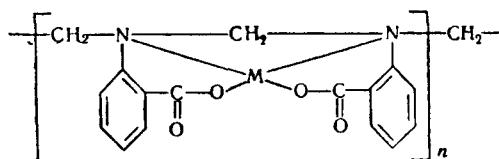
Штамберг с сотрудниками<sup>131</sup> получил ионит на основе сшитого полистирола, селективный по отношению к никелю, по следующей схеме:



Строение этого катионита очень близко к строению диметилглиоксисма — знаменитого реагента Чугаева на ионы никеля.

Естественно, что для ионообменных смол применимы не только сшитые полимеры и сополимеры стирола. Так, в чехословацком патенте 1957 г.<sup>132</sup> описано получение селективного катионита для извлечения комплексообразующих ионов путем обработки хлорметилированных сшитых сополимеров углеводородов избытком аминокарбоновых кислот. В другом патенте<sup>133</sup> сообщается о получении ионообменной смолы, избирательно комплексующейся с медью и палладием. Такой катионит получен конденсацией резорцинового альдегида с формальдегидом с дальнейшим превращением полиальдегида в полиальдоксим.

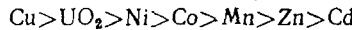
Интересный комплексообразующий ионит получен поликонденсацией антраниловой кислоты с формальдегидом<sup>134, 135</sup>. Очевидно, в структуре образующегося полимера возникают хелатные узлы строения:



Взаимодействием антраниловой кислоты, некоторых ароматических диаминов и формальдегида Грегору с сотрудниками<sup>136</sup> удалось получить ряд катионообменных смол, которые давали устойчивые полихелаты с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Байер<sup>137, 138</sup> исследовал относительную стабильность комплексных

соединений меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия, марганца и урана с глиоксаль-бис-(2-оксианилом). Автор нашел, что металлы могут вытеснять друг друга, хотя бы частично, в следующей последовательности:



Чем левее расположен металл в этом ряду, тем более сильная кислота необходима для выделения его из комплекса.

Продолжая свои исследования, Байер обратился к полиаминофенолам<sup>139, 140</sup>. Конденсируя ди- и триаминофенолы с глиоксалем, автор получил высокомолекулярные основания Шиффа. Особенно интересным оказался продукт поликонденсации 2,4,6-триаминофенола и глиоксала, представлявший собой черный нерастворимый порошок. Избыток глиоксала приводит к образованию зернистых продуктов, что особенно ценно, имея в виду полученные автором результаты. Оказалось, что,— как и в случае глиоксаль-бис-(2-оксианила),— полимерные основания Шиффа образуют хелатные высокомолекулярные соединения, способные выделять обратно ион металла при действии кислот. Такие основания Шиффа не гидролизуются минеральными кислотами с  $\text{pH} > 0,5$ . В то же время такая смола оказалась весьма селективной. В интервале  $\text{pH}$  от 0 до 7 она совершенно не связывает щелочных и щелочноzemельных металлов. Байер установил, что лучше всего полимер удерживает ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , причем даже при большом избытке других ионов тяжелых металлов.

Получению этих и сходных высокомолекулярных комплексообразующих веществ был посвящен также доклад Байера на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Висбадене (ФРГ) в октябре 1959 г.<sup>141</sup>, где он, в частности, сообщил о получении полигидроксамовых кислот из полиметакрилата. Такие полимеры образовывали прочные полихелаты с медью, железом и ураном. В то же время селективность ионообменных смол такого строения значительно ниже описанных выше. Правда, они обладают более высокой механической и химической прочностью по сравнению с полимерными основаниями Шиффа, но их емкость по отношению к металлам несколько ниже.

Интересно, что хелатные полимеры могут сами извлекать ионы из растворов. В этом случае они уже являются анионитами. Обращает на себя внимание работа<sup>142</sup>, в которой описан анионит такого типа. Авторы получали его взаимодействием двухвалентных солей меди и кобальта со сшитым полиэтиленимином. Хелатный поликатион оказался столь прочным, что не удалось заменить связанную в нем медь на цинк, никель или кобальт. И только в сильноиспользованной среде этот полимер теряет ионы металлов.

Недавно Ноногаки получил еще одну анионообменную смолу такого же типа<sup>143</sup>. Сополимер полиэтиленимина и дихлорэтана давал прочный комплекс с солями меди. Такой полихелат может быть использован в качестве сильноосновной анионообменной смолы. Аналогичные результаты получены при синтезе хелатных полимеров кобальта с сополимерами 1,4-бис-(2-аминоэтиламинометил)-бензола с дихлорэтаном.

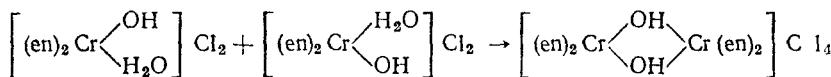
## 7. Оловые и родственные им соединения

Однако химия хелатных полимеров не исчерпывается перечисленными работами. К полихелатам следует, по нашему мнению, отнести и небольшую, но своеобразную группу так называемых оловых соединений и веществ, близких им по структуре. Эти хелатные полимеры лежат на границе химии неорганических полимеров и химии полихелатов. Здесь мы также остановимся только на некоторых наиболее важных примерах соединений этого типа.

Так называемые оловые соединения представляют собой такие комплексные соединения, в которых атомы металла связаны между собой при помощи мостиковых гидроксильных групп. Процесс образования оловых соединений — оляция — может сопровождаться замещением анионами, или оксоляцией — превращением оловых групп в мостиковые оксо-группы. Эти процессы могут протекать одновременно.

Оловые и родственные им соединения являются примером тех редких случаев, когда хелатный полимер образуется с молекулами, имеющими меньше, чем две пары донорных групп.

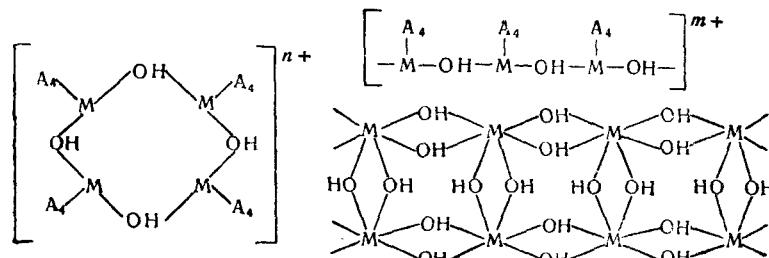
По-видимому, первыми химиками, выделившими оловые соединения, были Гентеле<sup>144</sup> и Иергенсен<sup>145</sup>. В начале девяностых годов прошлого века эти соединения исследовал Пфейффер<sup>146, 147</sup>, который предположил, что два атома металла в них могут быть связаны посредством гидроксильных групп. Реакцию, описанную Пфейффером, с современными позиций можно записать следующим уравнением:



где (ен) — молекула этилендиамина.

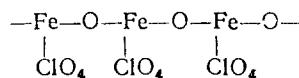
В дальнейшем число работ, посвященных оловым и другим родственным соединениям, необычайно возросло. Так, уже в 1930 г. Справочник Гмелина<sup>148</sup>, например, приводит многие десятки таких соединений кобальта. Однако Справочник ограничивается рассмотрением мостиковых комплексных соединений, содержащих не более четырех центральных атомов. Меллор<sup>149</sup> также перечисляет большое количество работ, в которых описаны оловые и другие родственные соединения. Так, комплексным соединениям кобальта такого строения посвящено более 15 страниц.

Дело в том, что процесс оляции может не закончиться на определенной стадии. Пфейффер<sup>150</sup> предположил, что первой стадией такого процесса является гидролиз солей. Кульгрен<sup>151</sup> вскоре показал, что степень гидролиза возрастает с повышением температуры. На степень гидролиза влияет также величина pH раствора и природа аниона<sup>152</sup>. Добавление щелочи к такому раствору в количестве, не достаточном для полной нейтрализации, вместо осаждения гидроокиси или оловой соли вызывает полимеризацию. В ряде своих работ<sup>153—155</sup> Бьеррум, например, показал, что при этом получаются образования, близкие по размерам к коллоидным частицам. Рис и Барт<sup>156</sup> нашли, что в растворах Бьеррума находятся вещества с ионным весом 400—1000. При этом авторы допускают существование полиоловых соединений трех типов: кольчатых, линейных и сетчатых. Так, для трехвалентных шестикоординационных металлов (*M*), которые чаще всего образуют подобные соединения, можно написать следующие структурные формулы:

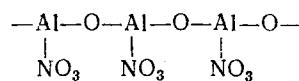


где *A* — координируемая молекула или ион.

Оловые группы при нагревании способны превращаться в оксоловые. Такой процесс может протекать также при медленном добавлении щелочи к растворам оловых соединений. Яндер и Яр<sup>157</sup> установили, что при добавлении щелочи к растворам перхлората трехвалентного железа образуются окси-, а затем оксо-бимолекулярные соединения. Прибавление большего количества щелочи приводит к образованию таких веществ, как:



Те же авторы нашли, что прибавление двух молей аммиака к одному молю нитрата алюминия вызывает образование вещества:



добавление щелочи не вызывает при этом осаждения гидроокиси, но степень полимеризации в таком случае увеличивается.

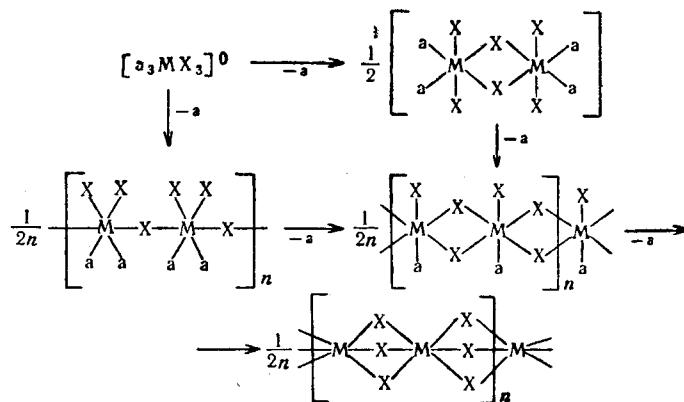
Аналогичным образом ведет себя перхлорат циркония.

Не так давно появилась статья Брэдли<sup>158</sup>, в которой он на основании результатов некоторых предыдущих исследований<sup>159</sup> рассматривает пространственное строение алкоксидов металлов. Все алкоксиды металлов общей формулы  $M(\text{OR})_n$  (где  $n$  — валентность металла) образуют полимерные соединения соответственно координационному числу участвующего металла. Автор указывает в ряде случаев наименьшую степень полимеризации ( $x$ ) таких алкоксидов  $[M(\text{OR})_n]_x$ ; в зависимости от валентности металла  $x$  меняется от 2 до 8. Брэдли отмечает также, что в одной и той же группе периодической системы при одинаковых радикалах R степень полимеризации  $x$  возрастает с возрастанием размера атома металла.

Таким образом, большинство известных оловых и оксоловых соединений представляют собой макромолекулярные соединения. С точки зрения координационной теории к этому классу веществ можно отнести и гидратированные окислы металлов. Так, например, Грехем и Томас<sup>160</sup> полагают, что эти соединения представляют собой комплексы с нулевым зарядом. С этих позиций легко объяснить такие свойства гидратированных окислов, как уменьшение их реакционной способности в результате старения растворов во времени или при нагревании, а также их способность удерживать некоторые примеси анионов даже после длительного промывания. Надо, однако, заметить, что эта теория подверглась серьезной критике на основании рентгеноструктурных исследований.<sup>161</sup>

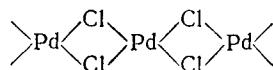
На протяжении этого раздела мы неоднократно упоминали термин «оловые и родственные им соединения». К этим «родственным соединениям» следует относить такие комплексные соединения, в которых атомы металлов связаны между собой посредством мостиковых атомов кислорода, серы, азота, галогенов или некоторых их простейших производных. Мы только что выше описали ряд оксоловых соединений, которые относятся к этой группе полимеров. К этой же группе веществ следует, по-видимому, отнести и меркаптиды Йенсена<sup>91</sup>, о которых было сказано ранее (см. стр. 1509). Остановимся еще на некоторых работах, посвященных соединениям, родственным по своей структуре оловым полимерам.

Вещества такого типа могут, например, образовываться в некоторых случаях при синтезе амидокомплексов. В общем случае комплексная соль состава  $[a_3MX_3]^0$  может претерпевать ряд превращений:



Большое исследование по выяснению условий такой реакции провел Шмиц-Дюмон<sup>162</sup> на примере  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  и некоторых других веществ. Автор получил ряд амидо-, оксиамидо- и аллоксоамидо-комплексов трехвалентных кобальта и хрома приведенной выше структуры ( $\text{X}=\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OR}$  или их сочетания;  $M=\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ). Полученные продукты представляли собой аморфные порошки, близкие по свойствам другим высокомолекулярным координационным соединениям.

Интересно также сообщение Шоу<sup>5</sup>. Автор указывает, что применение рентгенографических исследований к выяснению строения комплексных соединений позволило установить, что простая формула  $\text{AB}_n$  не пригодна для определения координационного числа центрального атома A, которое часто превышает  $n$ . Так, например, известно, что хлорное железо в твердом состоянии представляет собой полимер с координационным числом 4. Аналогичным образом построены молекулы хлористого палладия, образуя плоский полимер с мостиковыми атомами хлора:



Медьцезийхлорид  $\text{CuCsCl}_3$  содержит ион  $(\text{CuCl}_3)^{n-}$  с неограниченной длиной цепи. Шоу считает, что к соединениям такой же структуры относятся  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и ряд других.

\* \* \*

Выше был рассмотрен ряд хелатных полимеров с различными хелатными узлами. Главное внимание исследователей привлекли термические свойства полихелатов и именно в этом направлении проведена основная масса экспериментальных работ по химии хелатных полимеров.

К сожалению, в литературе приводится мало сведений об электрофизических свойствах полихелатов, редко можно встретить работы, в которых изучалось строение хелатных узлов полимеров, строение макромолекул в целом, их пространственное расположение.

Вместе с тем рассмотрение литературных данных позволяет сделать некоторые выводы о свойствах хелатных полимеров. Термостойкость полихелатов значительно зависит от того, находится ли ион металла в главной макромолекулярной цепи — тогда образуются относительно термостойкие материалы, — или в ее ответвлениях — в этом случае заметного увеличения термостабильности не наблюдается. Свойства полихелатов сильно меняются в зависимости от строения хелатного узла. Например, среди бис-диокса-полихелатов наиболее интересны полимеры бериллия, а среди бис-диаза-соединений — производные железа и меди. В ряде случаев из хелатных полимеров можно получать пленки и нити, а в некоторых случаях они совершенно непригодны для промышленной переработки.

Привлекают внимание работы, в которых описаны хелатные полимеры с интересными электрическими свойствами, свойствами полупроводников, катализаторов и т. д. Как правило, эти специфические характеристики присущи полихелатам с системой сопряженных связей, а также соединениям, так или иначе упорядоченным в виде плоскостной или пространственной сетки. Но работы в этом направлении носят еще в настоящий момент только эпизодический характер.

Химия хелатных полимеров — новый раздел химии полимеров. Трудно сейчас представить себе полностью механизм образования полихелатов. Не всегда ясны физико-химические свойства таких соединений; несомненно встречаются трудности с промышленным использованием полимеров. Тем не менее, особенности строения полихелатов дают возможность в дальнейшем синтезировать соединения с самым разнообразным комплексом свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Усп. хим. и технол. полим. Москва, 1960, Сб. 3, стр. 3.
2. J. C. Bailag, Angew. Chem., **73**, 683 (1961).
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, **29**, 277 (1960).
4. S. M. Atlas, H. F. Mark, Angew. Chem., **72**, 249 (1960).
5. R. A. Shaw, Хим. и технол. полим., **1960**, № 3, 28.
6. G. T. Morgan, H. K. Dreyer, J. Chem. Soc., **117**, 1956 (1920).
7. Nomenclature of inorganic chemistry, 1957. Definite rules for nomenclature of inorganic chemistry, London, 1959, стр. 64.
8. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Уч. зап. МГУ, 1950, вып. 132, 97.
9. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **2**, 1557 (1960).
10. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, К. И. Литвин, Ж. анал. химии, **11**, 55 (1956).
11. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, К. И. Литвин, Сб. науч. трудов Моск. горного ин-та, 1959, № 27, 97.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН, **138**, 1353 (1961).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Артемова, Т. М. Бабчинцев, С. А. Павлова, Высокомол. соед., **3**, 1116 (1961).
14. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе. Там же, **5**, 1658 (1963).
15. В. В. Родэ, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1961.
16. С. В. Танатор, Е. Г. Куроцкий, ЖРХО, **39**, 936 (1907).
17. J. Meuer, E. Mantell, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **123**, 43 (1922).
18. L. W. Bragg, G. Morgan, Proc. Roy. Soc., **104A**, 437 (1923).
19. C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
20. H. D. Hardt, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **286**, 254 (1956).
21. H. D. Hardt, Там же, **292**, 55 (1957).
22. H. D. Hardt, Там же, **292**, 294 (1957).
23. H. D. Hardt, Там же, **292**, 257 (1957).
24. F. T. Wall, S. J. Gill, J. Phys. Chem., **58**, 1128 (1954).
25. F. T. Wall, J. W. Dreyer, J. Polymer Sci., **7**, 83 (1951).
26. H. Morawetz, Там же, **17**, 442 (1955).
27. A. M. Kotliar, H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3692 (1955).

28. Н. Р. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., **59**, 34 (1955).  
 29. Н. Р. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, Там же, **59**, 366 (1955).  
 30. Н. Р. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, Там же, **59**, 990 (1955).  
 31. В. А. Каргин, С. Я. Мирлина, В. А. Кабанов, Г. А. Михеева, Высокомол. соед., **3**, 159 (1961).  
 32. Англ. пат. 776156 (1957). Цит. по<sup>4</sup>.  
 33. А. А. Берлин, Авт. свид. СССР, 73019 (1947); Усп. химии и технол. полим., **1957**, вып. 2, 48.  
 34. Н. Mogawetz, A. M. Kotliar, H. Magk, J. Phys. Chem., **58**, 619 (1954).  
 35. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., **2**, 689 (1960).  
 36. R. H. Bailes, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1886 (1947).  
 37. A. L. Underwood, W. F. Neuman, Anal. Chem., **21**, 1345 (1949).  
 38. T. V. Toribara, A. L. Underwood, Там же, **21**, 1352 (1949).  
 39. A. L. Underwood, T. V. Toribara, W. F. Neuman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5597 (1950).  
 40. G. Flumiani, V. Bajic, Monatsh., **72**, 369 (1939).  
 41. G. Flumiani, V. Bajic, Там же, **74**, 92 (1942).  
 42. J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker, Am. пат. 2659711 (1953); C. A., **48**, 11109 (1954).  
 43. Н. А. Глухов, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, 1959, Изд. АН СССР, 1959, № 6, стр. 29.  
 44. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. В. Митин, Высокомол. соед., **2**, 791 (1960).  
 45. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Там же, **1**, 1764 (1959).  
 46. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Там же, **2**, 493 (1960).  
 47. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Там же, **2**, 662 (1960).  
 48. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев, Там же, **3**, 1203 (1961).  
 49. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Там же, **3**, 1456 (1961).  
 50. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова, Там же, **3**, 1500 (1961).  
 51. В. В. Коршак, А. А. Сликин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинец, Там же, **3**, 1624 (1961).  
 52. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков, Там же, **3**, 1808 (1961).  
 53. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков, Там же, **4**, 20 (1962).  
 54. В. В. Коршак, С. В. Виноградов, В. С. Артемова, Там же, **4**, 492 (1962).  
 55. F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, J. Polymer Sci., **38**, 261 (1959).  
 56. C. N. Кеппену, Chem. Ind., **1960**, 880.  
 57. R. W. Kluiber, J. W. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5777 (1960).  
 58. V. Kugler, Chem. Techn., **10**, 555 (1958).  
 59. T. R. Patterson, F. J. Pavlic, A. A. Baldoni, R. L. Franc, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4213 (1959).  
 60. G. K. Hoeschle, J. B. Andelman, H. Р. Gregor, J. Phys. Chem., **62**, 1239 (1958).  
 61. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, W. O. Forshey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4669 (1955).  
 62. Англ. пат. 791325 (1958); C. A., **52**, 14193 (1958).  
 63. А. А. Берлин, Т. В. Кострома, Авт. свид. СССР 129018 (1959).  
 64. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин, ДАН, **134**, 1123 (1960).  
 65. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН, **128**, 312 (1959).  
 66. А. Epstein, B. C. Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324 (1960).  
 67. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **4**, 91 (1962).  
 68. И. М. Коган, Химия красителей, ГХИ, 1956.  
 69. М. Кубо, M. Kishita, Y. Kigoda, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, Секция I, стр. 85.  
 70. R. Pfeiffer, H. Pfitzner, J. prakt. Chem., **145**, 243 (1936).  
 71. J. Dubsky, A. Langer, F. Wagner, Mikrochem., **22**, 108 (1937).  
 72. L. Saccoppi, Gazz., **83**, 894 (1953).  
 73. C. S. Magwell, N. Tagko, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6000 (1957).  
 74. В. В. Родэ, Л. И. Некрасов, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **4**, 13 (1962).  
 75. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звоикова, Л. М. Баджадзе, ДАН, **140**, 1093 (1961).  
 76. C. S. Magwell, N. Tagko, J. Am. Chem. Soc., **80**, 832 (1958).

77. В. В. Зеленцев, Бай Вэнь-мин, И. А. Савич, В. И. Спицын, Высокомол. соед., **3**, 1535 (1961).
78. H. A. Goodwin, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2467 (1961).
79. C. S. Marvel, P. V. Bonsignore, Там же, **81**, 2668 (1959).
80. R. Hovey, J. J. O'Connel, A. E. Martell, Там же, **81**, 3189 (1959).
81. S. Kanda, J. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 192 (1958).
82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинец, Высокомол. соед., **2**, 498 (1960).
83. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Там же, **1**, 1643 (1959).
84. А. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Там же, **1**, 1647 (1959).
85. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2260.
86. J. T. Meupard, Am. пат., 2634253 (1953); С. А., **47**, 6699 (1953).
87. R. C. Schulz, Kunststoffe-Plastics, **6**, 32 (1959).
88. J. C. Bailar и другие, Polymerisation through coordination, WADC Technical Report 57-391, Wright Air Development Centre, Ohio, 1958.
89. W. C. Fernelius и другие, Там же, Technical Report 56-205.
90. P. Rāy, R. M. Rāy, J. Indian Chem. Soc., **3**, 118 (1926).
91. K. A. Jensen, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **252**, 227 (1944).
92. T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., **80**, 30 (1958).
93. J. Barceló, Spectrochim. Acta, **10**, 245 (1958).
94. J. Xavier, P. Rāy, J. Indian Chem. Soc., **35**, 432 (1958).
95. R. N. Hurd, G. DeLaMater, G. C. McElheny, I. V. Peiffer, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4454 (1960).
96. W. T. Amor, M. W. Kape, Am. пат. 2505085 (1950); С. А., **44**, 7091 (1950).
97. K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
98. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Г. В. Панова, Высокомол. соед., **4**, 566 (1962).
99. F. Eirich, G. Magk, Хим. и технол. полим., **1961**, № 3, 16.
100. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Высокомол. соед., **4**, 821 (1962).
101. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Там же, **4**, 1005 (1962).
102. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, В. В. Родэ, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, **2**, 507 (1961).
103. Швейц. пат. 263655 (1949); С. А., **44**, 9158 (1950).
104. Am. пат. 2492732 (1949); С. А., **44**, 7556 (1950).
105. C. S. Marvel, J. H. Rasswailier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
106. C. S. Marvel, M. M. Martin, Там же, **80**, 6600 (1958).
107. W. S. Drinkard, J. C. Bailar, Там же, **81**, 4795 (1959).
108. R. D. Joiner, M. E. Keppey, Там же, **82**, 5791 (1960).
109. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2261.
110. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Авт. свид. СССР, 126612 (1959).
111. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шурмовская, ДАН, **136**, 1127 (1961).
112. W. Lautsch, W. Broser, U. Doering, H. Zoschke, Naturwiss., **38**, 210 (1951).
113. W. Lautsch, W. Broser, W. Biedermann, U. Doering, H. Zoschke, Kolloid-Ztschr., **125**, 72 (1952).
114. W. Lautsch, W. Broser, W. Rothkegel, W. Biedermann, U. Doering, H. Zoschke, J. Polymer. Sci., **8**, 191 (1952).
115. R. Minne, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5625 (1960).
116. R. Minne, E. Rochow, Там же, **82**, 5628 (1960).
117. F. Lions, K. V. Martin, Там же, **79**, 2733 (1957).
118. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **5**, 1653 (1963).
119. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, ГХИ, Москва, 1960.
120. Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИЛ, Москва, 1952.
121. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. химии, **24**, 69 (1955).
122. Е. Б. Тростянская, А. Б. Пашков, Хим. наука и пром., **2**, 593 (1957).
123. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. химии, **27**, 1084 (1958).
124. P. Doty, G. Eirich, Ann. Rev. Phys. Chem., **3**, 81 (1952).
125. B. Waeser, E. Hamburg, Kolloid-Ztschr., **131**, 41 (1953).
126. L. Wolf, R. Hering, Chem. Techn., **10**, 661 (1958).
127. А. С. Смирнов, М. М. Блужвойн, ДАН, **70**, 449 (1950).
128. Chem. Research, London, 1956, стр. 43.

129. A. S. Despić, Dj. Kasanović, Makromolec. Chem., **29**, 151 (1959).
130. Chem. Research, London, 1954, стр. 42.
131. R. Stemberg, J. Seidl, J. Rahm, J. Polymer. Sci., **31**, 15 (1958).
132. R. Bohm, Чехосл. пат. 87192 (1957); РЖХим., 1961, 5П1191.
133. V. Sýkora, Чехосл. пат. 87845 (1945); РЖХим., **1961**, 5П1190.
134. E. Jenkel, H. Lellin, Kolloid-Ztschr., **107**, 159 (1956).
135. H. Lellin, Angew. Chem., **66**, 649 (1954).
136. H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel, E. J. Becker, Ind. Eng. Chem., **44**, 2834 (1952).
137. E. Bayeg, Angew. Chem., **69**, 107 (1957).
138. E. Bayeg, Ber., **90**, 2325 (1957).
139. E. Bayeg, Angew. Chem., **69**, 240 (1957).
140. E. Bayeg, Ber., **90**, 2785 (1957).
141. E. Bayeg, Хим. и технол. полим., **1961**, № 1, 108.
142. S. Nonogaki, S. Makishima, Y. Yoneda, J. Phys. Chem., **62**, 601 (1958).
143. S. Nonogaki, Hitachi hyoron, **41**, 82 (1959); РЖХим., **1961**, 6П185.
144. J. G. Gentele, J. prakt. Chem., [1], **69**, 137 (1856).
145. S. M. Jörgensen, Там же, [1], **31**, 49 (1889).
146. P. Pfeiffer, Ztschr. anorg. Chem., **29**, 107 (1901).
147. P. Pfeiffer, Там же, **56**, 261 (1907).
148. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1930, S. N. 58, Kobalt, Teil B., 333—374.
149. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, London, 1935—1947, vol. XIV, стр. 672—688.
150. P. Pfeiffer, Ber., **40**, 4036 (1907).
151. R. Kullgren, Ztschr. phys. Chem., **85**, 466 (1913).
152. V. Cüpř, Collection Czechoslovak. Chem. Commun., **1**, 467 (1929).
153. J. Bjerrum, Ztschr. phys. Chem., **59**, 336 (1907).
154. J. Bjerrum, Там же, **73**, 724 (1920).
155. J. Bjerrum, Там же, **110**, 656 (1924).
156. H. Riess, W. Barth, Collegium, **778**, 62 (1935).
157. N. Jander, S. Jahr, Kolloid Beihefte, **43**, 305 (1936).
158. D. C. Bradley, Nature, **182**, 1211 (1958).
159. W. Wardlow, J. Chem. Soc., **1955**, 3569.
160. R. Graham, A. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **69**, 816 (1947).
161. D. Weiser, R. Milligan, Chem. Rew., **25**, 1 (1939).
162. O. Schmitz-Dumont, Chem. Techn., **10**, 528 (1958).

Химический факультет  
МГУ им. М. В. Ломоносова