

УДК 541.49+541.64; 541.128; 542.952.

© 1991 г.

## УСПЕХИ ХИМИИ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ

*Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д.*

Настоящий обзор посвящен химии металлохелатных мономеров. В зависимости от природы связи металла с хелатирующим фрагментом все металлохелатные мономеры разбиты на три основных типа: молекулярные металлохелаты, внутрикомплексные соединения и макроциклические комплексы. Проведена систематизация данных по методам получения подобных соединений. Особое внимание уделено специфике гомо- и сополимеризации металлохелатных мономеров. Рассмотрены основные области применения металлохелатных мономеров и полимеров на их основе.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1532
II. Синтез . . . . .	1533
III. Гомополимеризация . . . . .	1537
IV. Сополимеризация . . . . .	1539
V. Применение . . . . .	1545
VI. Заключение . . . . .	1549

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к проблемам химии макромолекулярных металлохелатов (ММХ) [1–8]. Характерными признаками ММХ является наличие полимерной цепи и металлохелатных циклов. Интерес, проявляемый к подобным соединениям, обусловлен, прежде всего, их широким использованием в качестве катализаторов химических реакций [1–5, 9–12], антифрикционных материалов [13–15], биологически активных веществ [16, 17], электропроводящих покрытий [18–22] и т. д. К настоящему времени синтезировано большое число ММХ (известны ММХ практически со всеми металлами периодической системы), определены количественные характеристики процессов хелатообразования с участием полимерных лигандов и выявлены основные структурные особенности их строения.

Однако конструирование подобных систем является, как правило, многостадийным и включает целый ряд последовательных превращений: синтез полимерного носителя, его функционализацию, создание хелатирующих фрагментов, синтез и хелатирование соединения металла, отделение химически несвязанных компонентов. Кроме того, процессы хелатообразования в металлополимерных системах носят значительно более сложный характер по сравнению с низкомолекулярными аналогами, поскольку оба реагента могут подвергаться разнообразным превращениям. Наиболее существенными превращениями, которым подвергается соединение переходного металла в процессе хелатообразования, являются реакции окисления-восстановления, диссоциации димерных комплексов, кластерообразования и др. Важную роль играют также деструкция полимера, его конформационные превращения, изменение природы функциональных групп и т. д. Следует отметить, что на свойства ММХ значительное влияние оказывает композиционная неоднородность ММХ, различный характер рас-

пределения ионов металлов на полимерном носителе, разнообразные валентные состояния и способы координации переходных металлов.

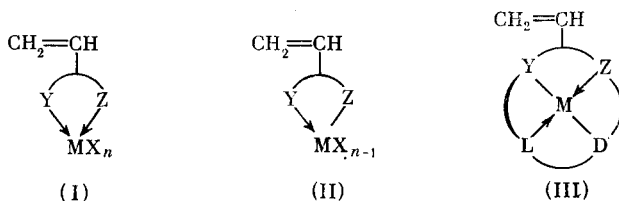
В связи с этим в последние два десятилетия много внимания было уделено разработке новых методов синтеза ММХ, среди которых наиболее перспективным является метод полимеризации и сополимеризации металлохелатных мономеров (МХМ), содержащих металлохелатный цикл и кратную связь. Он позволяет получать ММХ в одну стадию. В таких ММХ каждый хелатирующий фрагмент содержит ион металла и в большинстве случаев характеризуется определенной пространственной конфигурацией металлохелатного цикла.

Хелатирование является эффективным приемом стабилизации металлосодержащих мономеров (МСМ). Так, аллилтитантрихлорид относится к числу крайне неустойчивых соединений, в то время как его комплекс с 2,2'-дипиридилем (Dipy) разлагается только при 180°С [23]. Непредельные кобальторганические соединения являются стабильными только в том случае, если они содержат объемные хелатирующие лиганды, в частности, диметилглиоксим (DN<sub>2</sub>) [24, 25]. Кроме того, МХМ представляют и самостоятельный интерес, связанный, с одной стороны, с влиянием двойной связи на стереохимию хелатного узла и электронные свойства металла, а с другой стороны, с влиянием металла на реакционную способность кратной связи.

В настоящем обзоре обобщены данные по синтезу, полимеризации, сополимеризации и прививочной полимеризации МХМ, а также намечены пути наиболее рационального развития этого направления.

## II. СИНТЕЗ

К металлохелатным мономерам относятся комплексные соединения, содержащие металлохелатный цикл и кратную связь, способную к раскрытию. Согласно типу связи иона металла с хелатирующим фрагментом МХМ могут быть классифицированы на следующие три типа: молекулярные металлохелаты (I), внутрикомплексные соединения (II) и макроциклические комплексы (III)



где М — металл;  $n$  — валентность металла; X — лиганд металла; Y, Z, L, D — соответствующие функциональные группы.

Металлохелатные мономеры типа (I) характеризуются только координационными связями иона металла с донорными атомами хелатирующего фрагмента. Такие МХМ образуются с участием фрагментов, имеющих заведомо металлоциклообразующее расположение донорных мест, или конформационно нежестких групп с двумя или более донорными атомами. Во втором типе МХМ по крайней мере один фрагмент образует с ионом металла как координационную, так и ковалентную связи. Причем такие соединения могут быть нейтральными, катионными или анионными, а также содержать помимо хелатирующих моnofункциональные лиганды. В МХМ типа (III) ион металла связан с помощью макроциклической группировки. Внутри этих трех типов МХМ можно провести дальнейшее разбиение хелатов на группы в зависимости от природы донорных атомов (O,O-; N,N-; N,O-; P,P-хелаты и т. д.).

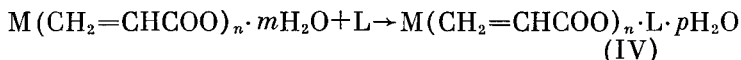
В современной синтетической химии МХМ широко используются общие методики и принципы синтеза комплексных соединений [26, 27]. Вместе с тем в последние годы был разработан целый ряд узко специальных методов получения подобных соединений.

## 1. Молекулярные металлохелаты

Наиболее традиционный путь синтеза МХМ типа (I) основан на реакции соединений металлов ( $MX_n$ ) с хелатирующими мономерами. Этот метод был применен, в частности, для получения комплекса хлорида меди(II) с виниловым эфиром моноэтаноламина [28], комплексов Ru(II), Co(II) и Fe(II) с 4-винил-, 6-винил- или 4'-винилтерпиридинами [29], комплексов Ru(II), Zn(II), Ir(III) с 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридилом [30–33], комплекса Ru(II) с 6-винил-2,2'-дипиридилом [33], комплексов Ni(II), Co(II), Cd(II), Bi(III), Hg(II), Pd(II) с 1-аллил-3-(2'-пиридил)-2-тиомочевинной [34], комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) и Zn(II) с 1-винил-2-гидроксиметилимидазолом и 1-винил-2-винилоксиметилимидазолом [35, 36] и т. д.

Широкое распространение получил также метод, основанный на взаимодействии монофункциональных мономеров с металлохелатами. Таким образом, например, были получены хелатные мономеры Ru(II) и Os(II), включающие в качестве хелатирующих лиганды типа Dipy или Phen (1,10-фенантролин), а в качестве монофункциональных 4-винилпиридин(4-ВП), бис-(4-пиридил)этилен, *транс*-4-стильбазол, N-(4-пиридил)-акриламид и т. д. [18–20, 37, 38].

С целью получения молекулярных металлохелатов может быть использована реакция металлосодержащих мономеров с хелатирующими агентами. Примером подобной реакции является взаимодействие Dipy и Phen с акрилатами переходных металлов, приводящее к МХМ типа (IV) [13, 39, 40]:



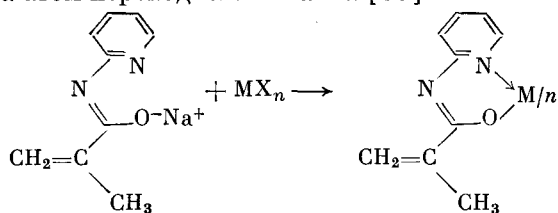
где  $M = Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(III)$ ;  $L$  — Dipy или Phen;  $n = 2, 3$ ;  $m, p = 0 \div 2$ .

## 2. Внутрикешесные соединения

К настоящему времени разработаны разнообразные методы синтеза МХМ типа (II), характерными из которых являются следующие:

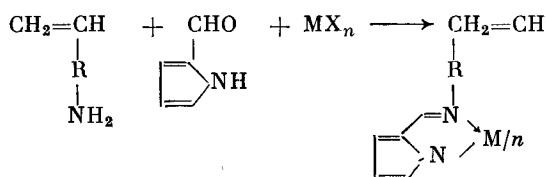
1. Непосредственное взаимодействие  $MX_n$  с мономерами, содержащими хелатирующие фрагменты. Так, например, этот метод был использован для получения комплексов Cu(II) с N-винилсалицилальдимидами [41], комплексов переходных [42–44] и редкоземельных металлов [45] с винил-β-дикетонами, хелатов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II) с 3-аллил-1-[2-меркапто-4-оксо-3(4H)-хиназолинил]-2-тиопсевдомочевинной [46] или 1-изоникотиноил-4-аллил-3-тиосемикарбазидом [47], палладиевого мономера на основе N-аллилсалицилальдимида [48], комплексов Cu(II), Ni(II) и Cd(II) с 3-винилбенз[*f*]индазол-5-гидрокси-4,9-дионом [49] и т. д.

2. Обмен щелочного или щелочноземельного атома металла в хелатном мономере на атом переходного металла [50]:



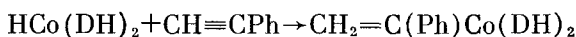
где  $M = Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(III)$ ;  $n = 2, 3$ .

3. Методы «сборки» MXM, например, по следующей схеме [51, 52]:



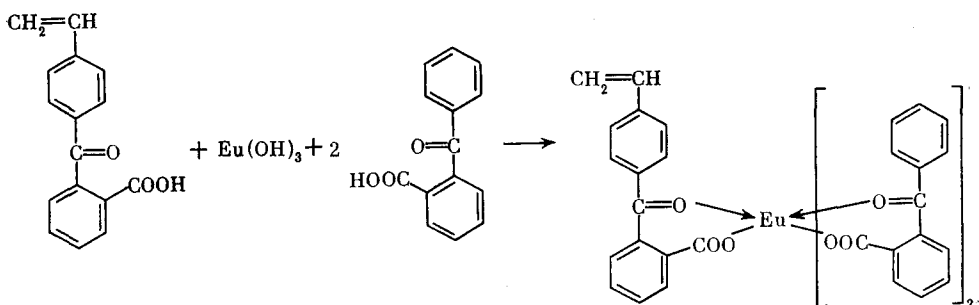
где R = —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— или —CH<sub>2</sub>—; M = Cu(II), Co(III); n = 2, 3.

4. Присоединение ацетиленовых мономеров к металлохелатам, в частности фенилацетилена к диметилглиоксиматным комплексам кобальта [24, 25]:

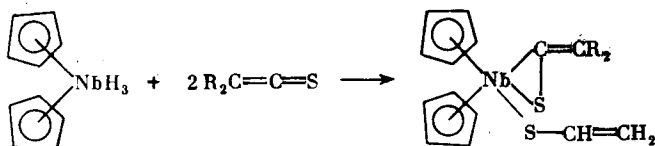


5. Ковалентное связывание металлохелатов с мономерами. Примером может служить реакция хелатов кобальта с *n*-хлорметилстиролом, приводящая к кобальтовым хелатным мономерам с кобальт-углеродной связью [4].

6. Реакция нейтрализации. Так, хелатный мономер Eu(III) был синтезирован в результате нейтрализации Eu(OH)<sub>3</sub> смесью 4-винилбензоил-2'-бензойной и 2-бензоилбензойной кислот, взятых в молярном отношении 1:2 [53]:



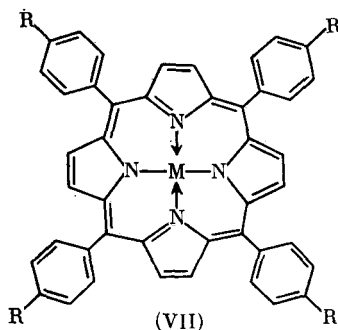
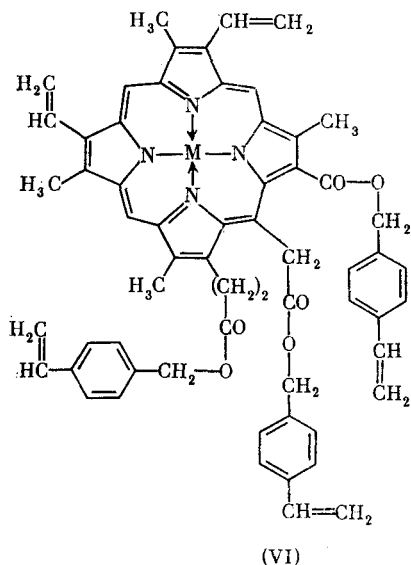
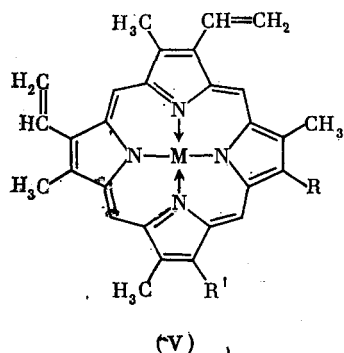
7. Взаимодействие гидридов металлов с тиокетенами [54, 55]:



### 3. Макроциклические комплексы

Для получения MXM макроциклического типа был использован целый ряд синтетических приемов. Один из них заключается в непосредственном взаимодействии MX<sub>n</sub> с макроциклами, содержащими ненасыщенные связи, например при взаимодействии ацетата никеля с винилпорфирином [56]. Аналогичным образом были получены и другие металлопорфириновые комплексы, в частности Co(II), Fe(III), Fe(II), Mg(II), Zn(II), Cu(II) и т. д., содержащие одну или две боковые винильные группы [57–59]. Их типичные представители показаны на схеме 1.

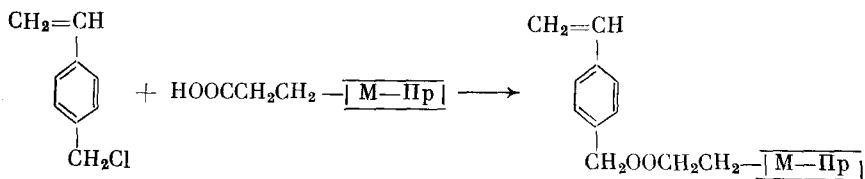
Схема 4



где (V) — металлокомплексы протопорфирина-IX [ $R=R'=(CH_2)_2COOH$ ], диметилового эфира протопорфирина-IX [ $R=R'=(CH_2)_2COOCH_3$ ], винилбензинового эфира протопорфирина-IX [ $R=R'=(CH_2)_2COOCH_2C_6H_4CH=CH_2$ ], N-(*n*-винилбензил)-N'-(имидазолилпропил)дипропиламинопротопорфирина-IX [ $R=(CH_2)_2CONHCH_2C_6H_4CH=CH_2$ ,  $R'=(CH_2)_2CONH(CH_2)_3-N$ ], димера протопорфирина-IX [ $R=(CH_2)_2CONHCH_2-$ ,  $R'=(CH_2)_2COOCH_2C_6H_4CH=CH_2$ ]; (VI) — металлокомплексы хлорофилла; (VII) — металлокомплексы тетра(*n*-стирил)порфирина ( $R=CH_2=CH-$ ) или акриламидотетрафенилпорфирина ( $R=NHCOCH=CH_2$ ).

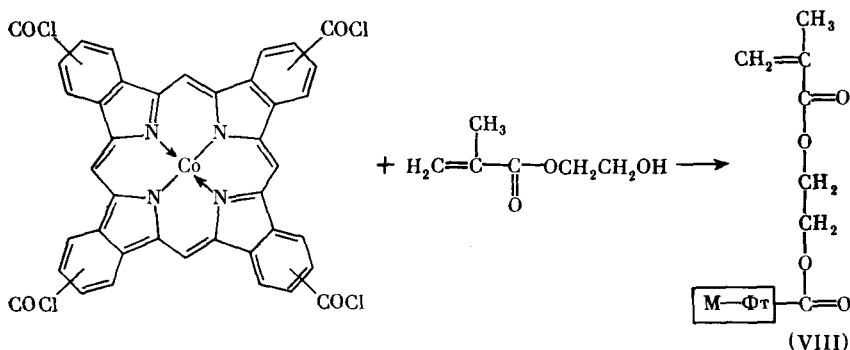
Другой метод основан на хорошо известной способности плоских комплексов порфиринов и фталоцианатов металлов к дополнительной координации (экстраординации) из-за электронной ненасыщенности атома металла; при этом дополнительные лиганды занимают 5-е и 6-е координационные места во внутренней координационной сфере переходного металла [60]. Такими лигандами могут быть винилпиридины, винилимидазолы и т. д.

Однако наиболее широко распространен метод синтеза металлопорфириновых мономеров, включающий взаимодействие реакционноспособных периферийных групп порфиринов переходных металлов (например, металлокомплексов хлорофилла, хлорофилла и др.) с мономерами [58, 59, 61]:



где символ  $\boxed{\text{M}-\text{Пр}}$  обозначает металлопорфирин. Наиболее часто в качестве периферийных групп используют карбоксильные, сульфо- и аминогруппы. Аналогичные МХМ могут быть синтезированы по реакции акрилоилхлорида с тетра-*n*-аминофенилпорфиринат-ацетатом марганца(II) [61].

Рассмотренные подходы использованы и для синтеза металлофталоцианиновых мономеров. Так, недавно, описан синтез фталоцианата кобальта(VIII) [62].



Здесь символ  $\boxed{\text{M}-\text{Фт}}$  обозначает фталоцианат металла. Для этой цели может быть применена и реакция акрилоил- или метакрилоилхлоридов с тетра-*n*-карбоксифенилфталоцианатами металлов [63].

Таким образом, анализ имеющихся данных показывает, что техника синтеза МХМ достаточно хорошо развита и продолжает совершенствоваться. К настоящему времени не представляет значительных синтетических трудностей синтез МХМ практически любых металлов периодической системы в различных валентных состояниях. В то же время, как и в случае МСМ других типов [64], вопросы гомо- и сополимеризации МХМ остаются значительно менее изученными.

### III. ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Работы по изучению кинетики гомополимеризации МХМ и свойств образующихся ММХ стали проводиться лишь в последние годы. Так, впервые радикальная полимеризация диметилового эфира гемина была осуществлена в 1977 г. [65]. Показана [18] возможность полимеризации 4-ВП, комплексносвязанного с Ru(II) (комплексов *цис*-[Ru(Dipy)<sub>2</sub>(4-ВП)X]<sup>n+</sup>, где *n*=1, X=Cl; *n*=2, X=CO или 4-ВП), однако свойства получаемых полимеров не описаны.

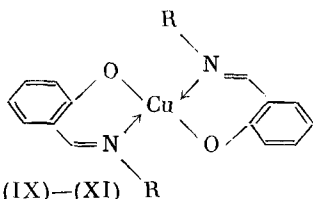
Радикальной полимеризацией соответствующих мономеров получены поли(*n*-акрилоилоксифенилтрифенилпорфиринаты эрбия(III) и ванадила(II)), причем данные элементного анализа показывают 100%-ное замещение координационных мест ионом металла [66]. В то же время обычным путем (полимеризацией соответствующего хелатирующего мономера с последующим связыванием ионов металла полученным макролигандом) достигается только 50%-ное поглощение металла. Интересно отметить,

Скорость полимеризации MXM типа (IX)–(XI) и соответствующих салицилальдиминов

L	CuL <sub>2</sub>	W <sub>общ</sub> · 10 <sup>3</sup> , моль · л/с		W <sub>уд</sub> · 10 <sup>3</sup> , л <sup>2</sup> /с	
		L	CuL <sub>2</sub>	L	CuL <sub>2</sub>
Salim'	(IX)	2,59	0,23	5,28	2,10
Salim''	(X)	9,26	1,95	18,89	17,73
Salim'''	(XI)	0,34	0,0079	0,69	0,0718

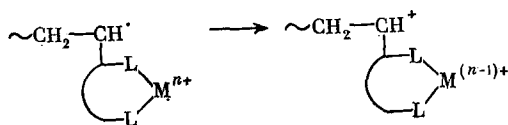
что в отличие от исходного хелатного мономера ванадила со слабым обменным взаимодействием антиферромагнитного типа (величина  $\theta$  в уравнении Кюри – Вейсса составляет  $-25$  K), полученный на его основе полимер показывает сильное антиферромагнитное взаимодействие ( $\theta = -170$  K). Это свидетельствует о том, что полимерные цепи играют важную роль в осуществлении магнитного взаимодействия.

Салицилальдиминовые (Salim) хелаты меди (II) CuL<sub>2</sub>



(IX): R = 4-CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- (L = Salim'), (X): R = 4-CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, (L = Salim''), (XI): R = CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(L = Salim''')

были заподимеризованы в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) при соотношении АИБН:MXM=0,12:1 [41]. Скорость полимеризации MXM оказалась намного ниже скорости полимеризации соответствующих салицилальдиминов (табл. 1). В то же время в ряде других работ вообще исключается возможность гомополимеризации MXM меди (II). Например, оказались безуспешными попытки заподимеризовать метакрилоилацетонат меди (II) в присутствии самых различных инициаторов [42]. Низкая эффективность их гомополимеризации может быть следствием внутримолекулярного обрыва цепи:

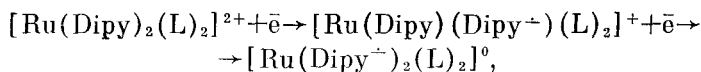


Следует отметить, что радикальной гомополимеризации не подвергаются и аллильные производные β-дикетонатов металлов [44].

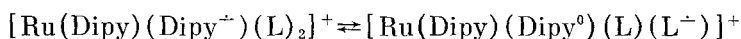
Более детально был изучен механизм электрохимической восстановительной полимеризации перхлоратных и гексафторфосфатных смешанно-лигандных хелатных мономеров рутения (II), осмия (II) и железа (II) [19, 20, 38, 67–69]. Такие комплексы содержали хелатирующий фрагмент типа Dipy, Phen или трипиридил (Тру) и монофункциональный мономер типа 4-ВП, транс-4-стильбазола и т. д. Полимеризацию осуществляют путем многократного циклического изменения потенциала электрода (платинового, стеклоуглеродного и др.) вблизи значения, соответствующего восстановлению лиганда, при этом поверхность электрода покрыва-

ется ровной пленкой полимера. Аналогичным образом полимеризуют МХМ, в которых винильная группа связана с хелатирующим фрагментом (например, комплексы Zn(II), Ru(II), Ir(III) с 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридом) [31]. В этом случае эффективность пленкообразования (число молей полученного полимера на 1 моль исходного МХМ) значительно повышается.

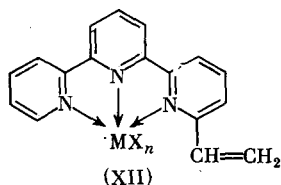
Механизм электрохимической полимеризации включает образование анион-радикала, например, по следующей реакции:



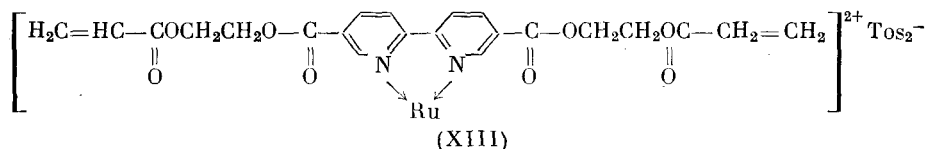
где L — монофункциональный мономер, а инициирование полимеризации осуществляется путем одноэлектронного восстановления, основанного на внутримолекулярном окислительно-восстановительном равновесии, включающем термодинамически менее предпочтительный изомер, в котором электрон локализован на L:



На примере комплексов кобальта, железа и рутения с различными винильными производными Тру изучена зависимость скорости полимеризации от числа винильных групп в МХМ и их положения относительно координированных атомов азота [29]. В частности, установлено, что увеличение числа винильных групп в комплексе приводит к значительному повышению скорости полимеризации, как это отмечалось и в ряде других работ [64]. Кроме того, введение винильной группы в  $\alpha$ -положение пиридинового кольца по отношению к координированному атому азота (комплекс (XII)) препятствует процессу полимеризации МХМ.



Аналогичные металлополимерные покрытия можно получить и другим способом: нанесением раствора МХМ на поверхность электрода с последующей термической их полимеризацией. Эффективность такого подхода показана на примере полимеризации толуолсульфонатной (Tos) соли 5,5'-бис-[(3-акрилоил-1-пропокси) карбонил]-2,2'-дипиридил рутения (II) (XIII) [70–73].



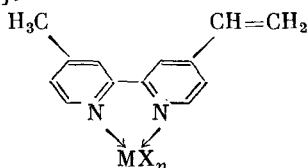
Толщина покрытия регулируется условиями полимеризации.

#### IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Совместная полимеризация МХМ с традиционными мономерами является более распространенным явлением, чем их гомополимеризация. Так, сополимеры, содержащие в своем составе комплексносвязанные соединения редкоземельных металлов (Eu(III) и Tb(III)), были получены со-



полимеризацией MXM типа (XIV)–(XIX) с метилметакрилатом (ММА) в блоке или метаноле [45].

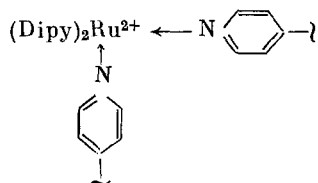


M = Tb(III), X = Dipy(XIV), Phen(XV), Tpy(XVI);

M = Eu(III), X = Dipy(XVII), 1-фурил-4-трифторацетилацетон (XVIII), дибензоил-метан (XIX)

Оказалось, что природа лиганда X оказывает значительное влияние на интенсивность флуоресценции полученных сополимеров. В частности, для комплексов тербия интенсивность флуоресценции убывала в ряду: (XVI) > (XIV) > (XV), а для комплексов европия — в ряду: (XIX) > (XVIII) > (XVII). Кроме того, интенсивность флуоресценции сополимеров оказалась значительно выше, чем смеси исходных мономеров, что свидетельствует о тушении флуоресценции двойной связью, присутствующей в MXM.

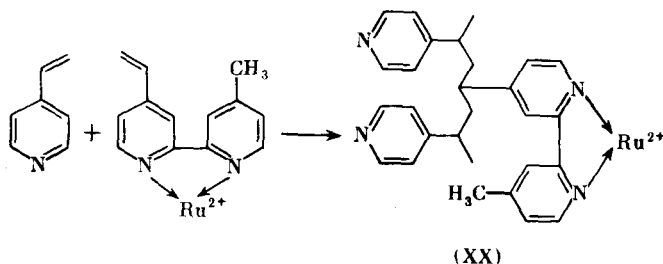
Осуществлена также радикальная сополимеризация комплексов рутения *cis*-[Ru(Dipy)<sub>2</sub>(4-ВП)Cl]ClO<sub>4</sub> и *cis*-[Ru(Dipy)<sub>2</sub>(4-ВП)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> со стиролом (Ст), ММА и 4-ВП [18]. Причем сополимеры на основе комплексов Ru(II), содержащих одну молекулу 4-ВП, растворимы в дихлорметане и метаноле, в то время как продукт сополимеризации [Ru(Dipy)<sub>2</sub>(4-ВП)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (сомономер 4-ВП, исходное соотношение [4-ВП]/[MXM] = 20) был нерастворим в органических растворителях ввиду сшивания полимерных цепей через атомы металла [18]:

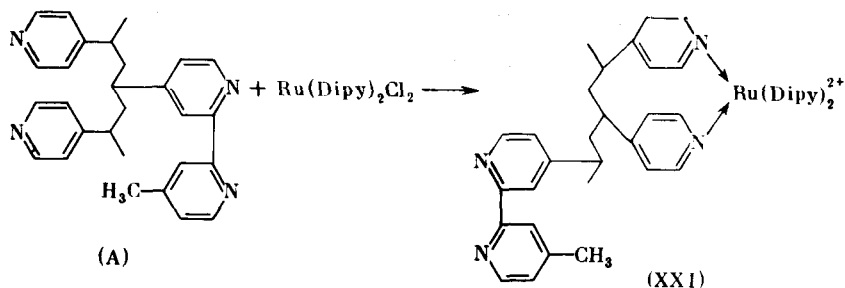


Показано, что влияние MX<sub>n</sub> значительно ослабевает при увеличении соотношения [4-ВП]/[MXM] до 200, при котором уже образуется растворимый продукт.

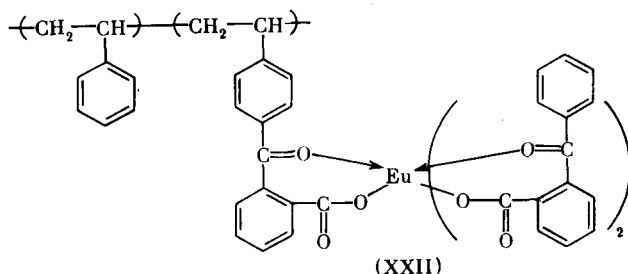
Интересно отметить, что метод сополимеризации MXM позволяет получать ММХ, отличные по строению от тех соединений, которые образуются при взаимодействии MX<sub>n</sub> с готовыми хелатирующими макролигандами-аналогами. Например, сополимеризация 4-ВП с комплексом рутения на основе 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридила приводит к полимеру (XX) (схема 2) [31], а при взаимодействии хелатирующего макролиганда (А) с Ru(Dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — к полимеру (XXI).

Схема 2





К сожалению, в большинстве работ по сополимеризации МХМ не рассматриваются кинетические аспекты сополимеризации. Также без детализации механизма описана сополимеризация такого МХМ, как европей (2-(4'-винилбензоил)бензоат)-ди(2-бензоилбензоата) со стиролом с образованием продукта (XXII).



Характерно, что этот ММХ обладал высокой интенсивностью флуоресценции, пропорциональной содержанию металла, в отличие от комплексов, полученных взаимодействием  $\text{EuCl}_3$  с макролигандами, содержащими 2-карбоксивензильные (XXIII) или 2-карбоксинафтоильные (XXIV) группы (рис. 1) [53]. Аналогичным образом был сополимеризован с ММА комплекс  $\text{Eu}(\text{III})$  с 1-(*n*-винилфенил)-3-фенил-1,3-пропандионом [45].

Радикальная сополимеризация комплекса  $\text{Co}(\text{II})$  с  $N,N'$ -бис-[4'-(*n*-винилбензилокси)салициальдегид]-1,2-диаминоциклогексаном со стиролом (Ст) и дивинилбензолом (ДВБ) приводила к продукту тройной сополимеризации, в котором на одно звено МХМ приходилось 20 звеньев Ст и ДВБ [74].

В отличие от приведенных выше работ, носящих качественный характер, работа [51], посвященная сополимеризации Ст, ММА, акрилонитрила (АН) или акриловой кислоты (мономер  $M_1$ ) с металлохелатными моно-

Таблица 2

Сополимеризационная активность металлохелатных мономеров (XXVI) и (XXV) и соответствующих им свободных лигандов

$M_1$	$M_2$	Константа сополимеризации	
		$r_1$	$r_2$
АН	ПИП	2,30	0,40
АН	(XXVI)	0,86	8,60
Ст	ПИС	0,50	1,80
Ст	(XXV)	0,45	6,90

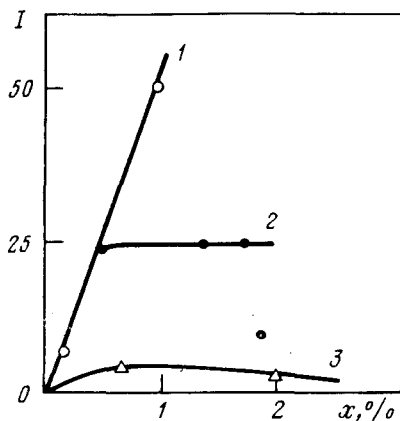
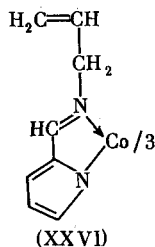
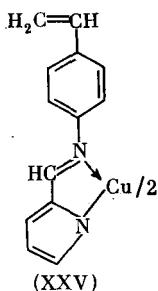


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции ( $I$ ) от содержания Eu ( $x$ ) в комплексах (XXII) (кривая 1), (XXIII) (2) и (XXIV) (3).

мерами (мономер  $M_2$ ), представляющими собой комплекс Cu(II) с пирролилметилениминостиролом (ПИС) типа (XXV) или комплекс Co(III) с пирролилметилениминопроценом (ПИП) типа (XXVI), проведена уже на уровне изучения механизма процесса.



Как видно из рис. 2, мольная доля мономера  $M_2$  в образующихся сополимерах выше для МХМ, чем для его «безметалльного» аналога. Реакционная способность сомономера возрастает при введении в него металла (табл. 2), что является сравнительно редким случаем в полимеризации и сополимеризации МСМ [64]. Более того, сополимеризация МХМ протекает с участием только одной или двух кратных связей из трех, содержащихся в хелате кобальта(III) типа (XXVI), а третья кратная связь

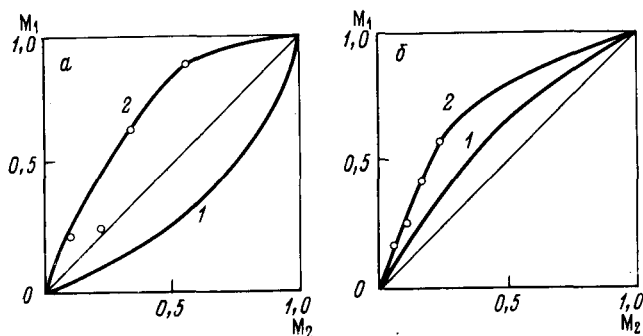
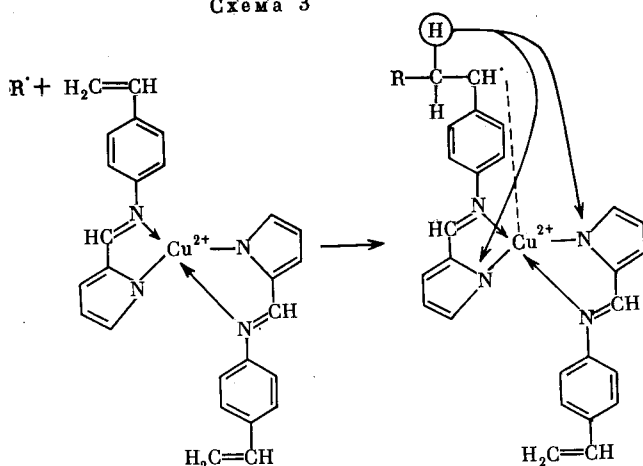


Рис. 2. Диаграмма составов при сополимеризации МХМ (2) и их «безметалльных» аналогов (1) с АН (а) и Ст (б). а — сополимеризация комплекса (XXVI), б — комплекса (XXV).

присутствует в сополимере. В случае медного хелата в процессе участвуют обе винильные группы. Однако иницирование полимеризации этого МХМ протекает сложным путем (схема 3). Сначала первичный радикал атакует винильную группу мономера, а затем свободный электрон переносится с этой группы к центральному иону металла. Этот процесс облегчается наличием цепи сопряжения (длинная копланарная  $\pi$ -электронная система), и рост цепи не начинается до тех пор, пока не произойдет полное восстановление  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$ . Одновременно происходит  $\beta$ -элиминирование протона из винильной группы, атакующей первичным радикалом, и его присоединение к пиррольному атому азота.

Схема 3



Менее изученными являются вопросы сополимеризации макроциклических МХМ. Сомономеры, применяемые для этих целей, классифицируются по значению параметра  $Q$  (резонансная стабилизация мономера в ходе сополимеризации). Мономеры с высоким значением  $Q$  (Ст, ММА,  $\pi$ -сопряженные мономеры) сополимеризуются с геминем и его диметилловым эфиром, причем в ходе сополимеризации  $\text{Fe(III)}$  восстанавливается до  $\text{Fe(II)}$  [75, 76]. Содержание гемина в сополимере со Ст в основном согласуется с составом смеси мономеров (табл. 3). С увеличением отношения  $[\text{МХМ}]/[\text{Ст}]$  уменьшаются выход, молекулярная масса и вязкость полимера, что связано с влиянием металлопорфирина на передачу цепи (коэффициент передачи цепи  $C_s=2, 3$ ).

В то же время сополимеризация с участием несопряженных мономеров (с низким значением  $Q$ ) не протекает вследствие присоединения радикала к гемину с образованием стабильных аддуктов. Так, безуспешными оказались попытки сополимеризовать гемин с винилпирролидоном (ВПр) и и винилимидазолом (ВИА) [75]. Интересно, что несопряженные мономеры могут быть сополимеризованы с геминем в присутствии третьего сопряженного сомономера, например, с образованием тройного сополимера гемин-ВИА-Ст [65, 75, 76]. Описана сополимеризация гемина с ВПр под действием  $\gamma$ -облучения  $^{60}\text{Co}$  или с 2-гидроксиэтилметакрилатом в буферном растворе ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaHCO}_3$ , pH 10) [77]. Металлохелатный мономер, полученный взаимодействием тетра- $n$ -аминофенилпорфирина-ацетата марганца с акрилоилхлоридом, легко сополимеризуется с ММА или 4-ВПр с образованием растворимых ММХ [61]. Тетра- $(n$ -винил)бензиловые эфиры двудерного комплекса  $\text{Mg(II)}$  с хлорофиллом сополимеризуются по катионному механизму (эфират  $\text{BF}_3$ ) с  $\alpha$ -метилстиролом [78]. В результате сополимеризации винилпорфириновых мономеров  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ ,

Таблица 3

**Радикальная полимеризация стирола с гемин [76] и его диметилловым эфиром [75]**

Тип порфирина	Количество порфирина, мол. %		Выход полимера, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^3$ , л/г
	в смеси мономеров	в полимере			
— Диметилловый эфир гемина *	0	0		12,3	
	0,025	0,1		8,3	
Гемин **	0,05	0,12		5,9	
	0,125	0,31		3,0	
	0,49	0,53	75,6		9,96
	1,95	1,94	60,7		8,66
	3,44	3,31	41,7		7,65

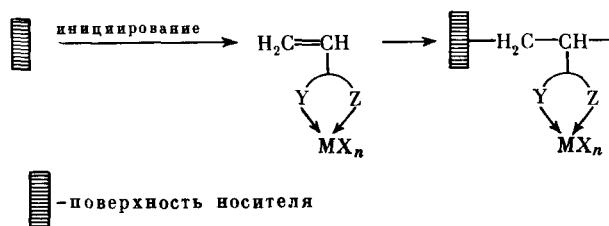
\* Сополимеризация в пиридине с АИБН при 358 К.

\*\* Сополимеризация в массе с АИБН при 333 К.

имеющих одну или две боковые винильные группы, с акриламидом или N,N'-метилден-бис-акриламидом происходит формирование трехмерной структуры с одновременной иммобилизацией металломономера в объеме полимерного геля [57]. Параметры такой сетчатой структуры легко регулируются соотношением сомономеров.

Примером сополимеризации металлофталацианиновых мономеров может служить сополимеризация мономера типа (VIII) с 9-винилкарбазолом [62].

Особым видом сополимеризации МХМ является их прививочная полимеризация, когда иницирующие частицы закреплены на подложке полимерного или другого материала.



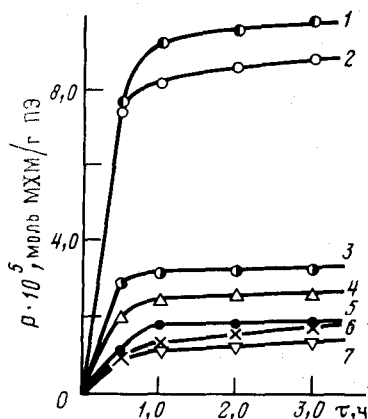
К сожалению, данные по прививочной полимеризации МХМ крайне ограничены, и большинство из них получено в последние годы [13, 40, 79—85]. Тем не менее можно отметить, что отличительной особенностью прививки этих МХМ является практически полное отсутствие гомополимера, а кинетические зависимости полимеризации подобны тем, которые установлены для МСМ других типов [64, 86, 87]. В частности, для всех исследованных хелатов наблюдается одинаковый характер кинетических зависимостей процесса (рис. 3): в течение первых 0,5 ч скорость максимальна, а затем она быстро снижается. Кроме того, на процесс прививки существенное влияние оказывает природа переходного металла. Наличие в ИК-спектрах привитых металлосодержащих полимеров полосы поглощения  $\text{C}=\text{C}$ -связи при  $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о некотором количестве незаполимеризованных винильных групп. Другими словами, процесс прививочной полимеризации МХМ протекает с участием только части винильных групп, присутствующих в МХМ. Близость спектральных и магнитных свойств мономеров и полимеров на их основе (табл. 4) показывает, что в процессе прививки валентное состояние и пространственное окружение

Данные ИК- и электронной спектроскопии и магнетохимии МХМ типа (IV) и их привитых полимеров

Комплекс	М	L	ИК-спектр (основные частоты), см <sup>-1</sup>			Dq, см <sup>-1</sup>	B', см <sup>-1</sup>	$\beta$	$\mu_{\text{эф.}}$ М.Б.
			$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{гетероцикл})$	$\nu(\text{COO}-)$				
Мономер	Ni	Dipy	1635	1605	1565	1134	773	0,743	3,16
Полимер	Ni	Dipy	1639	1606	1560	1028	837	0,804	2,96
Мономер	Co	Dipy	1637	1610	1560	1152	834	0,859	4,53
Полимер	Co	Dipy	1638	1608	1560	1018	883	0,909	4,75
Мономер	Ni	Phen	1637	1600	1565	1166	830	0,797	3,17
Полимер	Ni	Phen	1640	1600	1560	990	857	0,823	2,95
Мономер	Co	Phen	1635	1605	1565	1163	849	0,874	4,75
Полимер	Co	Phen	1639	1608	1565	1016	884	0,911	4,87

иона металла не изменяются. В то же время наблюдается уменьшение величины параметра расщепления ( $Dq$ ) и увеличение параметра Рака межэлектронного отталкивания ( $B'$ ) при переходе от МХМ к их полимерам. Учитывая [88], что  $Dq \sim 1/d^5$ , можно полагать, что уменьшение параметра расщепления свидетельствует об увеличении расстояния металл—

Рис. 3. Кинетические кривые выхода привитых полимеров МХМ на основе метакрилоилацетофенона: Co(II) (1), Ni(II) (2), Pd(II) (3), Mn(II) (4), Cu(II) (5), Fe(III) (6) и Cr(III) (7) (этилацетат, [МХМ] = 0,04 моль/л, 70° С, D = 200 кДж/кг).



лиганд ( $d$ ) в указанном ряду. Кроме того, в этом ряду увеличивается нефелоксетический параметр  $\beta$ , что указывает на уменьшение степени ковалентности связи металл—лиганд.

## V. ПРИМЕНЕНИЕ

Металлохелатные мономеры и полимеры на их основе находят самое разнообразное применение, что во многом стимулирует развитие исследований в этой области химии.

### 1. Улучшение эксплуатационных и физико-механических свойств полимеров

Как правило, полимеры на основе МХМ являются стабильными до 473—523 К. Введение даже маленького количества этих мономеров в сополимеры с традиционными мономерами приводит к получению спитых полимеров с повышенной термопластичностью и устойчивостью к органическим растворителям. В частности, бис-(амино-этиленамидо-малеинат-тетрагидрат)цинка, полученный на основе малеината цинка и этилендиамина,

был использован для сшивки полиэтилена с целью повышения его стойкости к термостарению и растрескиванию [89, 90].

Продукты восстановительной электрохимической полимеризации винилпроизводных Fe(II), Ru(II) и Os(II), содержащих Diру-группы, обладают фотопроводимостью ( $\lambda_{\max}=420-520$  нм) [91]. Следует отметить, что ионы металлов в ММХ, как правило, обладают теми же фотофизическими свойствами, что и в соответствующих МХМ. Так, мономерные комплексы Eu(III) и Tb(III) с 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридилем, так же как и их сополимеры с ММА, переходят в возбужденное состояние при  $\lambda_{\max}=335$  и  $\lambda_{\max}=500-600$  нм соответственно, что является характерным для этих ионов [45]. Интересно, что полимерные продукты проявляют более высокую флуоресценцию по сравнению с МХМ. Возможно, что эти вещества могут быть использованы в лазерных устройствах.

Макромолекулярные металлохелаты на основе  $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2(4\text{-ВП})_2]^{2+}$  и  $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2(4\text{-ВП})\text{Cl}]^+$  способны к люминесценции в метаноле или разбавленных кислотах при комнатной температуре [18]. Так, в метаноле поглощение ионов металлов в поли- $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2(4\text{-ВП})\text{Cl}]_n^+$  при 455 нм приводит к широкой эмиссии с максимумом при 615 нм.

Электроактивные полимерные покрытия получены путем восстановительной электрохимической полимеризации МХМ, представляющих собой винилпиридиновые производные комплексов Fe(II), Ru(II) и Os(II) с хелатирующими агентами [19]. Они являются уникальными в том плане, что редокс-центры в них локализованы в каждом мономерном звене.

Представляет также интерес использование привитых металлохелатных полимеров в качестве противоизносных и противозадирных присадок к пластичным смазкам [15, 40]. В частности, введение комплекса акрилата меди с Diру типа (IV), привитого на поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ), в смазку ЦИАТИМ-201 приводит к улучшению ее триботехнических показателей (индекса задира, нагрузки заедания и нагрузки сваривания) (рис. 4). Причем этот ММХ обладает более эффективным действием, чем привитый акрилат меди [92], что связано, очевидно, с участием хелатирующего лиганда (Dipy) в переносе меди с одной трущейся поверхности на другую. После испытаний на поверхности фрикционного контакта можно наблюдать образование тончайшей пленки металлической меди (сервовитной пленки), которая свидетельствует о реализации в этих системах режима «безызносности» [93, 94].

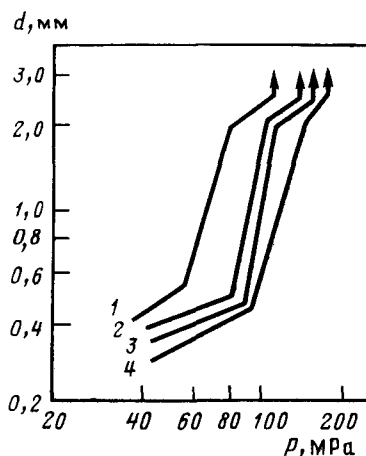
## 2. Каталитическая активность

Макромолекулярные металлохелаты на основе хелатных мономеров относятся к иммобилизованным катализаторам [9, 10], которые сочетают высокую активность и селективность гомогенных систем с технологичностью гетерогенных. Следует отметить, что хелатирование является одним из наиболее простых путей преодоления основного недостатка иммобилизованных катализаторов — относительно низкой устойчивости металл-полимерной связи во время катализируемой реакции [12]. Кроме того, получение таких ММХ является одностадийным, что имеет немаловажное значение в плане практического применения подобных каталитических систем. И, наконец, существенным преимуществом таких катализаторов является возможность более простой идентификации структуры металлокомплекса (валентного и электронного состояния металла, его лигандного окружения, геометрической структуры металлохелатного фрагмента и т. д.), а также контролируемого распределения металлокомплексов вдоль полимерной цепи. Это связано с легкостью выделения промежуточного продукта на любом этапе катализируемой реакции.

Примеры использования ММХ на основе МХМ довольно многочисленны, поэтому укажем наиболее типичные случаи. Так, растворимые метал-

лопорфириновые полимеры, полученные сополимеризацией ММА или 4-ВП с макроциклическим МХМ, представляющим собой продукт взаимодействия акрилоилхлорида и тетра-*n*-аминофенилпорфиринат-ацетата марганца, оказались способными катализировать окисление олефинов молекулярным кислородом [61]. Соплимер акриламида и N,N'-метилена-бис-акриламида с винилпорфириновым комплексом Ni(II) (в сочетании с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) использован для создания эффективных редокс-систем для иницирования полимеризации акриламида в водной среде [57]. Эффективные катализаторы димеризации этилена получены путем радикальной полимеризации комплексов акрилата никеля(II) с Dipu и Phen типа (IV) [95].

Рис. 4. Зависимость среднего диаметра пятна износа ( $d$ ) четырехшариковой машины от приложенной осевой нагрузки ( $P$ ) для смазки ЦИАТИМ-201. 1 — без добавки ПТФЭ, 2 — с добавкой ПТФЭ, 3 — с добавкой ПТФЭ и привитого акрилата меди, 4 — с добавкой ПТФЭ и привитого комплекса акрилата меди с Dipu.

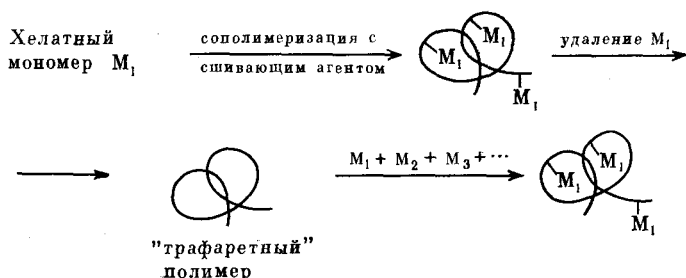


Как и следовало ожидать, еще более активные катализаторы получаются путем прививочной полимеризации МХМ, поскольку в этом случае каталитически активные центры локализованы на поверхности носителя. Так, например, высокую активность в гидрировании изомеров хлорнитробензола показал привитый хелат палладия(II) с дикетоновым лигандом [82]. Причем такой катализатор не теряет своей активности в течение 15 циклов.

### 3. Темплатный эффект в макромолекулярных металлохелатах

В применении к металлополимерным системам темплатный эффект заключается в «узнавании» и связывании тех ионов металлов, которые были использованы как темплаты или «шаблоны» в синтезе металлополимерных комплексов [94, 96–99]. В обычных хелатных полимерах селективность связывания ионов определенных металлов является крайне недостаточной и, как правило, определяется константами образования соответствующих комплексов и реакционными условиями, такими как рН среды, природа растворителя, температура и т. д. [7, 8]. В то же время при получении ММХ путем сополимеризации МХМ со сшивающими агентами наблюдается явление «настройки». В этом случае после удаления ионов металла происходит существенный рост сорбционной способности, скорости сорбции и селективности «настроенных» полимеров. Механизм этого явления представлен на схеме 4. Длина связи и угол между центральным ионом металла и координированным лигандом строго определяются их природой. Когда хелатный узел ММХ каким-то образом фиксируется и затем ион металла удаляется геометрически, т. е.





с сохранением сформированной стереоструктуры, остающийся полимерный лиганд может иметь «карманы», специально подогнанные под те самые ионы металлов (шаблоны), которые были удалены из полимерной матрицы.

Так, если сополимер 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридила, Ст и ДВБ из растворов солей  $Ni(II)$  и  $Cu(II)$  одинаковых концентраций в большей степени связывает  $Cu(II)$  (вследствие большей константы связывания этого комплекса), то этот же сополимер, сформированный в присутствии  $Ni(II)$ , проявляет темплатный эффект по отношению к  $Ni$  (рис. 5) [100].

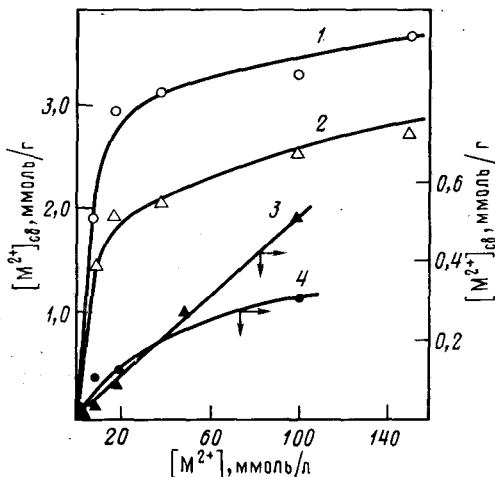


Рис. 5. Связывание меди (кривые 1, 3) и никеля (кривые 2, 3) сополимером 4-винил-4'-метил-2,2'-дипиридила, стирола и дивинилбензола (1, 4) и этим же сополимером, настроенным на никель (2, 3).

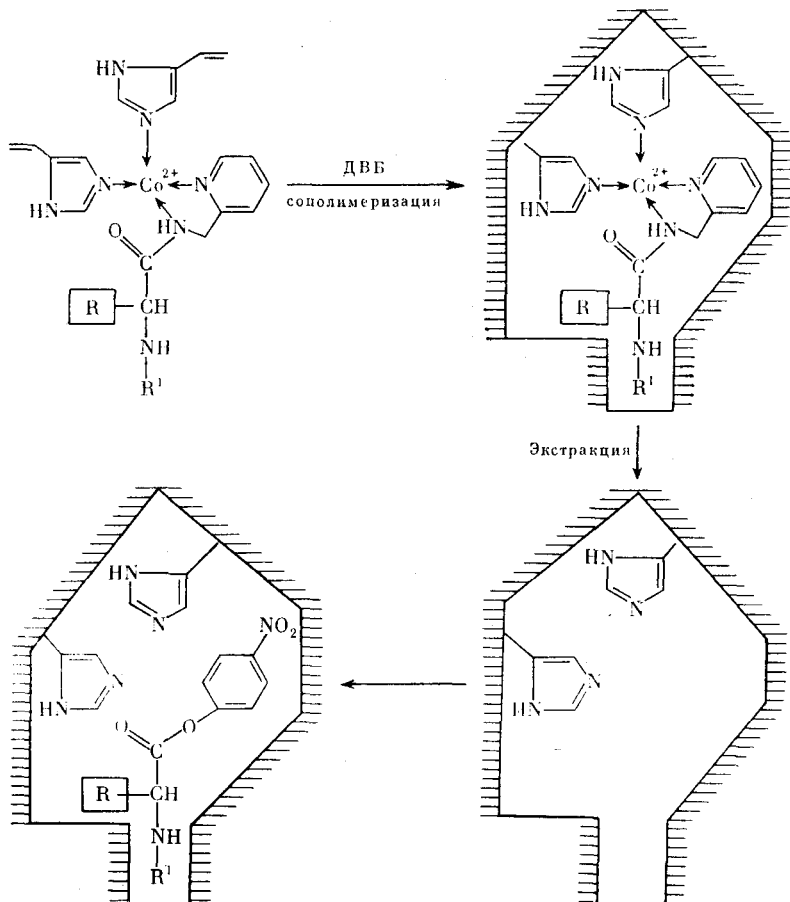
Полимерные хелаты, полученные сополимеризацией дитиофосфатных комплексов, например бис-[ди(4-винилфенил)дитиофосфинато]никеля(II) или кобальта(II), хрома(III) со Ст и этиленгликольметакрилатом после удаления из них металла обладали селективностью к собственному иону. Фактор обогащения (отношение количества металла, связанного «настроенным» и «ненастроенным» полимерами) для  $Ni(II)$  составил 1,4, а для  $Co(II)$  — 2,4 [101].

Следует отметить, что с помощью ММХ могут быть осуществлены темплатные синтезы, например, можно разделять рацемат *D*- и *L*-фенилаланина [74]. В данном случае разделение проводят следующим образом: сначала синтезируют хелатный мономер кобальта(II) с основанием Шиффа, затем в него вводят *D*-фенилаланин, сополимеризуют со Ст и ДВБ, а после этого выделяют *D*-фенилаланин с помощью  $HCl$ . Полученный по-

лимер, «настроенный» на *D*-изомер, проявляет темплатный эффект по отношению к *D*-изомеру рацемической смеси (с оптической чистотой  $74 \pm 1\%$ ).

Синтезированы [102] новые типы «настроенных» полимеров — моделей активной части гистидина. Комплексы  $\text{Co(II)}$  с 4(5)-винилимидазолом и лейцин-2-пиколинимидом или с лейцином сополимеризуют с ДВБ в смеси вода : спирт : бутанол. Частицы полимера (200–500 нм) экстрагируют метанолом в течение 12 ч, а затем «шаблонные» молекулы удаляют с помощью Diyu. Образовавшийся «настроенный» полимер используют в качестве катализатора реакции гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров до аминокислот (схема 5). Скорость гидролиза в присутствии полимеров, «настроенных» на соответствующие производные метионов или лейцинов, значительно выше, чем в присутствии «ненастроенных». Это объясняется созданием в «настроенных» полимерах определенных полостей с имидазольными группами, причем эффект сохраняется и при многократном использовании «настроенных» полимеров, что указывает на каталитический характер такого действия.

Схема 5



## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ имеющихся данных по синтезу, полимеризации и сополимеризации МХМ указывает на значительный прогресс в решении многих проблем химии МХМ и на интенсивность исследований, проводи-

мых в этой области. Среди важнейших вопросов, решение которых дало бы возможность выявить общие принципы химии МХМ, отметим следующие:

- 1) разработка новых методов получения МХМ;
- 2) установление путей активации кратных связей МХМ, детальный анализ влияния природы металла на отдельные стадии полимеризации, нахождение новых способов инициирования процессов полимеризации;
- 3) исследование реакционной способности кратных связей МХМ в других реакциях (гидрирование, изомеризация, окисление, озонолиз, гидроформилирование и т. д.);
- 4) изучение особенностей сополимеризации МХМ друг с другом и с традиционными мономерами;
- 5) определение структуры металлополимерных цепей, исследование изменений, претерпеваемых ионом металла в процессе полимеризации, а также изучение кооперативных эффектов в ММХ и их топохимии;
- 6) изучение стереорегулирования и надмолекулярной организации ММХ;
- 7) нахождение новых областей применения МХМ и полимеров на их основе, включая вопросы их промышленного использования.

Окончательное решение этих проблем потребует совместных усилий специалистов в области химии полимеров, координационных соединений, органического синтеза, катализа и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. // Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 147.
2. Potogailo A. D., Uflyand I. E. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 97. P. 61.
3. Wohrle D. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 50. P. 45.
4. Tsuchida E., Nishide H. // Adv. Polym. Sci. 1977. V. 24. P. 1.
5. Kaneko M., Tsuchida E. // J. Macromol. Sci.: Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 397.
6. Kaneko M., Yamada A. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 55. P. 1.
7. Sahni S. K., Reedijk J. // Coord. Chem. Rev. 1984. V. 59. P. 1.
8. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
9. Хартали Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 360 с.
10. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
11. Chauvin Y., Commenge D., Dawans F. // Progr. Polym. Sci. 1977. P. 95.
12. Potogailo A. D., Uflyand I. E. // J. Mol. Catal. 1989. V. 55. P. 429.
13. Uflyand I. E., Kokoreva I. V., Kuzharov A. S., Sheinker V. N. // Advances in Surface Engineering — Processes, Fundamentals and Applications in Corrosion and Wear/Ed. Strafford K. N. et al. Sussex (Great Britain): Ellis Horwood Ltd., 1990. P. 326.
14. Uflyand I. E., Kuzharov A. S., Gorbunova M. O. et al. // React. Polym. 1990. V. 13. P. 145.
15. Уфлянд И. Е., Кужаров А. С. // Безызносность: Межвуз. науч. сборник/Под ред. А. С. Кужарова. Ростов н/Д: Ин-т с.-х. машиностроения, 1990. С. 132.
16. Carraher C. E. Jr., Ademie Y. C., Giron D. J. et al. // Metal-containing Polymer Systems/Ed. J. E. Sheats. et al. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 197.
17. Howell B. A., Waller E. W. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 460.
18. Clear J. M., Kelly J. H., O'Connell C. M. // J. Chem. Res. Pt M. 1981. N 30/34. P. 3039.
19. Calvert I. M., Schmehl R. H., Schma Sullivan B. P. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2151.
20. Abruna H. D., Denisevich P., Umana M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1.
21. Denisevich P., Abruna H. D., Leidner C. R. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2153.
22. Ikeda T., Schmehl R., Denisevich P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2683.
23. Thiele K. H., Jacob K. // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1968. B. 356. S. 195.
24. Schrauzer G. N., Windgassen R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 1999.
25. Naumberg M., Duong N. V. K., Graudemer A. // J. Organometal. Chem. 1970. V. 25. P. 231.
26. Скорик Н. А., Кумок В. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1975. 208 с.
27. Якимов М. А. Основы неорганического синтеза. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та. 1978. 136 с.

28. Кудайбергенев С. Е., Шайхутдинов Е. М., Жаймина Г. М. и др. // Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 1329.
29. Potts K. T., Usifer D. A., Guadalupe A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3961.
30. Ghosh P. K., Spiro T. G. // Ibid. 1980. V. 102. P. 5543.
31. Ennis P. A., Kelly J. M., O'Connell C. M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 2485.
32. Meyer T. J., Sullivan B. P., Caspor J. V. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 4145.
33. Sumi K., Furue M., Nozakura S.-I. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 3059.
34. Dutta A. A., Mandal P. K. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2347.
35. Байкалова Л. В., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. и др. // Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 1038.
36. Домнина Е. С., Тетерин Ю. А., Байкалова Л. В. и др. // Там же. 1986. Т. 12. С. 175.
37. Zarnegar P. P., Whitten D. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3776.
38. Powers M. J., Galahan R. W., Salmon D. J. et al. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 894.
39. Уфлянд И. Е., Кокорева И. В., Стариков А. Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2468.
40. Уфлянд И. Е., Кузаров А. С., Кокорева И. В. и др. // Тез. докл. Первого Сев.-Кавказ. регион. совещ. по хим. реактивам. Махачкала, 1988. С. 202.
41. Загний В. В., Сыромятников В. Г., Силыеский П. Г. // Вестн. Киевск. ун-та. Химия. 1987. Т. 28. С. 37.
42. Teyssie P., Smets G. // Makromol. Chem. 1958. B. 26. S. 245.
43. Yeh H. C., Eichinger B. E., Andersen N. H. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2575.
44. Voloshanovskii I. S., Movchan T. I., Pakarina L. Yu. // Non-traditional Methods of polymer synthesis: Intern. school-seminar for young scientists. Alma-Ata. 1990. P. 164.
45. Okamoto Y., Wang S. S., Zhu K. J. et al. // Metal-containing Polymer Systems/Ed. J. E. Sheats et al. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 425.
46. Verma J. K. // Curr. Sci. (India). 1987. V. 56. P. 1168.
47. Khanna D., Banerjee V., Agarwal B. V. et al. // Indian J. Chem. 1982. V. A21. P. 621.
48. Bindlish J. M., Bhatia S. C., Gantam P. // Ibid. 1978. V. A16. P. 279.
49. Manecke G., Graudenz E. // Makromol. Chem. 1973. B. 170. S. 51.
50. Уфлянд И. Е., Ильченко И. А., Стариков А. Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2474.
51. Tomono T., Honda K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 1243.
52. Tsuchida E., Tomono T., Honda K. et al. // Nippon Kagaku Kaishi.—J. Chem. Soc. Japan. Chem. an Ind. Chem. 1973. P. 1184.
53. Ueba Y., Zhu K. J., Banks E. et al. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1271.
54. Seitz K., Behrens U. // J. Organometal. Chem. 1985. V. 288. P. 47; 1985. V. 294. P. C9.
55. Conan F., Sala-Pala J., Guerchais J. E. et al. // Organometallics. 1990. V. 9. P. 59.
56. Callot H. J. // Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 899.
57. Потапов Г. П., Алиева М. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. С. 1122.
58. Schutten J. H., Piet P., German A. L. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. S. 2341.
59. Katogawa H. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1972. V. 10. P. 711.
60. Порфирины: структура, свойства, синтез/Под ред. Н. С. Ениколопова. М.: Наука, 1985. 333 с.
61. Соловьева А. Б., Самохвалова А. И., Лебедева Т. С. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 1383.
62. Itoh H., Kondo S., Masuda E. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 585.
63. Shigehara K., Hara M., Liu Y. et al. // Tokyo seminar on macromolecule-metal complexes: Preprints. Tokyo, 1987. P. 18.
64. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
65. Fuhrhop J.-H., Besecke S., Vogt W. et al. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. S. 1621.
66. Kamachi M., Cheng X. S., Nozakura S. // Tokyo seminar on macromolecule — metal complexes. Preprints. Tokyo, 1987. P. 41.
67. Ellis C. D., Margerum L. D., Murray R. W. et al. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1283.
68. Clear J. M., Kelly J. M., Vos J. G. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 613.
69. Kelly J. M., Long C., O'Connell C. M. et al. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2818.
70. Elliott C. M., Redepenning J. G., Balk E. M. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 213. P. 203; J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8302.
71. Elliott C. M., Redepenning J. G. // J. Electroanal. 1984. V. 181. P. 137; 1986. V. 197. P. 219.
72. Elliott C. M., Hershenhart E. J., Finke R. G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5558.

73. Elliott C. M., Schmittle S. J. // Tokyo seminar on macromolecule-metal complexes. Preprints. Tokyo, 1987. P. 22.
74. Fujii Y., Kikuchi K., Matsutani K. et al. // Chem. Lett. 1984. P. 1487.
75. Nishide H., Shinohara K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 1109.
76. Kokufuta E., Watanabe H., Nakamura I. // Polym. Bull. 1981. V. 4. P. 603.
77. Nishide H., Kato M., Tsuchida E. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 579.
78. Kamogawa H. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 2317.
79. Uflyand I. E., Pomogailo A. D., Sheinker V. N. // Proc. XXV Intern. Conf. on Coord. Chem. Nanjing, China, 1987. P. 497.
80. Uflyand I. E., Kokoreva I. V., Starikov A. G. et al. // React. Polym. 1989. V. 11. P. 221.
81. Uflyand I. E., Pomogailo A. D. // Non-traditional Methods of polymer synthesis: Intern. school-seminar for young scientist. Alma-Ata, 1990. P. 160.
82. Uflyand I. E., Ilchenko I. A., Sheinker V. N. et al. // React. Polym. 1991. V. 14. P. 41.
83. Уфлянд И. Е., Кокорева И. В., Савостьянов В. С. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 236.
84. Уфлянд И. Е., Ильченко И. А., Шейнкер В. Н. и др. // Тез. докл. II региональной конф. «Химики Северного Кавказа – народному хозяйству». Грозный, 1989. С. 247.
85. Уфлянд И. Е., Ильченко И. А., Кокорева И. В. и др. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Минск, 1990. Ч. I. С. 204.
86. Pomogailo A. D. // React. Polym. 1988. V. 9. P. 109.
87. Savostyanov V. S., Pomogailo A. D., Kritskaya D. A., Ponomarev A. N. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. A. 1989. V. 27. P. 1935.
88. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 400 с.
89. Рустамова Ж. О., Гусейнов М. Г., Ибрагимов Г. А. и др. // Пластмассы. 1983. № 8. С. 52.
90. А. с. 711062 СССР // Б. И. 1980. № 3. С. 110.
91. Margerum L. D., Meyer T. J., Murray R. W. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 194. P. 279.
92. Uflyand I. E., Kuzharov A. S., Pomogailo A. D. // Proc. XXV Intern. Conf. on Coord. Chem. Nanjing, China, 1987. P. 793.
93. Гаркунов Д. Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 1985. 424 с.
94. Кужаров А. С., Онищук Н. Ю. Свойства и применение металлоплакирующих смазок. М.: ЦНИИнефтехим, 1985. 59 с.
95. А. с. 1512650 СССР // Б. И. 1989. № 37. С. 96.
96. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 589.
97. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1393.
98. Nishide H., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. S. 2295.
99. Nishide H., Deguchi J., Tsuchida E. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 177. V. 15. P. 3023.
100. Gupta S. N., Neckers D. C. // Ibid. 1982. V. 20. P. 1609.
101. Braun U., Kuchen W. // Chem-Zrg. 1984. V. 107. S. 255.
102. Leonhardt A., Mosbach K. // React. Polym. 1987. V. 6. P. 285.

Ростовский государственный  
педагогический институт

Отделение Института химической  
физики АН СССР, Черноголовка