

УДК 541.64:678.86

**КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С НЕКОТОРЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

*С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. А. Платэ,  
В. А. Карагин*

В последнее время в литературе отмечается большой интерес к макромолекулярным комплексным соединениям; например, вопросу зависимости между строением и физико-химическими свойствами таких соединений посвящены обзоры [1], серия работ [2] и т. п.

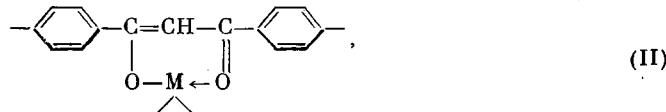
Это становится понятным, если рассматривать макромолекулярные комплексы в качестве катализаторов различных процессов, в том числе в качестве возможных моделей веществ, участвующих в некоторых биохимических процессах, например накопления ионов металлов (Cu, Fe), блокирования функциональных групп субстратов (Mn), окисления — восстановления (Cu, Fe, Co) и др. [3].

Могут быть получены два принципиально отличных класса макромолекулярных комплексов: поликоординацией многовалентных ионов с полидентатными низкомолекулярными лигандами получаются макромолекулы, основная цепь которых содержит металл  $\text{---}(M)\text{---}(M)\text{---}$  и распадается при его удалении. Координацией таких же ионов с предварительно синтезированными макромолекулярными лигандами получаются макромолекулы, содержащие металл в боковых ответвлениях  $\overset{(M)}{\text{---}} \underset{(M)}{\text{---}}$  в этом случае металл легко удаляется или заменяется другими без разрушения основной цепи макромолекулы. Настоящее сообщение посвящено получению и исследованию макромолекулярных комплексных соединений последнего типа.

Для этой цели могут быть использованы макромолекулярные комплексы\* на основе впервые полученных нами поли- $\beta$ -кетоэфиров [5]:



и поли- $\beta$ -дикетонов, имеющих  $\beta$ -дикетонную группировку в основной цепи [6]:

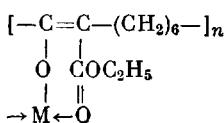


\* Комплексы далее называются макромолекулярными хелатами, согласно определению, данному в [4].

а также в боковой цепи [7]:



**Синтез и исследование структуры комплексов переходных металлов с макромолекулярными лигандами\***. Синтез макромолекулярных хелатов мы осуществляли взаимодействием солей переходных металлов с лигандами I, II и III; в настоящем сообщении будут рассмотрены только хелаты типа I, где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $x = 6$  и  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ , макромолекулярный лиганд которых получен сложноэфирной поликонденсацией диэтилазелайната по [5], обозначаемые нами далее индексом ПКА-М:



Макромолекулярные хелаты типа ПКА-М были получены нами при взаимодействии диоксановых или диметилформамидных растворов продукта сложноэфирной конденсации диэтилового эфира азелайновой кислоты (ПКА) с водными или водноорганическими растворами солей указанных металлов. Для сравнения свойств макромолекулярных хелатов ПКА-М с их низкомолекулярными аналогами нами были получены по литературным данным [8, 9] ацетилацетонаты тех же металлов (Ацац-М)\*\*. Свойства макромолекулярных (ПКА-М) и низкомолекулярных (Ацац-М) хелатов представлены в таблице.

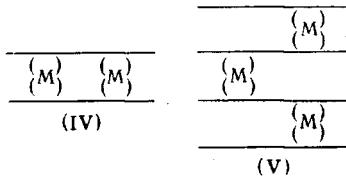
Регенерация металла под действием минеральных кислот из ПКА-М протекает количественно, и макромолекулярный лиганд можно повторно использовать для хелатообразования. Хотя было обнаружено, что макромолекулярные лиганды в отдельных случаях могут связывать не теоретическое, а меньшее количество металла (возможно, вследствие стерических препятствий, создаваемых макромолекулой), все же емкость ПКА сравнительно высока и составляет до  $2 \cdot 10^{-3}$  г-ион/г хелата. Факт количественной регенерации металла из ПКА-М позволил определять содержание перечисленных выше металлов в макромолекулярных хелатах с помощью спектрофотометрии в растворах [12]. Это особенно важно для образцов ПКА-Со и ПКА-Мп, поскольку метод определения содержания металла по остатку после сжигания образца не дает удовлетворительных результатов, по-видимому, вследствие образования окислов металлов различной степени окисления. Данные о содержании металла в макромолекулярных и низкомолекулярных хелатах (методами спектрофотометрии и сжиганием соответственно) представлены в таблице.

Рентгенография макромолекулярных хелатов типа ПКА-М, выполненная на УРС-50 и УРС-50И, обнаружила, что макромолекулярные хелаты, полученные из кристаллического ПКА, являются аморфными, хотя ПКА-Ни и ПКА-Си и обладают некоторыми элементами упорядоченности. Причины такой аморфности макромолекулярных хелатов, низкомолекулярные аналоги которых являются, как известно, веществами высококри-

\* Эта часть работы доложена на II Всесоюзном совещании по комплексным соединениям Со, Ni, Mn, Тезисы докладов, Тбилиси, 1966, стр. 31.

\*\* Более близкой моделью для макромолекулярных хелатов серии ПКА-М явились бы М-производные ацетоуксусного эфира, описанные, однако, в литературе неполно; с другой стороны, использование ацетилацетонатов в качестве модельных хелатов с правомерно, поскольку обе группы ( $\text{CH}_3$  и  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) являются электронодонорами с близкими значениями  $\sigma$ -констант в уравнении Хамметта [10].

сталлическими [4], можно отнести за счет следующих соображений. Комплексообразование двумя бидентатными группами ПКА может иметь место не только и не столько межмолекулярно между двумя цепями ПКА по типу IV, но и с участием трех, четырех и более цепей полимерного лиганда по типу V:



Даже при более регулярном комплексообразовании по типу (IV) образующаяся макромолекула в целом, по-видимому, так жестка, что кристал-

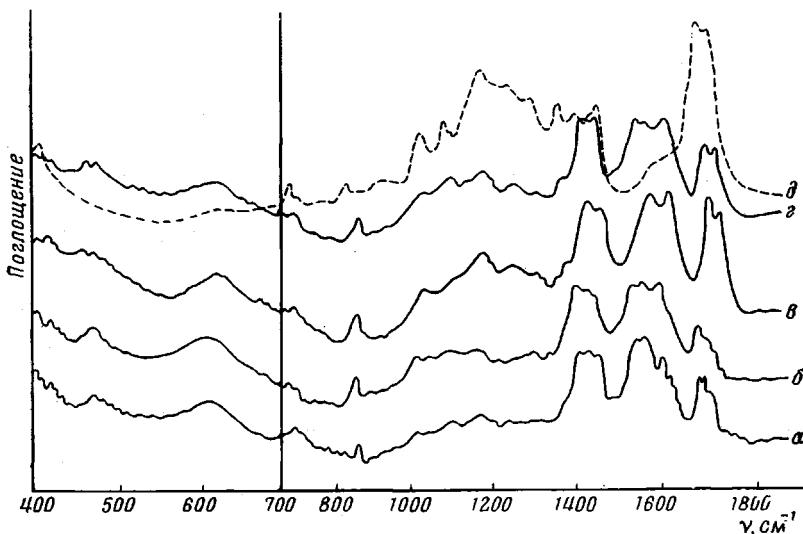
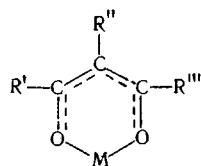


Рис. 1. ИК-спектры макромолекулярных хелатов ПКА-М (0,0005 г вещества в 0,25 г KBr), где М:  
*a* — Mn, *b* — Co, *c* — Ni, *d* — Cu, *e* — поли- $\beta$ -кетоэфир (ПКА)

лизация не может быть осуществлена вследствие неподвижности цепей макромолекул.

Сравнение ИК-спектров макромолекулярных (рис. 1) и низкомолекулярных (рис. 2) хелатов переходных металлов показывает их сходство; отметим, что для полимерных образцов все максимумы полос поглощения являются значительно более размытыми, аналогично тому, как это наблюдали Чэрретт и Тесси [13] для ИК-спектров хелатов полиметакрилоилацетона по сравнению с низкомолекулярными хелатами пивалоилацетона. В спектрах низкомолекулярных хелатов по сравнению с ацетилацетоном (рис. 2, *e*) исчезает полоса карбонильного поглощения (1690  $\text{см}^{-1}$ ) и появляются интенсивные полосы поглощения (1580–1600; 1520–1525  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для C=C и C=O валентных колебаний; аналогичные полосы (1590–1625 и 1530–1550  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдаются в спектрах макромолекулярных хелатов (рис. 1). Наряду с этим сохраняются полосы поглощения (рис. 1) концевых и остаточных  $\text{C=O}$  групп кетонного (1705–1710  $\text{см}^{-1}$ ) и эфирного (1725–1735  $\text{см}^{-1}$ ) типов, характерные для ПКА [5]. В более коротковолновой части спектра наблюдаются новые полосы поглощения (610–630  $\text{см}^{-1}$ ), обусловленные взаимодействием валентных коле-

баний  $M-O$  и деформационных колебаний всего хелатного кольца в целом со связями  $C-R$



Полосы при  $460-470 \text{ см}^{-1}$  можно отнести за счет валентных колебаний  $M-O$ , слабо связанных с валентными колебаниями для тех же связей  $C-R$  [14]. Попытки связать сдвиги этих последних полос поглощения в

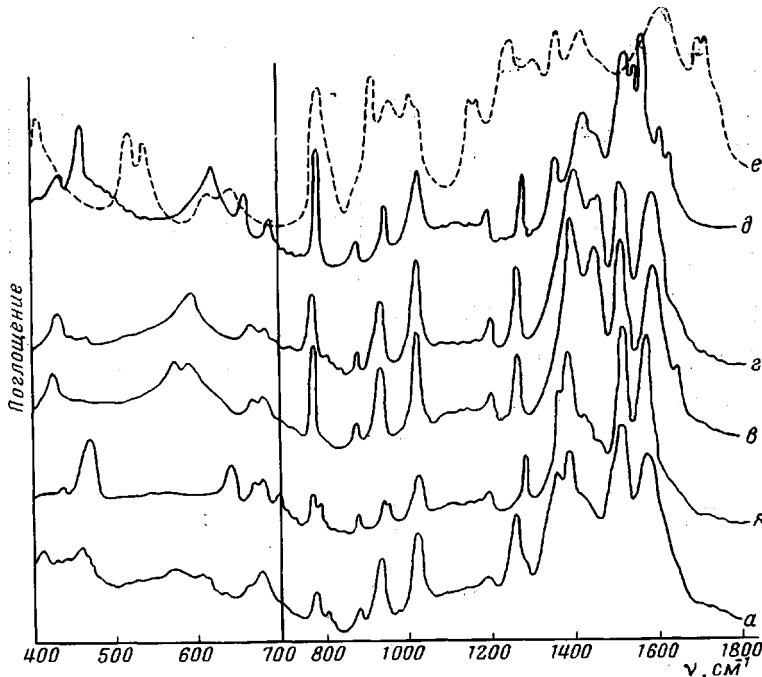


Рис. 2. ИК-спектры низкомолекулярных хелатов Ацап-М (0,0005 г вещества в 0,25 г KBr), где М:

*a* — Mn (III), *b* — Co (III), *c* — Co (II), *d* — Ni (II), *e* — Cu (II), *e* — ацетилацетон

исследуемом ряду переходных металлов со стабильностью макромолекулярных хелатов ПКА-М (рис. 1), как это сделал Накамото [14] для случаев низкомолекулярных  $\beta$ -дикетонатов, оказались безуспешными вследствие размытости указанных полос поглощения.

Для выяснения вопроса о типе связи металла — полимер и валентном состоянии металла в полученных хелатах с макромолекулярными лигандами ПКА-М были определены магнитные моменты  $\mu_{\text{эфф}}$  для этих хелатов измерением магнитной восприимчивости по методу Гуи [15]; исследование магнитной восприимчивости  $\chi$  показало, что все образцы ПКА-М являются параметрическими. Значения величин  $\mu_{\text{эфф}}$  позволяют сделать предположение о числе неспаренных электронов в металле и, как следствие, о валентном его состоянии [16], поэтому можно считать, что полученные значения  $\mu_{\text{эфф}}$  (в магнетонах Бора) для разных образцов ПКА-Mn [3,83 и 4,87] соответствуют трем и четырем неспаренным  $d$ -электронам, что в свою очередь, характеризует эти образцы как спин-свободные с валентным состоянием центрального атома Mn (IV) и Mn (III) соответственно. Поскольку труд-

но предположить координацию трех (тем более четырех) макромолекулярных лигандов вокруг центрального атома марганца, что отчетливо следует из рассмотрения молекулярных моделей Стюарта — Бриглебба, можно представить, что атом Mn окружен четырьмя атомами кислорода из двух полимерных лигандов, двумя гидроксилами [для Mn (IV)], одной молекулой воды (растворителя) и одним гидроксилом [для Mn (III)], дополняющими координационный центр до октаэдра. Не исключена также возможность

#### Свойства макромолекулярных ПКА-М и низкомолекулярных Ацац-М хелатов

Индекс	Окраска и т. пл. (разл.), °C *	* Плот- ность, g/cm³	Емкость э-ион-э × × 10³	Содержа- ние М в звене ПКА-М или Ацац- М (теоретич.), %	Содержа- ние М в звене ПКА-М, % ***	Содержа- ние М в Ацац-М, % ****
ПКА-Co (II)	Серо-зеленая, 220 (темпер), 320 (разл.)	1,282	1,98 1,19	12,95	10,90	—
ПКА-Mn (III)	Светло-коричневая, 220 (темпер), 320 (разл.)	1,242	2,03 1,61	11,95	11,98	—
ПКА-Ni (II)	Светло-зеленая, 180 (темпер)	1,195	2,08	12,92	12,20	—
ПКА-Cu (II)	Бирюзовая, 180 (разл.)	1,312	2,20	13,83	13,98	—
Ацац-Co (II)	Розовая, 240	1,410	—	22,72	—	22,22
Ацац-Co (III)	Темно-зеленая, 206 (разл.)	1,442	—	16,40	—	16,50
Ацац-Mn (III)	Темно-коричневая, 170	1,450	—	15,73	—	15,73
Ацац-Ni (II)	Светло-зеленая, 310 (разл.)	1,478	—	22,71	—	23,00
Ацац-Cu (II)	Сине-зеленая, 232	1,830	—	24,11	—	24,21

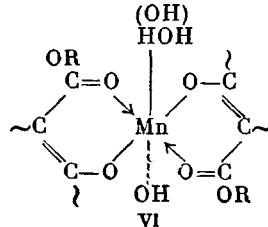
\* На приборе Бютиуса.

\*\* Для ПКА-М по методу [11], для Ацац-М — пикнометрически в керосине.

\*\*\* Спектрофотометрическим методом по [12].

\*\*\*\* Методом сжигания.

ность, что некоторые центры координируют с одним макромолекулярным лигандом и двумя молекулами воды (растворителя):



Полученное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  для ПКА-Co [3, 82] соответствует трем неспаренным  $d$ -электронам, что характеризует эти образцы как спин-свободные с валентным состоянием центрального атома Co (II). Можно предложить, что в случае ПКА-Co (II), как и в случае ПКА-Ni (II), конфигурация координационного центра аналогична структуре VI, в то время как для ПКА-Cu (II) конфигурация этого центра плоская.

Естественно, что в силу специфики макромолекул речь может идти только о средних величинах  $\chi$  и  $\mu_{\text{эфф}}$ , поскольку можно ожидать образования координационных центров различной симметрии и с различными магнитными характеристиками в одной и той же макромолекуле. В целом, величины магнитных моментов, найденные нами для различных образцов ПКА-М, свидетельствуют о том, что образующиеся в макромолекулярных хелатах координационные центры носят высокоспиновый характер.

Катализическая активность комплексов переходных металлов с макромолекулярными лигандами\*. Как уже было сказано выше, одной из воз-

\* Эта часть работы доложена на X Международной конференции по координационной химии, Тезисы, стр. 255, Токио — Никко, 1967.

можностей использования макромолекулярных хелатов является их участие в качестве катализаторов в некоторых органических реакциях. Так, Кейер и сотр. исследовали активность большого числа поликоординационных хелатов переходных металлов в реакциях разложения перекиси водорода [17] и жидкофазного окисления углеводородов до гидроперекисей [18]. В последнее время появились работы японских авторов, исследовавших каталитическую активность полидикетонатов меди в реакциях разложения перекиси водорода и окисления аскорбиновой кислоты [2].

Естественно было предположить, что хелаты с макромолекулярными лигандами типа ПКА-М также могут быть использованы в качестве катализаторов окислительно-восстановительного типа, активность которых, однако, зависит от природы металла, входящего в состав координационного центра. Действительно, гемновая реакция окисления аскорбиновой кислоты, проведенная в присутствии макромолекулярных хелатов типа ПКА-М\*, отчетливо показывает увеличение каталитической активности в ряду ПКА-Со  $\approx$  ПКА-Ми  $\ll$  ПКА-Ni  $<$  ПКА-Си (рис. 3). Известно, что и природные катализаторы (ферменты) проявляют максимальную активность в присутствии строго определенных ионов металлов; так, аскорбиноксидаза активируется только в присутствии ионов меди [3]. Известен механизм окисления аскорбиновой кислоты под действием аскорбиноксидазы, представляющей собой по Даусону [4] медный хелат белковой молекулы.

Если при окислении аскорбиновой кислоты хелаты серии ПКА укладываются в ряд активности  $Cu > Ni > Mn \approx Co$ , то в другой исследованной нами реакции — реакции разложения перекиси водорода — наблюдается инверсия ряда активности, который приобретает обратную последовательность. Причину этой инверсии следует искать в механизме взаимодействия комплекса с субстратами. Гринбергом, Кукушкиным и сотр. [19] предложен следующий механизм катализа разложения перекиси водорода неорганическим комплексом палладия:



- a)  $[PdCl_4]^{2-} + HO_2^- \rightleftharpoons [PdCl_3HO_2]^{2-} + Cl^-$
- б)  $[PdCl_3HO_2]^{2-} \rightleftharpoons [PdCl_3OH]^{2-} + O_2$   $2O \rightarrow O_2$
- в)  $[PdCl_3OH]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-} + OH^-$   $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

Как и в указанном случае, в реакции разложения перекиси водорода на макромолекулярных хелатах ПКА-М (в последнем случае в стадии а скорее имеет место не замещение макромолекулы лиганда, а дополнительная координация с  $HO_2^-$ -анионом) определяющей стадией процесса является стадия б, в которой происходит выделение атмосферного кислорода.

Поэтому совершенно естественно, что те макромолекулярные хелаты, которые проявляют активность в стадии б, смешая ее равновесие вправо, будут малоактивными в реакции поглощения кислорода, протекающей справа налево, как это имеет место в случае темнового окисления аскорбиновой кислоты (рис. 3).

Описанные выше макромолекулярные хелаты оказались также активными инициаторами полимеризации винильных мономеров, например,

\* Исследована Г. П. Брин в лаборатории фотохимического синтеза, руководимой А. А. Красновским, которым мы приносим свою глубокую благодарность.

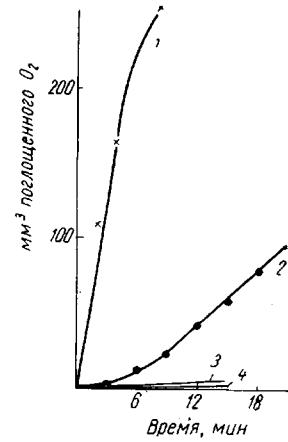


Рис. 3. Катализическая активность хелатов переходных металлов с макромолекулярными лигандами типа ПКА-М в реакции окисления аскорбиновой кислоты,  
где М:

1 — Cu, 2 — Ni, 3 — Mn, 4 —  
Co, навеска полимера 50 мг,  
температура 20°

Причину этой инверсии следует искать в механизме взаимодействия комплекса с субстратами. Гринбергом, Кукушкиным и сотр. [19] предложен следующий механизм катализа разложения перекиси водорода неорганическим комплексом палладия:



- a)  $[PdCl_4]^{2-} + HO_2^- \rightleftharpoons [PdCl_3HO_2]^{2-} + Cl^-$
- б)  $[PdCl_3HO_2]^{2-} \rightleftharpoons [PdCl_3OH]^{2-} + O_2$   $2O \rightarrow O_2$
- в)  $[PdCl_3OH]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-} + OH^-$   $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

Как и в указанном случае, в реакции разложения перекиси водорода на макромолекулярных хелатах ПКА-М (в последнем случае в стадии а скорее имеет место не замещение макромолекулы лиганда, а дополнительная координация с  $HO_2^-$ -анионом) определяющей стадией процесса является стадия б, в которой происходит выделение атмосферного кислорода.

Поэтому совершенно естественно, что те макромолекулярные хелаты, которые проявляют активность в стадии б, смешая ее равновесие вправо, будут малоактивными в реакции поглощения кислорода, протекающей справа налево, как это имеет место в случае темнового окисления аскорбиновой кислоты (рис. 3).

Описанные выше макромолекулярные хелаты оказались также активными инициаторами полимеризации винильных мономеров, например,

стирола и метилметакрилата. Так, в качестве макромолекулярных инициаторов полимеризации стирола нами были использованы хелаты ПКА-Mn, ПКА-Co, ПКА-Ni, полученные из поли- $\beta$ -кетоэфиров, синтезированных из диэтилового эфира азелайновой кислоты [5]. На рис. 4 представлена зависи-

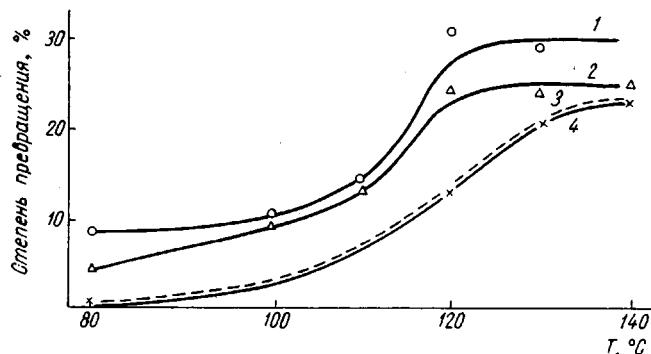


Рис. 4. Зависимость степени превращения при полимеризации стирола от температуры в присутствии ПКА-Мн, где М:

1 — Со (II), 2 — Mn (III), 3 — Ni (II), 4 — в отсутствие ПКА-Мн. Полимеризация в блоке, время полимеризации 1 час, концентрация хелата — 1% от веса мономера

симость степени превращения стирола от температуры при использовании различных макромолекулярных хелатов типа ПКА-М. Эти данные свидетельствуют о том, что только макромолекулярные хелаты Со и Mn являются каталитически активными при полимеризации стирола в приведенных выше условиях; степень превращения в присутствии ПКА-Ni практически не отличается от таковой в отсутствие хелатов.

Заметим, что среди большого числа мономерных ацетилацетонатов различных металлов, использованных Кастанингом и сотр. [20] для инициирования полимеризации стирола, Ацац-Mn (III) и Ацац-Co (III) также являются наиболее активными инициаторами. Правда, Бэмфорд и сотр. [21], использовавшие мономерные ацетилацетонаты для инициирования полимеризации метилметакрилата, напротив, считают, что в отсутствие каких-либо добавок Ацац-Mn (III) является активным, а Ацац-Co (III) — неактивным инициатором.

Как следует из рис. 5 (кривая 3), максимальные скорости реакции для ПКА-Mn (III) наблюдаются в интервале температур 110—120°, что, возможно, объясняется дезактивацией активных центров полимеризации данной системы с дальнейшим повышением температуры.

Рис. 5. Зависимость степени превращения стирола от температуры:

1 — в присутствии ПКА-Mn (III), концентрация 1% от веса мономера, время 1 час; 2 — в отсутствие инициатора, время 1 час; 3 — собственно катализическая, полученная вычитанием 2 из 1

Скорость полимеризации стирола в блоке при 80° в случае ПКА-Mn (III) линейно зависит от концентрации хелата. Введение в систему ПКА-Mn (III) — стирол бензохинона (концентрация 0,2 г/л) сводит на нет полимеризационный эффект. Поскольку образующиеся продукты полимеризации после исчерпывающей отмычки полистирола в аппарате Сокслета нерастворимы в исследованных органических растворителях (бензол, толуол,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , метилэтилкетон и т. д.), но сильно в них набухают (при мерно тридцатикратное увеличение веса образца, определенное на торзион-

ных весах, в течение часа при комнатной температуре), то можно предположить, что наряду с инициированием реакции может иметь место прививка цепей полистирола к макромолекулярному инициатору ПКА-Mn (III). Полученные полимеры стирола в результате обработки разбавленными минеральными кислотами теряют содержащиеся в них атомы металла и приобретают растворимость в указанных выше растворителях, по-видимому, в результате разрушения пространственной сетки макромолекулы-инициатора (см. выше, структура V).

Детальное выяснение закономерностей полимеризации в присутствии макромолекулярных хелатов и строения образующихся продуктов, которое сейчас продолжается, может дать ценные сведения о механизме их катализитического действия.

### Экспериментальная часть

Поли- $\beta$ -кетоэфир, используемый для получения макромолекулярных хелатов, был получен сложноэфирной поликонденсацией диэтилазелайната, как описано в [5], и имел следующие характеристики: мол. вес 2600 (криоскопия в бензole),  $n_D^{20}$  1,4742.

Найдено, %: С 66,18; Н 9,58. Элементарное звено  $C_{11}H_{18}O_3$ . Вычислено, %: С 66,65, Н 9,13.

Ацетилацетон, используемый для получения низкомолекулярных хелатов, был очищен по методике, описанной в [22], и имел следующие характеристики: т. кип. 139°/746 мм,  $d 0,976$ ,  $n_D^{20}$  1,4518.

Комплексы переходных металлов (Cu, Ni, Co, Mn) с ПКА получали сливанием 1%-ного раствора ПКА в диоксане или диметилформамиде, очищенных по [23], с раствором соли соответствующего металла в 25 мл дистиллированной воды; мольное соотношение ПКА: соль равно 2:1. Полученную воднодиоксановую или воднодиметилформамидную суспензию встряхивали на качалке в течение нескольких часов, затем многократно промывали диоксаном (диметилформамидом) и охлажденной дистиллированной водой; полученные хелаты сушили и хранили над  $P_2O_5$ . Определенная методом адсорбции — десорбции азота удельная поверхность для ПКА-Mn (III) 2,0—2,3  $m^2/g$ , для ПКА-Co (II) 4,5—4,9  $m^2/g$ , для ПКА-Ni — 8,7  $m^2/g$ , для ПКА-Cu — 2,1  $m^2/g$ .

Ацетилацетонаты (Cu, Ni, Co, Mn) получали по методике Чарльза и Павликова [8] и Моргана и Мосса [9]; сушили и хранили перекристаллизованные образцы над  $P_2O_5$ .

Окисление аскорбиновой кислоты проводили по методике Варбурта — Баркрофа [24] при 20° и навеске 50 мг ПКА-М на определение; поглощение кислорода измеряли микроманометрически (в  $mm^3 O_2$ ).

Разложение перекиси водорода проводили аналогично при термостатировании при 20°; навеска ПКА-М — 12—17 мг, воды — 9 мл и 0,5%-ной  $H_2O_2$  — 1 мл на определение. Выделение кислорода измеряли микроманометрически (в  $mm^3 O_2$ ).

Полимеризацию стирола в присутствии макромолекулярных хелатов ПКА-М, где М = Co, Mn, Ni, проводили в ампулах в среде аргона, помещенных в термостатируемый держатель для нескольких ампул, укрепленный в качалке. Варьировали концентрацию ПКА-М: 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 и 4,0% от веса мономера при постоянной концентрации мономера 3,46 моль/л; температура изменялась от 80 до 140° при постоянной концентрации ПКА-М, равной 1%. Продукты полимеризации стирола выделяли обработкой метанолом и высушивали до постоянного веса в вакууме. Содержание металлов в исследуемых макромолекулярных хелатах ПКА-М исследовали по методу [12] на спектрофотометре СФ-4А. Магнитную восприимчивость образцов ПКА-Mn и ПКА-Co исследовали по методу Гуи [15] при 20° на установке, описанной в [25]. ИК-спектры макромолекулярных ПКА-М и низкомолекулярных Ацац-М снимали в виде таблеток в КBr (0,0005 г вещества в 0,25 г КBr) на спектрофотометре UR-10.

### Выводы

1. Синтезированы комплексы переходных металлов: марганца, кобальта, никеля и меди с макромолекулярными лигандами, (поли- $\beta$ -кетоэфирами), синтезированными из диэтилового эфира азелайновой кислоты.

2. Исследование ИК-спектров и магнитных свойств синтезированных макромолекулярных комплексов позволило сделать некоторые выводы относительно строения координационных центров и валентного состояния атомов металлов в полученных системах.

3. Показана возможность использования комплексов переходных металлов с поли- $\beta$ -кетоэфирами в качестве инициаторов полимеризации винильных мономеров и катализаторов разложения перекиси водорода и

окисления аскорбиновой кислоты; катализическая активность макромолекулярных комплексов зависит от природы и валентного состояния атомов металлов в координационном центре.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Teyssie, Chimia, 20, № 2, 45, 1966; Ф. Тисси, Химия и технол. полимеров, 1966, № 9, 1.
2. Y. Nose, M. Hatano, S. Kambara, Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chim. Japan, Industr. Sec.), 69, 566, 571, 1966; Makromolek. Chem., 98, 136, 1966.
3. Г. Эйхгорн, Координационные соединения в природных веществах, в книге «Химия координационных соединений», под ред. Д. Бейлора и Д. Буша, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 587.
4. A. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metall Chelate Compounds, 1959, 1, 67, 213, 390.
5. С. Л. Давыдова, С. Ш. Раширова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А9, 134, 1967.
6. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Е. Д. Кукина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 169, 378, 1966.
7. P. Teyssie, G. Smets, Makromolek. Chem., 26, 245, 1958.
8. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem., 62, 440, 1958.
9. G. M. Morgan, H. W. Moss, J. Chem. Soc., 1914, 105, 189.
10. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965, стр. 272.
11. В. Л. Богатырев, А. И. Вулих, С. Н. Соколова, Ж. прикл. химии, 39, 1760, 1966.
12. В. М. Пешкова, М. И. Громова, Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1965.
13. A. Charette, P. Teyssie, Spectrochim. Acta, 16, 689, 1960.
14. К. Накамото, ИК-спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», 1966, стр. 292.
15. Д. Льюис, Р. Уилкинсон, Современная химия координационных соединений, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 370.
16. И. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 26, 115.
17. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 3, 5, 680, 691, 1962.
18. Н. П. Кейер, Е. К. Мамаева, Г. М. Аликина, Ю. М. Гридинев, Н. И. Федосеева, Авт. свид. 168 265, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 4, 22.
19. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, Р. А. Власова, Тезисы симпозиума по кинетике и катализу получения комплексных соединений, Новосибирск, 1967.
20. E. G. Kasning, H. Naagmann, H. Reis, C. Bergling, Angew. Chem., 77, 313, 1965.
21. C. H. Bamford, D. Y. Lind, Chem. and Industry, 38, 1627, 1965.
22. И. Стары, Экстракция хелатов, изд-во «Мир», 1966, стр. 82.
23. G. K. Hoeshelge, Y. B. Andelman, H. P. Gregor, Phys. Chem., 62, 1239, 1958.
24. R. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1210, 1943.
25. В. П. Толмачев, Л. А. Ламако, Н. С. Пивненко, Укр. химич. ж., 32, 384, 1966.

#### COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH SOME MACROMOLECULAR LIGANDS

S. L. Davydova, V. A. Barabanov, N. A. Plate, V. A. Kargin

#### Summary

Some complexes of transition metals with poly- $\beta$ -ketoesters obtained by ester polycondensation of diethylazelainate have been studied in order clarify structure of the coordination centers. The complexes can be used as catalysts of decomposition of hydrogen peroxide, oxidation of ascorbic acid and of polymerization of vinyl monomers. The catalytic activity depends on nature and valency of metal atoms in coordination center.