

УДК 541.64:542.954

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛОСУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С 2,2'-БИПИРИДИНОВЫМИ И 2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 2007 г. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, М. Л. Кештов

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

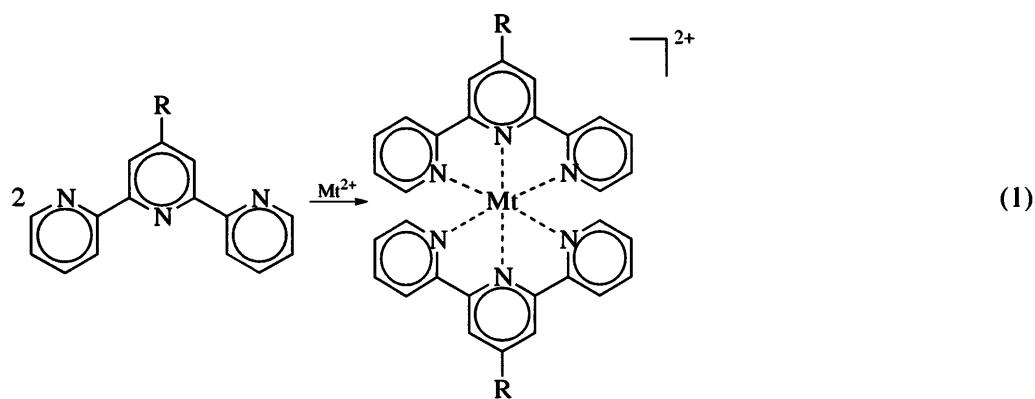
Рассмотрены и проанализированы методы получения и свойства разнообразных металлосупрамолекулярных полимеров с 2,2'-бипиридиновыми и 2,2':6',2''-терпиридиновыми фрагментами в основной цепи. Показано, что эти полимеры открывают новые перспективы создания материалов с интересными специфическими свойствами.

Начиная с 60-х годов XX века выполнен обширный цикл исследований в области координационных полимеров разного типа, синтезируемых на основе низкомолекулярных органических и неорганических лигандов и разнообразных металлических производных [1–3].

В последние годы наметились новые подходы создания полимеров, содержащих в своем составе координационно связанные ионы металлов на основе полимерных лигандов со специфическими комплексообразующими группами. В 1993 г. Lehn [4] рассмотрел возможности получения таких металлосупрамолекулярных полимерных систем за счет включения комплексообразующих фрагментов как в основные полимерные цепи, так и в боковые ответвления и сетчатые структуры. Сочетание в таких системах полимерной составляющей и ионов металлов открывает широкие перспективы варьи-

рования свойств образующихся полимеров в желаемом направлении за счет изменения как химического строения полимерной цепи, так и природы иона металла. Представляется, что на этой основе могут быть разработаны новые интересные интеллектуальные полимеры со специфическим, направленно регулируемым комплексом свойств, обладающие фото- и электролюминесцентными, нелинейными оптическими свойствами, фото- и электропроводностью, термочувствительностью и т.д.

Настоящий обзор посвящен поликонденсационным металлосупрамолекулярным полимерам, содержащим в основной полимерной цепи фрагменты 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2''-терпиридина, легко образующих устойчивые комплексы со многими переходными металлами. Ниже в качестве примера приведен комплекс на основе терпиридина.



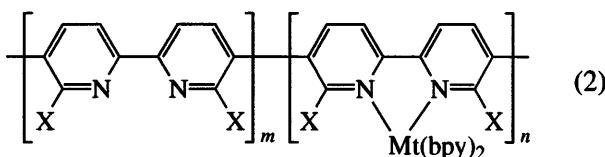
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-729).

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

ПОЛИМЕРЫ С 2,2'-БИПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Основным методом синтеза металлосупрамолекулярных полимеров с бипиридиновыми и терпиридиновыми фрагментами в основной полимерной цепи несомненно является поликонденсация. Именно она при должном знании закономерностей поликонденсации разного типа и наличия в бипиридиновых и терпиридиновых лигандах функциональных групп, способных к поликонденсации (Cl, CO, OCN, OH, NH₂ и т.д.), открывает возможность успешного получения полимеров этого типа. Далее рассмотрены полимеры, содержащие в своем составе наряду с бипиридиновыми различные ковалентно связанные гомо- и гетероцепные фрагменты.

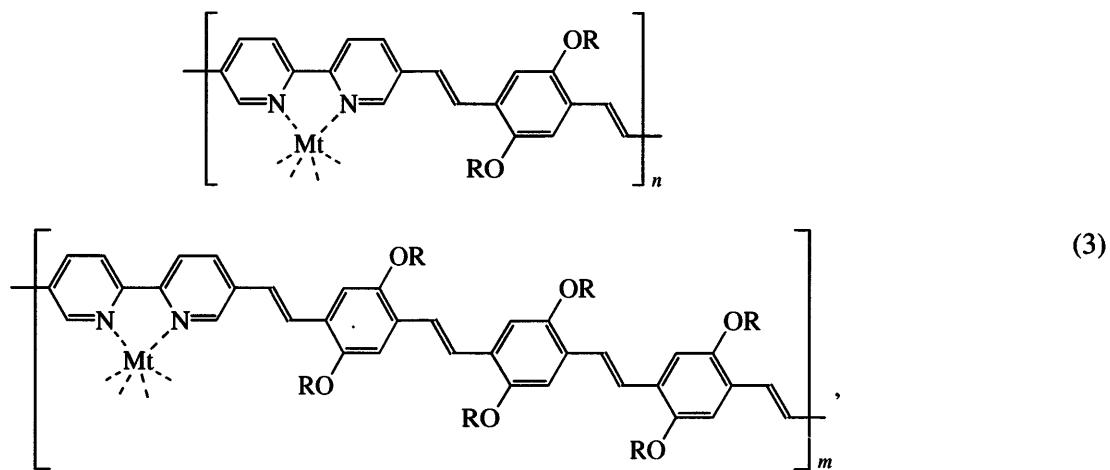
Поликонденсацией 5,5'-дигалогензамещенных и незамещенных 2,2'-бипиридинов в присутствии никелевого катализатора получены полибипиридины и их комплексы с металлами [5–10], представленные на схеме (2), где X = H, CH₃, C₆H₁₃, bpy – бипиридин, Mt = Ru, Pt, Ni, Fe и другие.



Незамещенные полибипиридины невысокой молекулярной массы ($M_w = 3.8 \times 10^3$) были лишь частично растворимы в муравьиной кислоте, а металлосодержащие олигомеры ($M_w = 1.5 \times 10^3$) растворимы в воде [6]. Растворимые полибипиридины с 6,6'-дигексильными заместителями удалось получить с более высокой ММ ($M_w = 2.1 \times 10^4$) [9].

Максимум абсорбции линейного стержнеобразного π -сопряженного поли(2,2'-бипиридин-5,5'-диил)никелевого комплекса в муравьиной кислоте 373 нм, а в пленке 350 нм. Этот полимер в порошкообразном виде под действием УФ-облучения (253.7 нм) проявляет сильную зеленую флуоресценцию. Максимум флуоресценции в пленке полимера приходится на 535 нм [5]. Отмечено, что в полибипиридинрутениевом комплексе имеет место обмен электронами между координационными рутениевыми центрами через π -сопряженную систему полимерной цепи [14].

По реакции Виттига получены и исследованы частично сопряженные смешанные полимеры, содержащие в своем составе ковалентно связанные фрагменты бипиридина и олиго(*n*-фениленвиниленов) [11–14], представленные на схеме



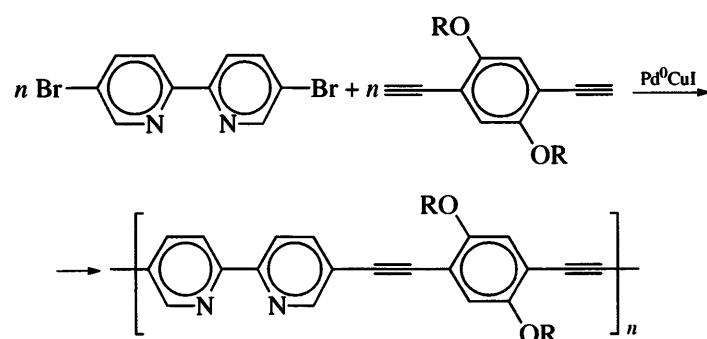
где R = (2-этилгексил [12] или C₁₀H₂₁ [11]). Введение в них ионов Pd(II) смешает

максимум спектра абсорбции по сравнению с исходным полимером с 455 до 564 нм.

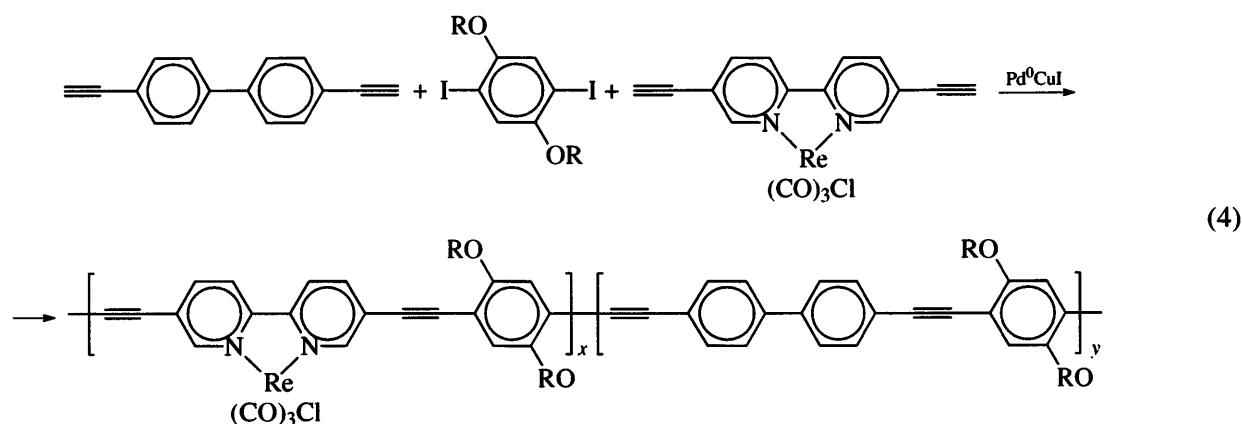
Изучены оригинальные ионохромные эффекты, вызываемые металл-ионом хелатированных фрагментов в указанных полимерах с одной и тремя 2,5-бис-(*n*-децилокси)-1,4-фениленвиниленовыми повторяющимися единицами [13]. Отмечено важное участие π -электронов от металла в π -сопряжении основной полимерной цепи, стимулирующего сдвиг в красную область спектров абсорбции и фотолюминесценции. Фотолюминесцентные свойства металлизированных полимеров данного типа определяются электронной структурой иона металла. В случае полимеров, содержащих ионы Zn^{2+} , квантовый выход фотолюминесценции увеличивается по сравнению с полимерами, содержащими Ni^{2+} или Fe^{3+} , из-за спин-

орбитального сопряжения. Фотохимические свойства этих металлизированных полимеров обусловлены их двойственной природой: сочетанием металхелатированного сопряжения и бипиридиновых фрагментов. Неметаллизированные полимеры сопряжены лишь частично. Наличие в рассматриваемых полимерах у фениленовых групп алкильных заместителей придает им растворимость в обычных растворителях [11].

Взаимодействием 5,5'-дигалоген-2,2'-бипиридина и 1,4-диэтинил-2,5-диалкоксифенилена (алкилы C_8H_{17} и $C_{18}H_{37}$) в присутствии палладиевого катализатора синтезированы полимеры с $M \sim 2.3 \times 10^4$ и 1.3×10^4 соответственно [15, 16]:



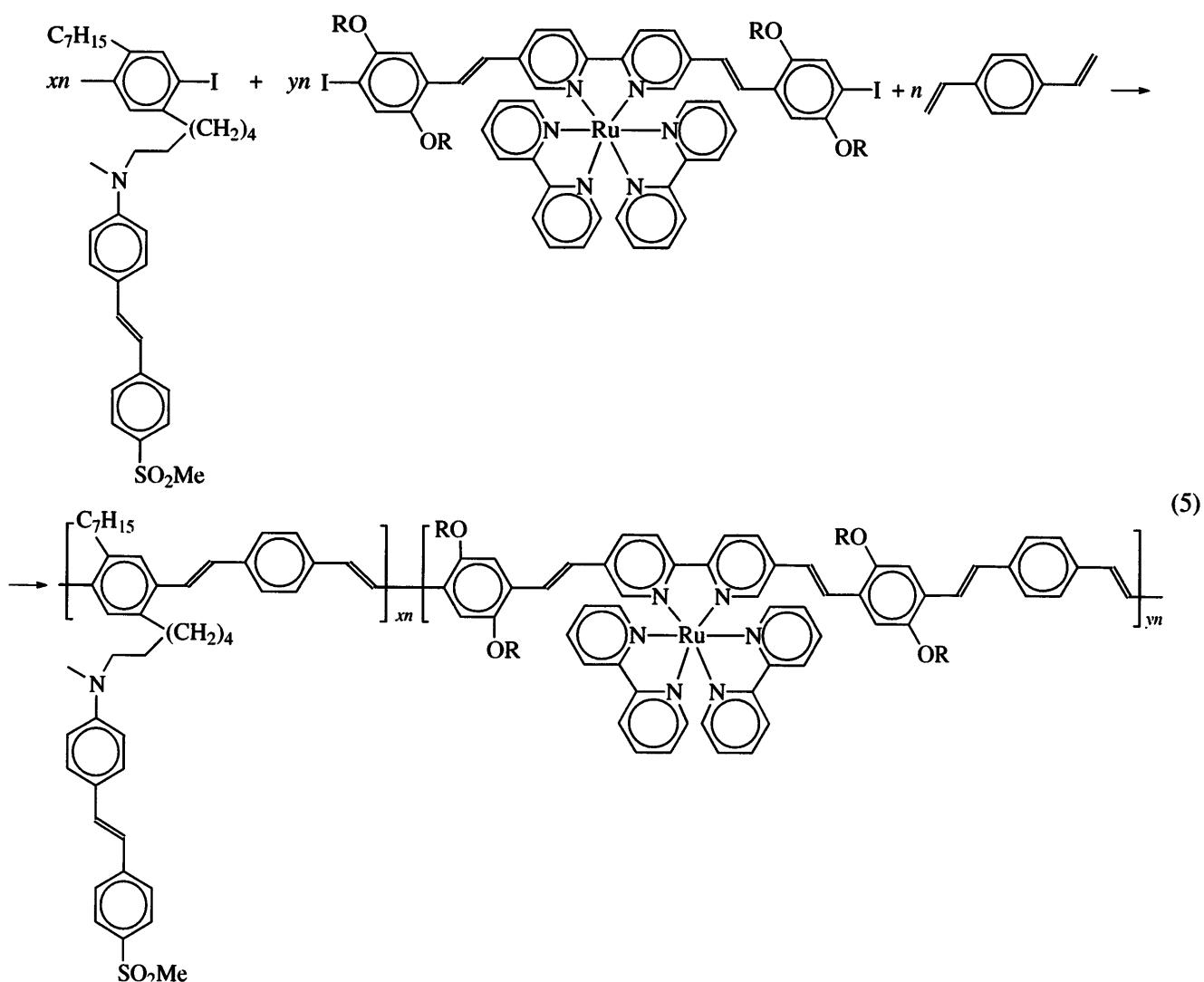
(R = $(CH_2)_7CH_3$; $(CH_2)_{17}CH_3$).



(R = $(CH_2)_{17}CH_3$). Высокий квантовый выход флуоресценции (до 96%) делает их перспективными для светоизлучающих диодов и лазеров.

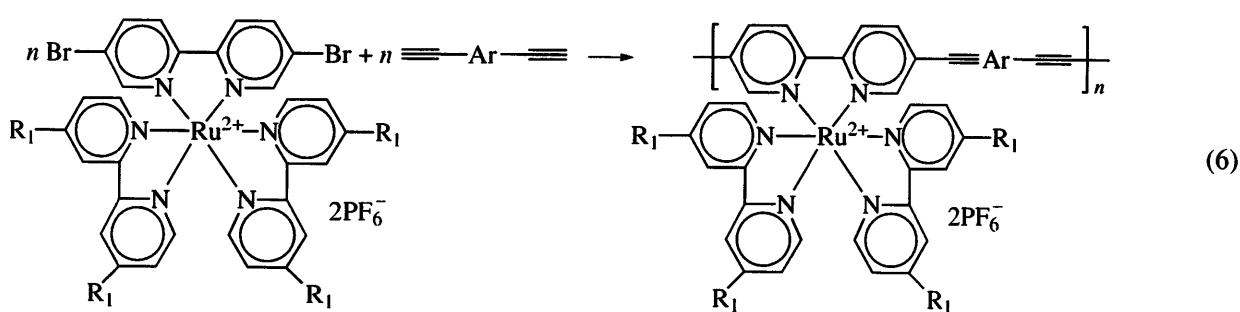
На основе дииодзамещенных *tris*-(бипиридин)рутенийевых комплексов с *n*-фенилен-

винилином и другим иодзамещенным сомономером синтезированы фото-преломляющие сополимеры для нелинейной оптики [14, 17, 18]:



Получены и более сложные сопряженные сополимеры этого типа, содержащие рутениевые комплексы *tris*-(бипиридин) [14, 18]. У сопряженных полимеров с бипиридинрениевыми комплексами обнаружена флуоресценция при 436 нм (298 К). Отмечено, что флуоресценция затухает с увеличением в полимере доли фрагментов с Re(II) [14].

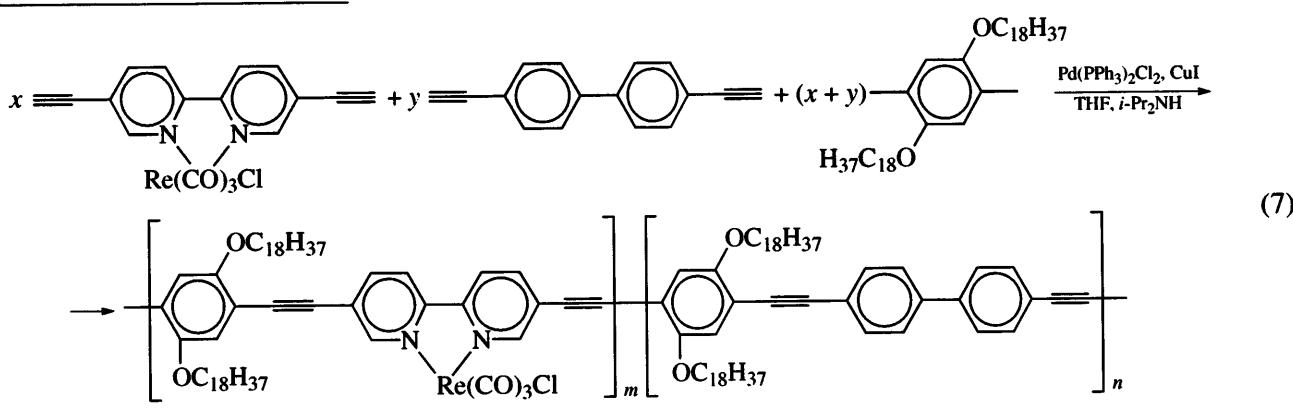
Ряд пленкообразующих полимеров был синтезирован реакцией кросс-сочетания из (4,4'- или 5,5'-дигром-2,2'-бипиридин)-бис-(4,4'-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин)рутениевого (II) комплекса и различных диэтиниларенов (Ar) (фенилен, антрацилен, 2,5-диалкоксифенилен, пиридилен и т.д.) [19]:



Поликонденсацию проводили с высокой степенью завершенности в среде аргона в присутствии 4 мол. % $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ и 4 мол. % CuI в смеси ацетонитрила с изопропиламином при 75°C в течение 72–96 ч. Полимеры выделяли прикапыванием реакционной смеси в метанол и осаждали NH_4PF_6 . Выход составлял 65–85%, $M = (9 \times 10^3)–(1 \times 10^5)$. Полимеры растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетоне, ацетонитриле и ряде других растворителей за исключением полимера с $R_1 = \text{H}$. Температура начала их разложения около 290°C, температура стеклования отсутствует. Для полимеров, содержащих 4,4'-диэтинилбипиридиновые

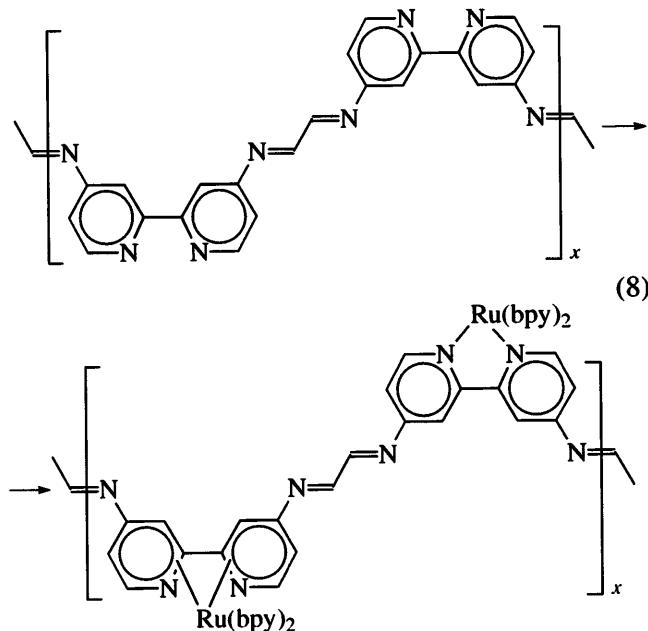
фрагменты, характерен значительный сдвиг абсорбции в красную область спектра. Отмечена возможность использования тонких пленок этих полимеров для волноводов и других оптических приборов [19, 20].

Реакцией кросс-сочетания в присутствии Pd-катализатора синтезированы π -сопряженные гомополимер и сополимеры из 1,4-диiod-2,5-диаллоксибензола (алкил $C_{18}\text{H}_{37}$), 5,5'-диэтинил-2,2'-бипиридин $\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3\text{Cl}$ и 4,4'-диэтинилбифенила, содержащие в своем составе 0, 10, 25 и 50 мол. % $\text{Re}(\text{I})$ [19–24]:



В спектрах абсорбции сополимеров имеются две четкие полосы с $\lambda_{\max} = 400$ и 440–540 нм, интенсивность которых возрастает с увеличением в сополимере фракции (bpy) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$. Исследование люминесцентных свойств гомополимера и сополимеров показало, что флуоресценция наблюдается при $\lambda_{\max} = 443$ нм (298 и 77 К). Интенсивность и продолжительность флуоресценции уменьшаются с повышением в сополимере содержания Re. Изучение флуоресценции этих сополимеров выявило наличие в них двух отдельных не связанных друг с другом хромофоров, что ограничивает распределение электронов по полимерной цепи. Варьируя стехиометрический состав в сополимере Re-хромофора, можно менять уровень сопряжения вдоль полимерной цепи.

Разработан своеобразный хромофорный рутенийевый металлокомплексный полимер с высоко упорядоченными π -сопряженными азотуглерод и 2,2'-бипиридиновыми (bpy) фрагментами в основной цепи [25]:



Синтез исходного полиазобипиридина осуществляли из 5,5'-диамино-2,2'-бипиридина и глиоксала в ДМСО в течение 48 ч. Последующее его взаимодействие со стехиометрическим количе-

ством $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ проводили кипячением в ДМФА в течение 24 ч, получая полностью металлизованный полимер с выходом 100%. Приведены некоторые данные об электрохимических и фотофизических свойствах этих полимеров [25]. Квантовый выход эмиссии рутенийсодержащего полимера составляет 0.0015, продолжительность эмиссии 111 нс.

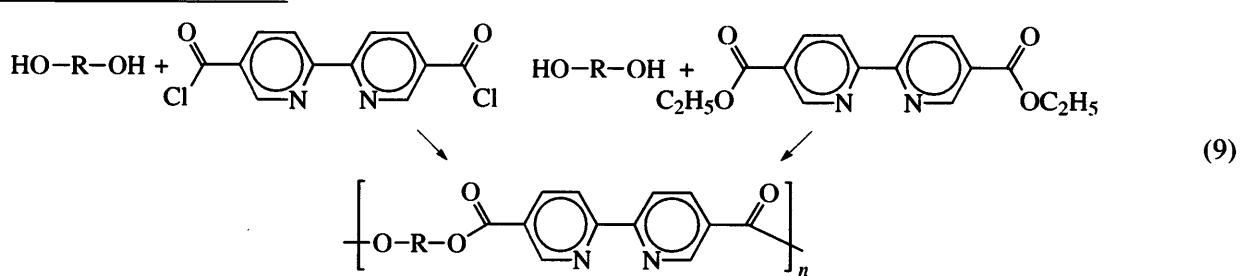
В целом же металлосупрамолекулярные структуры на основе полимеров с π -сопряженными связями могут служить основой для создания интеллектуальных полимеров с легко перестраивающимися многофункциональными свойствами за счет изменения структуры металла и длины цепи сопряжения. Использование в качестве исходных матриц фенилированных полимеров, обладающих высокой термостойкостью, растворимостью в органических растворителях и пленкообразующими свойствами, открывает пути успешного изготовления из них изделий со специфическими фотохимическими свойствами.

Описаны металлосупрамолекулярные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи комплексообразующие 2,2'-бипиридиновые фрагменты в составе различных гетероцепных полимеров как линейного (полиэфиры) [14, 27–33, 36], поли-

амиды [14, 27, 28, 31, 32], полимочевины [14, 34, 35] и др.), так и циклоцепного строения [14, 26, 37–42] (полиииды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полибензтиозолы и другие).

Акцепторно-катализитической поликонденсацией дихлорангидрида 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты с гекса- и декаметиленгликолями, фенолфталеином, фенолфлуореном и другими бисфенолами получены высокомолекулярные сложные полиэфиры, растворимые в органических растворителях. Термостойкость таких полиарилатов на воздухе и в аргоне составляет 320–400°C, температура стеклования – до 310°C. Соответствующие рутенийсодержащие комплексы указанных полимеров проявляют люминесцентные свойства [36].

Методом низкотемпературной поликонденсации в пиридине из 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбонилхлорида и высокотемпературной поликонденсацией из 2,2'-бипиридин-5,5'-диэтилата дикарбоновой кислоты в присутствии $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ с различными бисфенолами и гликолями осуществлен синтез гетероцепных сложных полиэфиров с 2,2'-бипиридиновыми фрагментами в основной цепи [14, 27]:

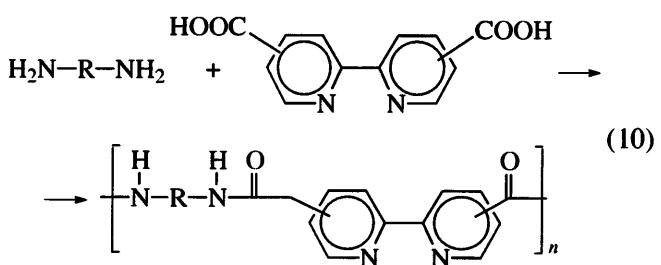


($\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ – бисфенолы и гликоли).

Логарифмическая вязкость полученных полиарилатов в смеси тетрахлорэтан–фенол (1 : 1 по массе) при 30°C в зависимости от их химического строения составляла 0.40–0.80 дL/g, термостойкость в среде азота – порядка 320–430°C, $T_c = 90$ –320°C.

На основе 2,2'-бипиридин-5,5'-(или 4,4')дикарбоновой кислоты и различных ароматических и алифатических диаминов получены пиридинсодержащие полiamиды, температура разложения

которых в зависимости от химического строения составляла 320–500°C [14, 27]:



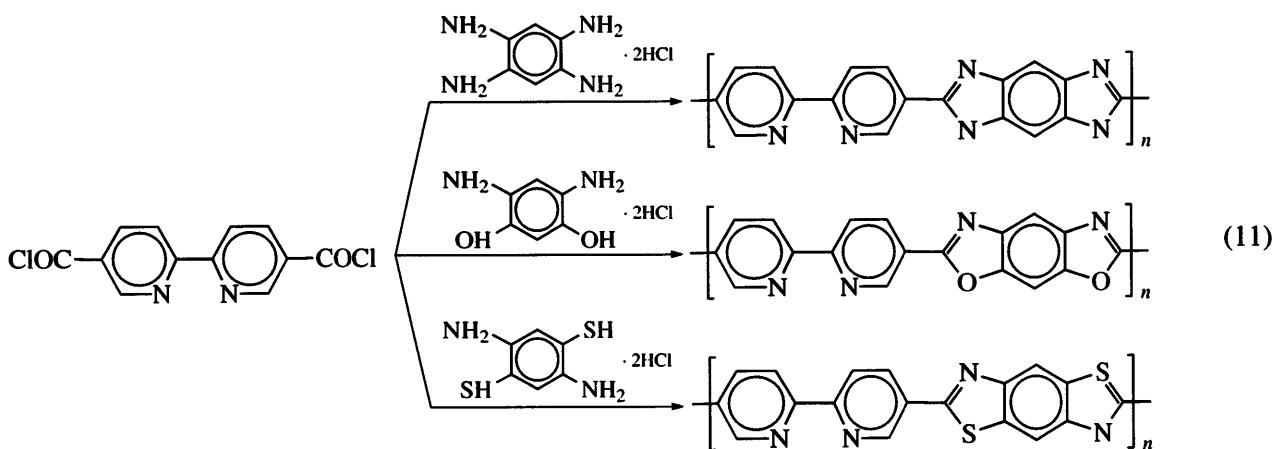
($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ – ароматические и алифатические диамины). Некоторые из этих жесткоцепных по-

лиамидов способны к формированию лиотропной мезофазы при растворении в концентрированной серной кислоте или в гексаметилфосфорамиде с 4% LiCl. У полиэфиров и полиамидов с длинными и гибкими макромолекулами обнаружена термотропная ЖК-фаза.

Рутениевые комплексы *tris*-2,2'-бипиридинового типа приведенных выше полиэфиров и полиамидов синтезировали или металлизированием данных полимеров, или непосредственно синтезом полимеров из соответствующих рутенийсодержащих мономеров [27]. Такие рутенийсодержащие полимеры фоточувствительны, излучают в красной области спектра около 700 нм. Они перспективны для светоизлучаемых материалов с высо-

кой термической стабильностью. Некоторые из них обладают хорошими пленкообразующими свойствами.

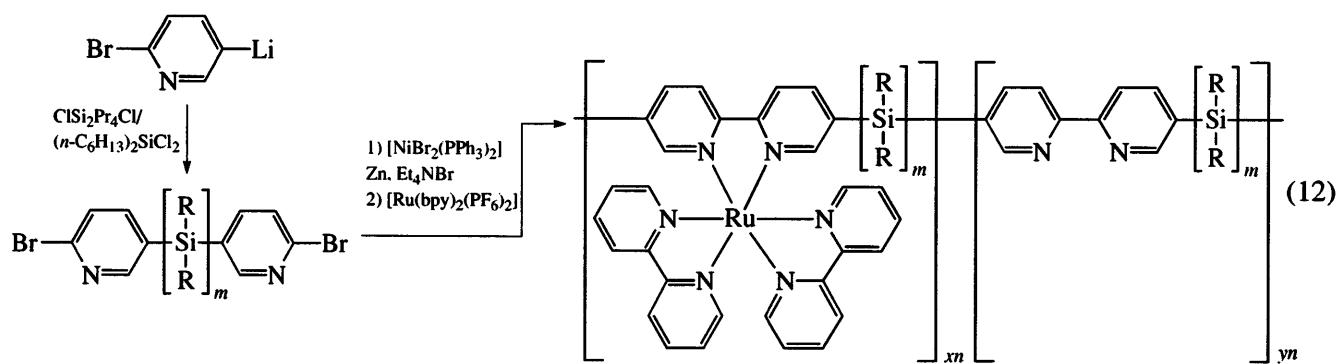
В качестве полимерных лигандов с бипиридиновыми фрагментами в основной цепи синтезированы и исследованы различные полигетероарилены; для их получения использовали соответствующие производные 2,2'-бипиридина: 5,5'-диамино-2,2'-бипиридина (полиимиды) и 2,2'-бипиридин-5,5'-(или 4,4')дикарбоновые кислоты или их хлорангидриды (полибензазолы, полибензтиазолы, полибензоксазолы) [14, 26, 37–42]. Ниже приведены примеры некоторых из таких полимеров.



Большинству этих жесткоцепных полигетероариленов с бипиридиновыми фрагментами свойственна высокая тепло- и термостойкость [37, 41, 42]. Так, полибензобисоксазолы и полибензобистиазолы устойчивы в инертной атмосфере до 650°C, а на воздухе до 590°C [41, 42]. Получены комплексы бипиридинсодержащих полигетероариленов циклоцепного строения с различными ионами переходных металлов: Ru, Zn, Co, Cu и т.д. [37]. В ряде случаев исследованы их электрофизические и каталитические свойства. Показано, что каталитическая активность ионметаллизированных комплексов бипиридинсодержащих полиимидов в реакции конденсации бензальдегида с ацетофеноном изменяется в ряду Zn(II) > Co(II) > Cu(II) [37]. Электропроводность полибензими-

дазола на основе 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбонилхлорида и 1,2,4,5-тетрааминопиридина для исходного полимера составляет 10^{-10} – 10^{-8} См/см, для его комплекса с AgNO₂ – 10^{-5} – 10^{-4} См/см, а после восстановления Ag(1) до Ag(0) при использовании NaBH₄ – 25–42 См/см [42].

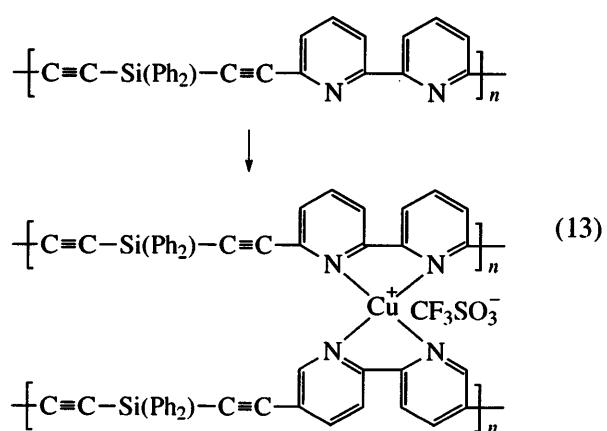
Синтезированы полимеры, содержащие в основной цепи наряду с бипиридиновыми тетрапропилдисиланилен- и дигексилсиленовые фрагменты [43]. Полимеры получали дегалогенированием 1,2-*bis*-(2-бром-5-пиридинил)тетрапропилдисилана и *bis*-(2-бром-5-пиридинил)дигексилсилана в присутствии Ni(0) в качестве катализатора; полимеры имели $M = 11 \times 10^3$ и 9×10^3 соответственно:



($m = 2$, R = Pr; $m = 1$, R = n = C₆H₁₃).

Рутениевые комплексы этих полимеров обладают фотопроводимостью, максимум которой наблюдается при 470 нм, за что ответственно возбужденное состояние связи в Ru(II) лигандной единице.

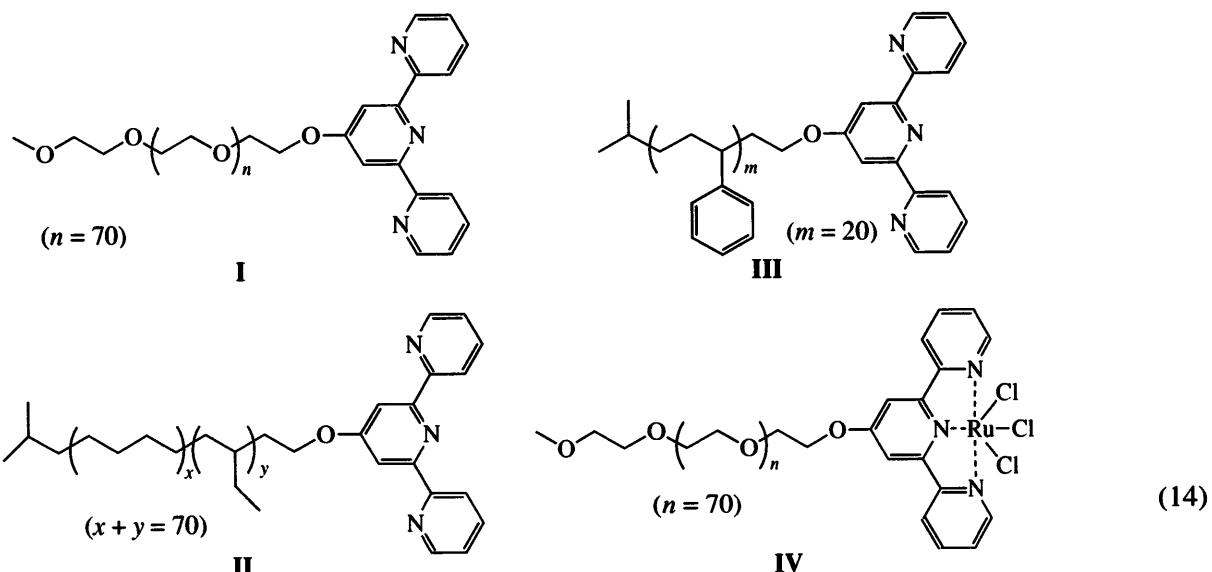
Кремнийсодержащий полимер с 6,6'-бипиридиновыми и ацетиленовыми фрагментами в основной цепи был получен реакцией кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-бипиридина и диэтинилдифенилсилана в присутствии палладиевого катализатора {[P(C₆H₅)₂PdCl₂]}, CuI и P(C₆H₅)₃; выход полимера достигал 86%, $M \sim 8 \times 10^3$ [44]. Его взаимодействием с трифторметансульфонатом меди(II) в ацетонитриле с последующим восстановлением моногидратом гидразина был синтезирован нерастворимый медь(I)содержащий полимер:



ПОЛИМЕРЫ С 2,2':2",2"-ТЕРПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Цикл интересных исследований был выполнен по включению в основные полимерные цепи металлокомплексных фрагментов на основе терпиридиновых лигандов, обладающих выдающейся способностью образовывать устойчивые октаэдральные бискомплексы со многими ионами переходных металлов [14, 45–48]. В качестве исходных соединений для включения в полимерные цепи терпиридиновых фрагментов с успехом используют, например, такие коммерчески доступные 4'-производные терпиридина, как 4'-хлортерпиридин и 4'-гидрокситерпиридин [47]. Расположение реакционноспособных функциональных групп в исходном терпиридине в положении 4' предпочтительнее, так как именно оно делает возможным стерически не затрудненное вращение внешних терпиридильных колец, успешно обеспечивая дальнейший процесс комплексообразования. Функциональные группы могут быть введены и в другие позиции терпиридинового лиганда, однако это менее привлекательно со стерических и электронных позиций [46].

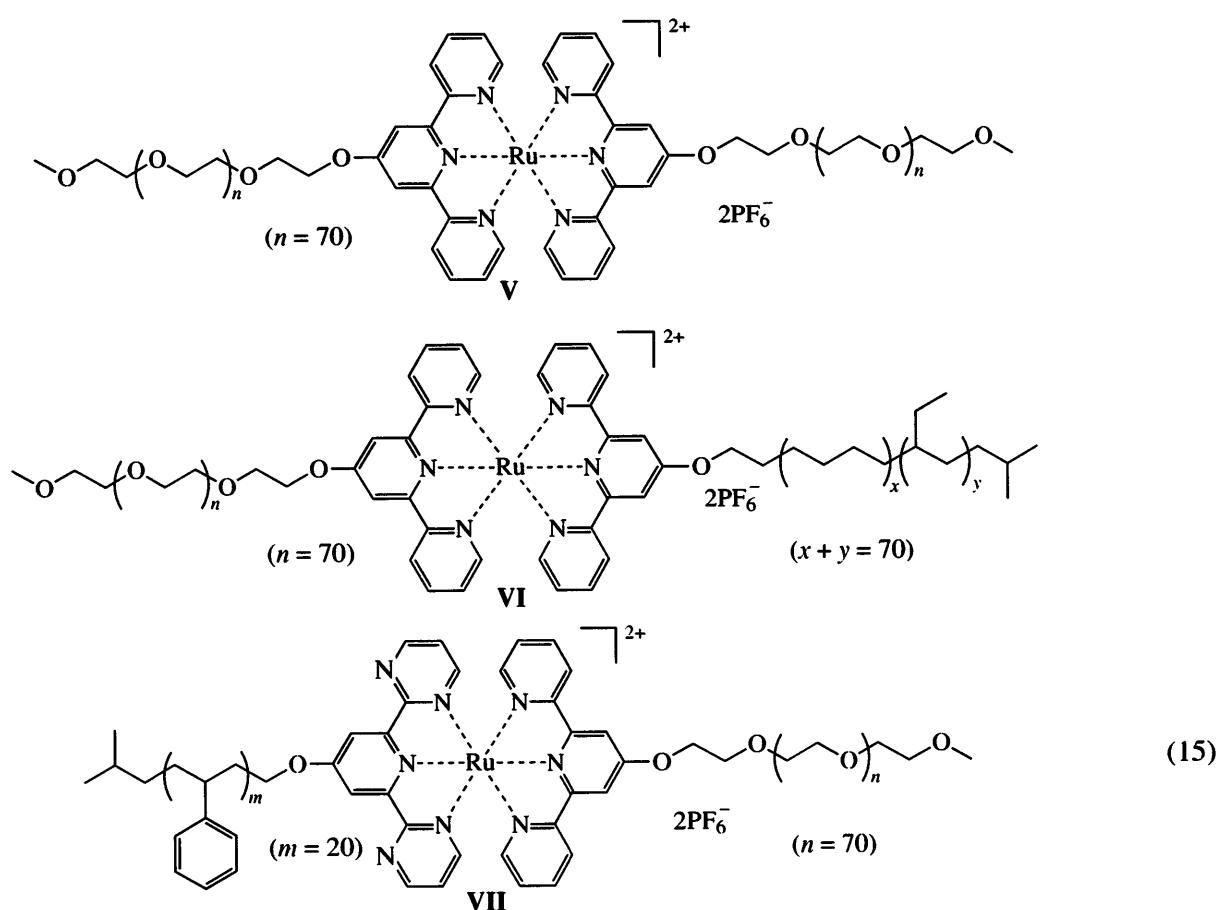
Металлокомплексные терпиридиновые лиганды могут распределяться по основной полимерной цепи статистически или на ее концах [46]. Так, описано введение терпиридинового лиганда (например, за счет использования 4'-хлор-2,2':6,2"-терпиридина) в различные полимеры с концевыми гидроксильными группами (полиэтиленоксид (I), полиэтиленсабутилен (II), полистирол (III) [45, 46]:



Чтобы получить сополимер типа АВ, полиэтиленоксид с концевой терпиридиновой группой был обработан RuCl_3 , в результате чего получен монокомплекс IV, который затем был подвергнут взаимодействию с полимерами с концевыми терпиридиновыми группами соединений I–III соответственно, что привело к образованию сополимеров типа А, АВ и АВА.

Восстановителем служит этанол, а катализатором – N-этилморфолин. При этом Ru^{3+} -ион восстанавливается до Ru^{2+} -иона. Итак, образование комплекса происходит между полимером IV и полимерами I–III.

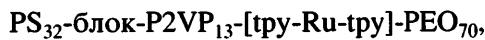
Сополимеры V–VII были выделены после обмена противоиона добавлением NH_4PF_6 [45]:



Отмечено, что рассматриваемые металлосупрамолекулярные блок-сополимеры A-[Ru]-B – амфи菲尔ные вещества, способные к мицеллообразованию. Термические, механические и фототехнические свойства таких блок-сополимеров могут варьироваться в широких пределах изменением как MM и химического строения составляющих блоков, так и природы металлического центра [45]. Это открывает возможность создания на их основе новых интересных интеллектуальных систем. Супрамолекулярная связь позволяет придавать таким материалам электро-, фотохимические и восстановительные свойства, отсутствующие у ковалентных аналогов. Комплексы в мицеллярных системах могут быть перспективны с точки зрения катализа и нанотехнологий [49].

Исследовано образование мицелл амфи菲尔ного рутенийсодержащего гидрофильно-гидрофобного блок-сополимера VII в воде. Для получения мицелл сначала растворяли сополимер в общем для двух блоков растворителе (ДМФА) и добавляли воду в качестве осадителя, чтобы вызвать агрегацию ПС-блока, и далее удаляли из системы ДМФА. Эти мицеллы относительно бистерпиридин-Ru²⁺-фрагмента стабильны при температурах 20–70°C, pH 0–14 в системе чистая вода–1 M NaCl. Отмечено, что образованные первичные мицеллы обнаруживают сильную тенденцию к агрегации в более крупные образования [47, 49].

Синтезирован pH-чувствительный амфи菲尔ный терпиридинрутенийсодержащий ([tpy-Ru-tpy]) триблок-сополимер ABC с блочными фрагментами полистирола (PS₃₂), поли-2-винилпиридина (P2VP₁₃) и полиэтиленоксида (PEO₇₀)



где 32, 13, 70 – коэффициенты полимеризации соответствующих блоков [46, 50]. На его основе в воде получены мицеллы, содержащие полистирольное ядро, pH чувствительную поли-2-винилпиридиновую оболочку и полиэтиленоксидный венчик. pH-Чувствительность поливинилпиридиновой оболочки можно варьировать от 1 до 7, что делает полезным использование этих мицелл для капсулирования и(или) высвобождения активных веществ. Изменением значений pH среды от <5 до >5 можно изменять размер ядра мицеллы от 80 до 65 нм. Такие мицеллы благодаря их чувствительности можно успешно применять в качестве переносчиков лекарств в ткани живого организма [46, 50].

Бис-(2,2':6',2"-терпиридин)рутениевая связь в таких системах очень устойчива и сохраняется в

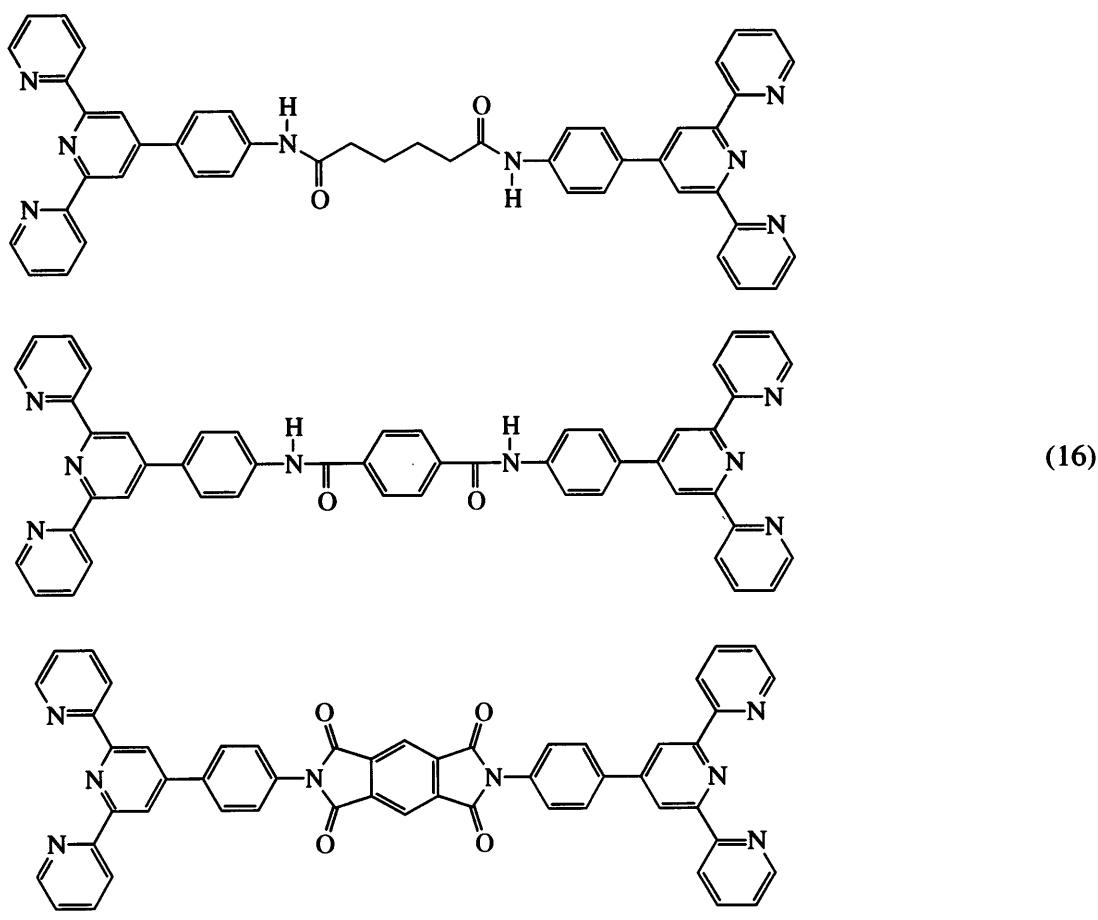
водной среде при различных значениях pH. Однако комплекс может раскрываться под действием большего избытка сильного конкурирующего лиганда. Это позволяет высвобождать полиэтиленоксидные корональные цепи из металлосупрамолекулярных мицелл, что может быть использовано для химической модификации таких мицелл в нанотехнологиях [46, 50, 51].

На основе полиэтиленоксида с концевой терпиридиновой группой синтезированы супраметаллические водорастворимые полимеры с различными ионами переходных металлов [47, 52]. Показано, что полимеры, содержащие Fe(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II), декомплексуются при высоких и низких значениях pH (13 и 1 соответственно). Медь(II)-полимерные комплексы диссоциируют после растворения в течение нескольких дней при низких pH, в то время как содержащие Ru(II) и Ni(II) металлополимеры не чувствительны к pH в интервале 0–14 в течение нескольких дней. Это открывает возможность использовать такие системы в качестве переключаемых интеллектуальных материалов.

На основе терпиридина с функциональной изоцианатной группой в положении 4' и полимеров с концевыми гидроксильными и аминогруппами были получены соответствующие терпиридинсодержащие металлосупрамолекулярные полиуретаны и полимочевины [46]. В среде ДМСО в присутствии KOH 4'-хлор-2,2':6',2"-терпиридин активно вступает в реакцию и с политиоэфирами с концевыми тиольными группами, образуя соответствующие терпиридинсодержащие полимеры с тиоэфирными фрагментами [14].

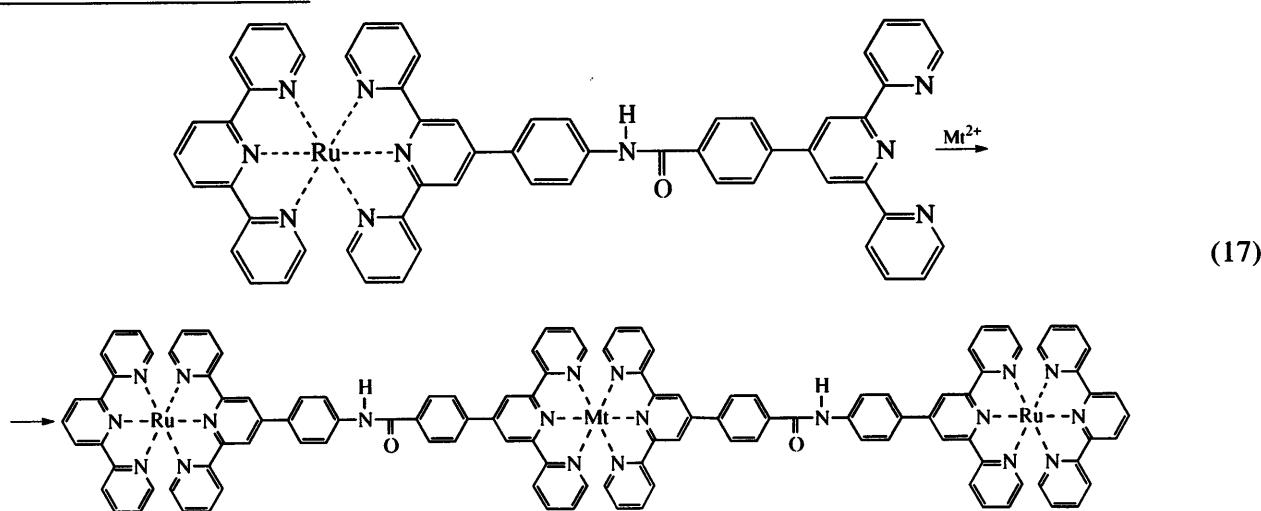
Разработаны также различные биополимеры (энзимполимергибридные, олигонуклеотидные, олигодезоксирибонуклеотидные, протеиновые и другие системы) с терпиридинметаллическими комплексами, интересные, например, в качестве флуоресцентных сенсоров и маркеров [53, 54]. В ряде случаев терпиридин-лантанидным хелатным фрагментам в этих системах свойственна длительная флуоресценция, что важно, в частности, для проведения различных измерений [47].

Интересные возможности синтеза металлосупрамолекулярных терпиридинсодержащих полимеров открылись при использовании для их получения 4'-(4-анилино)терпиридина, конденсацией которого с пиromеллитовым диангидридом, терефталоилхлоридом или адипинилхлоридом синтезированы новые битерпиридиновые лиганды с фениленимидными, фенилен- и алкиленамидными центральными фрагментами [55, 56]:



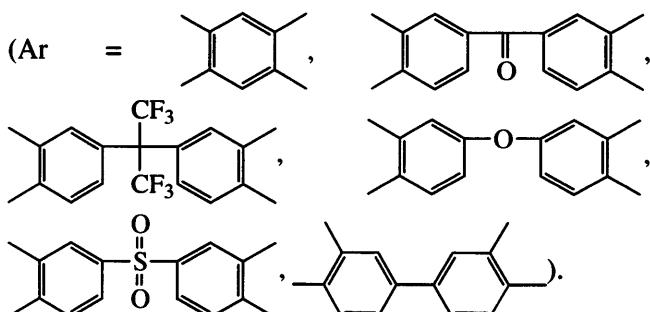
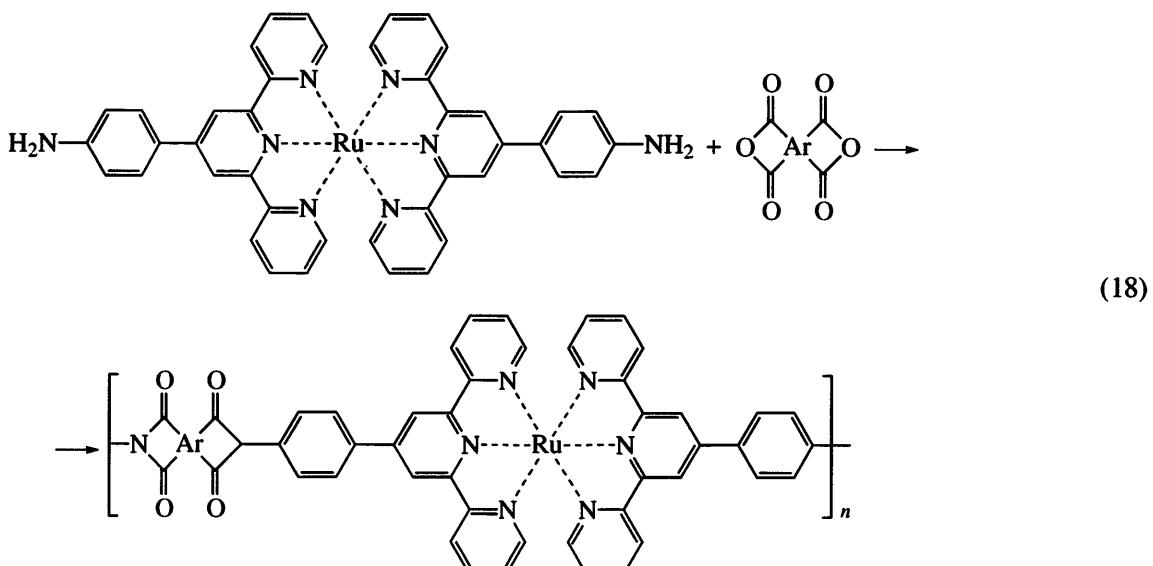
Их последующее взаимодействие с предварительно закомплексованным ион-металлическим лигандом приводило к образованию соответствующих металлокомплексных полимеров с октаэдрическим битерпидиновым комплексом.

На основе *бис*-[4'-(4-анилино)терпиридили]рутенийевого(II) комплекса и 4'-(4-хлоркарбоксифенил)терпиридина осуществлен также синтез своеобразных металлокомплексов амидного типа (Co(II), Fe(II), Ru(II)) с терпиридиновыми фрагментами [57]:



Поликонденсацией *bis*-[4'-(4-аминофенил)терпиридин]рутений(II) гексафторфосфинатного комплекса с диангидридами ароматических тет-

ракарбоновых кислот синтезированы терпиридинсодержащие металлосупрамолекулярные полилимиды.

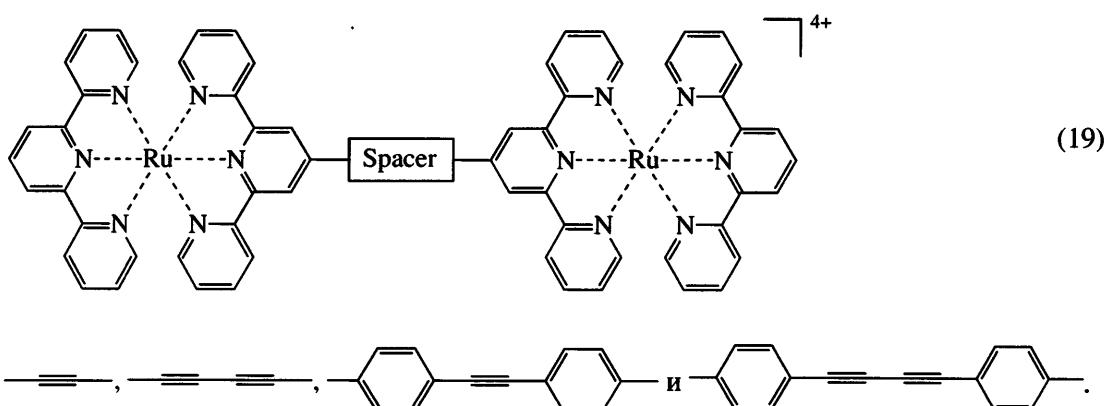


Первую стадию – образование полиамидокислот, проводили в N-метилпирролидоне при 25°C в течение 2 ч; циклизацию осуществляли в смеси пиридина с уксусным ангидрилом 3 ч при 90°C [58].

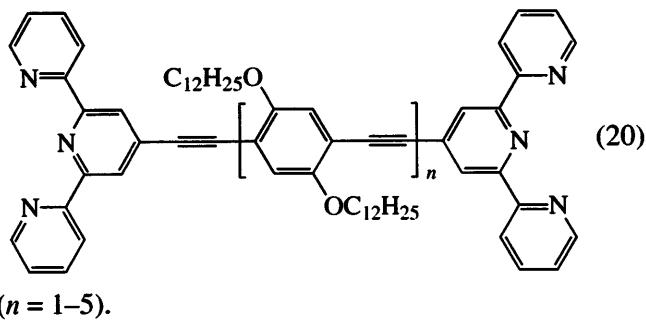
Электронная и дырочная проводимость этих полилимидов имеет порядок 10^{-4} см² В/с, максимум люминесценции светоиспускающего диода 120 кД/м².

Изучены фотохимические свойства цинксодержащих и свободно-основных порфиринов, ковалентно связанных с бистерпиридильными комплексами рутения(II) и родия(III). Скорость фотоинициированного переноса электронов в таких системах составляет около 10^{12} с⁻¹ [59].

Стремление к получению фотоактивных проводящих материалов стимулировало развитие исследований в области терпиридиновых производных с жесткими алкинильными мостиками. Осуществлен синтез олигомеров с концевыми рутениевыми терпиридиновыми комплексами и алкинильными связками (Spacer), содержащими от одной до четырех этинильных групп [59]. Ниже представлены примеры таких олигомеров [14, 59].



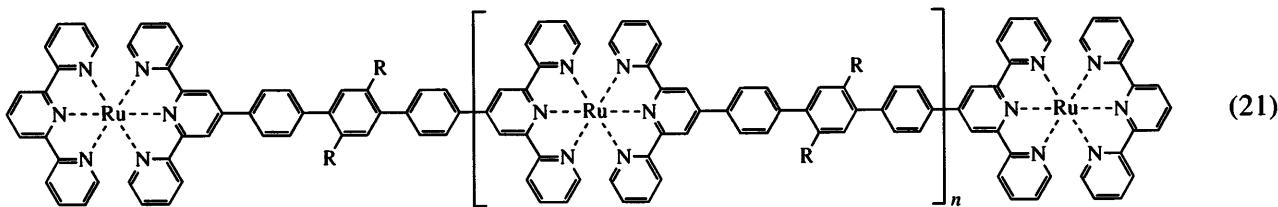
Полиалкинильные фрагменты в этих системах позволяют быстро осуществлять обмен электронов между фотоактивными комплексными концевыми группами. Восстановлением таких олигомеров можно получить молекулярные пленки, содержащие металл, диспергированный вдоль основной цепи сопряжения. Недостатком рассматриваемых жесткоцепных соединений данного типа является значительное уменьшение их растворимости с увеличением числа ацетинильных групп. Однако это можно устранить включением длинноцепных алифатических заместителей ($C_{12}H_{25}O$) в 2,5-положение ароматических ядер мостиковых групп [14, 60]:



Энергия абсорбции рассматриваемых олигомеров уменьшается с увеличением в них числа повторяющихся единиц. Эмиссия при $n = 1$ составляет 434 нм, а при $n = 5 - 472$ нм.

Синтезированы жесткоцепные полимеры с олигофениленвиниловыми фрагментами между металlobистерпиридиновыми комплексами [61]. Отмечено, что содержащие Ru(II) металло-полимеры благодаря сопряжению полимерной цепи обладают интересными фотофизическими свойствами. Им свойственна флуоресценция даже при комнатной температуре.

Введение в ароматические ядра двух π -гексильных заместителей при использовании 2',5'-дигексил-*n*-терфениленовых фрагментов в качестве мостиковых групп способствует увеличению растворимости жесткостержневых терпиридинрутенийупрамолекулярных полимеров, представленных на схеме (21), но сказывается отрицательно на их электронопроводящих свойствах [62, 63].

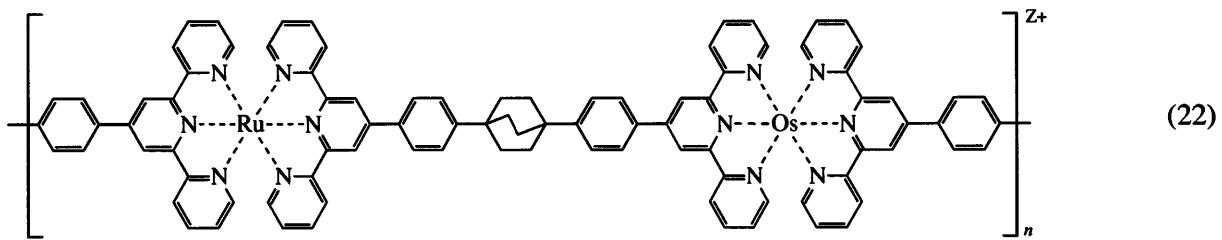


Синтез полимеров с коэффициентом полимеризации $n \geq 30$ осуществляли взаимодействием 4,4"-*bis*-(2,2':6',2"-терпиридин-2',5'-дигексил-*n*-терфенила) с $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, активированного в системе $AgBF_4$ -ацетон. При этом одновременно с ростом полимерной цепи центры Ru(III) превращаются в Ru(II) при использовании 1-бутинала в качестве восстанавливающего агента. Эти диамагнитные полимеры легко растворимы в полярных органических растворителях. В DMAA при определении вязкости они проявляют полиэлектролитные свойства. Судя по УФ-спектрам, в них отсутствует внутримолекулярное электронное взаимодействие металлических центров вдоль полимерной цепи. Рутениевые комплексы ведут себя как электроно-независимые [62]. Идентичный полимер, но меньшей ММ, был получен Pd-катализируемой поликонденсацией *bis*-[4'-(*n*-бром-

фенил)-2,2':6',2"-терпиридин]рутений(II) тетрафторбората] и 2,5-дигексилбензол-1,4-дикарбоновой кислоты.

Реакцией 1,4-*bis*-(2,2':6',2"-терпириди-4'-ил)бензола с диацетатом железа синтезированы металлокупрамолекулярные терпиридиновые полимеры полиэлектролитного типа с ионами Fe^{2+} [64]. На основе этого же терпиридинсодержащего лиганда получены рутенийсодержащие олигомеры с семью металлическими центрами.

Осуществлен синтез лиганда, состоящего из двух 4'-(*n*-фенилен)терпиридиновых концевых групп и центрального бицикло[2,2,2]октанового фрагмента; на основе этого лиганда получены комплексы Ru и Os [14, 65]:



Продолжительность жизни комплекса Ru в растворе очень мала (1.1 нс), но в твердом состоянии при 77 К составляет 10.5 мс. Константа скорости переноса энергии от Ru до Os равна 4.4×10^6 с⁻¹. Расстояние атомов металлов в такой фотоактивной молекуле 2.4 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая изложенное выше, следует отметить, что область металлосупрамолекулярных полимеров, содержащих в макромолекулах бипиридиновые и терпиридиновые фрагменты, – это новое направление в полимерной химии, которое начинает интенсивно развиваться в последние годы. Уже на данном этапе синтезированы многие координационные металлополимеры, содержащие в основной полимерной цепи наряду с металлокомплексами 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2"-терпиридина, алкинильные, ариленвениленовые, сопряженные азот-углеродные, циклогетероариленовые, сложноэфирные и простые эфирные, амидные, силановые и другие фрагменты.

Наиболее доступными из них являются бипиридиновые металлосупрамолекулярные полимеры с полиэфирными и полиамидными фрагментами. Синтез этих полимеров детально изученными полиэтерификацией и полиамидированием открывает возможность их получения с высокими молекулярными массами. Как видно из схем (9) и (10), применение же для их синтеза диолов, бисфенолов, диаминов разнообразного химического строения [14, 27, 36] позволяет целенаправленно варьировать их структуру, а следовательно, свойства и перерабатываемость образующихся полимеров в изделия, что важно с практических позиций.

Несомненно интересны и перспективны сопряженные металлосупрамолекулярные полимеры с бипиридиновыми и терпиридиновыми фраг-

ментами в цепи. Именно от них в первую очередь можно ожидать своеобразных электрофизических и люминесцентных свойств. Однако получение их с высокими ММ во многих случаях все еще проблематично.

Помимо металлополимеров, содержащих бипиридин и терпиридин в основной полимерной цепи, кратко рассмотренных в этом обзоре, большой цикл синтетических работ выполнен и по включению металлических комплексов бипиридина и терпиридина в своеобразные дендритные и звездообразные макромолекулы, в полимеры с боковыми цепями и в биополимеры, что нашло отражение в ряде опубликованных обзоров [14, 19, 26, 46, 47].

Несомненно, металлосупрамолекулярные полимеры на основе производных бипиридина и терпиридина еще нуждаются в углубленном и всестороннем изучении. Однако уже сейчас ясно, что у ряда таких металлополимеров могут удачно сочетаться химическая стабильность, окислительно-восстановительные, люминесцентные свойства при большом времени возбужденного состояния. Эти соединения могут играть важную роль в развитии фотохимии, фотокатализа, электрохимии, электролюминесценции и других областей химии и физики. Способные изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий, они создают основу для разработки новых перспективных интеллектуальных полимерных систем.

Внутри- и межмолекулярные супрамолекулярные взаимодействия являются важными для биологических процессов, для стабилизации специфических структур и хранения информации, разработки термообратимых гидрогелей, осцилляторов, флуоресцентных сенсоров, в нанотехнологиях и т.д. Возможная обратимость терпиридинметаллосодержащих фрагментов полимерной цепи под действием электрохимических, термических воздействий, изменения рН среды

[14, 66, 67] открывает возможность создания на их основе разнообразных чувствительных сенсорных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Виноградова О.В. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 6. С. 1084.
2. Виноградова С.В. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1966. С. 59.
3. Виноградова С.В., Виноградова О.В. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1980. С. 10.
4. Lehn J.-M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 69. P. 1.
5. Yamamoto T., Maruyama T., Ikeda T., Sisido M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 19. P. 1306.
6. Hayashida N., Yamamoto T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72. № 5. P. 1153.
7. Maruyama T., Yamamoto T. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 19. P. 3806.
8. Yamamoto T., Yoneda Y., Kizu K. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 11. P. 549.
9. Maruyama T., Kubota K., Yamamoto T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 4055.
10. Maruyama T., Yamamoto T. // Inorg. Chem. Chim. Acta. 1995. V. 238. № 1. P. 9.
11. Wang B., Wasielewski M.R. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 1. P. 12.
12. Chen L.X., Jager W.J.H., Niemezyk M.P., Wasielewski M.R. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 22. P. 4341.
13. Chen L.X., Jager W.J.H., Gosztola D.J., Niemezyk M.P., Wasielewski M.R. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 9. P. 1950.
14. Schubert B.S., Eschbaumer C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 16. P. 2893.
15. Eghe D.A.M., Klemm E. // Makromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 12. P. 2683.
16. Grummt U.W., Birckner E., Klemm E., Eghe D.A.M., Heise B. // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. № 1. P. 112.
17. Peng Z., Gharavi A.R., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 20. P. 4622.
18. Peng Z., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 15. P. 3777.
19. Klemm E., Pautzsch T., Blankenburg L. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 177. № 1. P. 53.
20. Hotzel M., Urban S., Egbe D.A.M., Pautzsch T., Klemm E. // Opt. Soc. Am. 2002. V. 19. P. 4645.
21. Ley K.D., Whittle C.E., Bartberger M.D., Schanze K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 14. P. 3423.
22. Ley K.D., Schanze K.S. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. № 1. P. 287.
23. Ley K.D., Walters K.A., Schanze K.S. // Synth. Met. 1999. V. 102. № 1–3. P. 1585.
24. Walters K.D., Ley K.D., Cavalaheiro C.S.P., Miller S.E., Gosztola D., Wasielewski M.R., Russandri A.P., van Willingen H., Schanze K.S. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 34. P. 8329.
25. Rasmussen S.C., Thompson D.W., Singh V., Petersen J.D. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 12. P. 3449.
26. Kaes C., Katz A., Hosseini M.W. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 10. P. 3553.
27. Yu S.C., Hou S., Chan W.K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3259.
28. Yu S.C., Chan W.K. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1997. V. 38. № 1. P. 123.
29. Hanabusa K., Higashi J.I., Koyama T., Shirai H. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 1. S. 1.
30. Hanabusa R., Higashi J.I., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A. // Macromol. Chem. Phys. Suppl. 1989. V. 190. P. 1.
31. Pappalardo S., Bottino F., Finocchiaro P., Mamo A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 7. P. 1793.
32. Mamo A., Finocchiaro P., Bottino F., Pappalardo S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 9. P. 2237.
33. Yu S.C., Chan W.K. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 4. P. 213.
34. Zhang K., Kumar G.S., Neckers D.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1213, № 5. P. 1293.
35. Zhang K., Neckers D.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 3115.
36. Кеитов М.Л., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Ходлов А.Р., Виноградова С.В., Гаркуша О.Г. // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 19.
37. Sun X., Yang Y., Lu F. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 833.

38. Chen C.-T., Hsu T.-S., Jeng R.-J., Yeh H.-C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 3. P. 498.
39. Ng P.K., Wong C.T., Hou S., Chen W.K. // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1999. V. 40. № 2. P. 1212.
40. Evers R.C., Moore G.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1986. V. 24. № 8. P. 1863.
41. Yu S.C., Gong X., Chan W.K. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 17. P. 5639.
42. Tan L.S., Burken J.L., Simko S.R., Alexander M.D. // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. V. 20. № 1. P. 16.
43. Tokura S., Yasuda T., Segawa Y., Kira M. // *Chem. Lett.* 1997. № 11. P. 1163.
44. Corriu R.J.P., Douglas W.E., Yang Z., Karakus Y., Cross G.H., Bloor D. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 455. № 1. P. 69.
45. Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 20. P. 3825.
46. Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 19. P. 1413.
47. Andres P.R., Schubert U.S. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 13. P. 1043.
48. Constable E.C. // *Adv. Inor. Chem. Radiochem.* 1986. № 1. P. 69.
49. Gohy J.-F., Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 12. P. 4560.
50. Gohy J.-F., Lohmeijer B.G.G., Varshney S.K., Decamps B., Leroy E., Boilean S., Schubert U.S. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 26. P. 9748.
51. Gohy J.-F., Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2002. V. 23. № 9. P. 555.
52. Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 8. P. 1072.
53. Hakala H., Maeki E., Loennberg H. // *Bioconjugate Chem.* 1998. V. 9. № 3. P. 316.
54. Velonia K., Thordarson P., Andres P.R., Schubert U.S., Rowan A.E., Nolte R.J.M. // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 2003. V. 44. № 1. P. 648.
55. Storrier G.D., Colbran S.B., Craig L.C. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. V. 21. № 13. P. 2185.
56. Storrier G.D., Colbran S.R., Craig D.C. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997. V. 22. № 18. P. 3011.
57. Storrier G.D., Colbran S.R. // *Inorg. Chem. Acta.* 1999. V. 284. № 1. P. 76.
58. Ng W.Y., Gong X., Chan W.K. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 8. P. 1165.
59. Harriman A., Ziessel R. // *Chem. Commun.* 1996. № 7. P. 1707.
60. Khatyr A., Ziessel R. // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. № 16. P. 3126.
61. El-Ghazary A., Schenring A.P.H.J., Meijer E.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 20. P. 4020.
62. Kelch S., Rehahn M. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 18. P. 5818.
63. Kelch S., Rehahn M. // *Chem. Commun.* 1999. № 10. P. 1123.
64. Schutte M., Kurth A.G., Linford M.R., Colfen H., Mohwald H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. № 20. P. 2891.
65. Barigelli F., Flamigni L., Collin J.-P., Sauvage J.-P., Sour A. // *New J. Chem.* 1995. V. 19. № 8. P. 793.
66. Schubert U.S., Eschbaumer C., Salditt Q. An.T. // *J. Inclusion Polym. Mater. Sci. Eng.* 1999. V. 32. № 1. P. 35.
67. Farina R., Hogg R., Wilkins R.G. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 1. P. 170.

Condensation Metallosupramolecular Polymers Containing Main-Chain 2,2'-Bipyridine and 2,2':6',2"-Terpyridine Moieties

S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, and M. L. Keshtov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Abstract—Methods of preparing diverse metallosupramolecular polymers containing 2,2'-bipyridine and 2,2':6',2"-terpyridine moieties in main chains and their properties have been considered and analyzed. It has been shown that these polymers offer new possibilities for the design of materials possessing valuable specific characteristics.