

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОРГАНИЧЕСКОЙ  
И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МАРГАРЯН КАРИНЕ СЕРЕЖАЕВНА**

**ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И  
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ  
МОНОМЕРОВ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 02.00.06 – “Высокомолекулярные соединения”

Научный консультант:  
доктор хим. наук, профессор  
С.А. Саргисян

Ереван-2016

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|                                                                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                                                        | <b>5</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛОВЫХ, АЗОЛЬНЫХ И ВИНИЛ-АЗОЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....</b> | <b>10</b> |
| 1.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ.....                                                                                               | 10        |

|                 |                                                                                                                                 |           |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.2.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА КАТОДЕ.....                                     | 14        |
| 1.2.1.          | Полимерные покрытия на основе акриловых мономеров. Полимерные покрытия на основе метилметакрилата и его производных.....        | 14        |
| 1.2.2.          | Полимерные покрытия на основе акрилонитрила и метакрилонитрила.....                                                             | 17        |
| 1.2.3.          | Полимерные покрытия на основе других виниловых мономеров.....                                                                   | 20        |
| 1.2.4.          | Электрохимические полимерные покрытия на аноде из различных мономеров.....                                                      | 22        |
| 1.3.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.....                                               | 24        |
| 1.3.1.          | Электросинтез полимерных мембран на основе акриламида и других мономеров.....                                                   | 31        |
| 1.4.            | ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЗОЛОВ.....                                                  | 38        |
| 1.4.1.          | Химическая и электрохимическая полимеризации, комплексобразование винилимидазолов и их производных.....                         | 38        |
| 1.4.2.          | Полимеризация винилимидазола, винилпиразола и их производных....                                                                | 39        |
| 1.5.            | ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛПИРОЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ...                           | 46        |
| 1.6.            | ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИАЗОЛОВ, ВИНИЛТРИАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ.....              | 54        |
| 1.7.            | ХИМИЧЕСКАЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ..                            | 61        |
| 1.8.            | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ.....                                                            | 69        |
| 1.9.            | ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ КОРОНАРНЫХ СТЕНТОВ.....                                                                       | 74        |
| <b>ГЛАВА 2.</b> | <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ИХ ОСНОВЕ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ).....</b> | <b>77</b> |
| 2.1.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И                                                                                  |           |

|                 |                                                                                                                                              |            |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                 | ТРИ-АКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА НА СТАЛЬНОМ АНОДЕ...                                                                                    | 77         |
| 2.2.            | КАТОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ И ЧИСТО ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ.....                                         | 83         |
| 2.3.            | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ.....                                        | 88         |
| 2.4.            | ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ.....                                                     | 96         |
| <b>ГЛАВА 3.</b> | <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СО(ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ) ВИНИЛАЗОЛЬНЫХ, АЦЕТИЛЕНОВЫХ, АЛЛИЛОВЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.....</b> | <b>101</b> |
| 3.1.            | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАЗОЛОВ.....                                                                | 101        |
| 3.2.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛАЗОЛОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ.....                                    | 106        |
| 3.3.            | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛАМИДОМ.....                                                                          | 110        |
| 3.4.            | ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ВИНИЛИМИДАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ.....                                                        | 114        |
| 3.5.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА АНОДЕ.....                                                        | 119        |
| 3.6.            | АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С N-ВИНИЛ-ЛАКТАМАМИ.....                                                                            | 122        |
| 3.7.            | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.....                                                                 | 126        |
| 3.8.            | АДСОРБЦИЯ 5-ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ.....                             | 129        |
| 3.9.            | ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА.....                                                                            | 135        |
| 3.10.           | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОТИАЗОЛА.....                                                            | 138        |
| <b>ГЛАВА 4.</b> | <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕ-</b>                                | <b>142</b> |

|      |                                                                                                                          |            |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|      | <b>РОВ.....</b>                                                                                                          |            |
| 4.1. | ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....                                  | 142        |
| 4.2. | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.....                         | 144        |
| 4.3. | МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ. КАТОДНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-N СВЯЗИ.....                        | 151        |
| 4.4. | СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРОСИММ-ТРИАЗИНА.....        | 156        |
| 4.5. | МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА.....                                                               | 160        |
| 4.6. | ПОЛИМЕРНЫЕ ХЕЛАТЫ Fe, Co И Ni НА ОСНОВЕ 5-ЭТИНИЛ-2НТЕТРАЗОЛА.....                                                        | 164        |
| 4.7. | ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ.....                                                    | 169        |
| 4.8. | МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(2-АМИНОТИАЗОЛА).....                                                | 172        |
| 4.9. | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИАМИНОТИАЗОЛА.....                                                   | 175        |
|      | <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>                                                                                      | <b>178</b> |
| 1.   | ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ.....                                                    | 178        |
| 2.   | ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбции в области НИЗКИХ И ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ..... | 183        |
| 3.   | МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ.....                                                                    | 188        |
| 4.   | МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ.....                                                    | 189        |
| 5.   | МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ, АЛЛИЛОВЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ И ИХ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....           | 190        |
| 6.   | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕ-.....                                                  | 192        |

|                        |                                                                                                          |     |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.                     | ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ (ПОЛИХЕЛАТОВ) И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ | 197 |
| 7.1.                   | Электросинтез полихелатов на основе имидазола и бензимидазола.....                                       | 197 |
| 7.2.                   | Электросинтез полимерных полихелатов и покрытий на основе 5-винил-,<br>этинилтетразолов.....             | 201 |
| 7.3.                   | Примеры электросинтеза композитов, металлосодержащие полимерные покрытия на основе других мономеров..... | 203 |
| <b>ВЫВОДЫ.....</b>     |                                                                                                          | 206 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b> |                                                                                                          | 210 |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b> |                                                                                                          | 252 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Электрохимический способ синтеза полимеров в настоящее время превратился в развитую ветвь химии высокомолекулярных соединений. Электроиницирование применяется при полимеризации конвертируемых обычными методами трудно вступающих в полимеризацию мономеров.

Наиболее реальным практическим применением электрохимической полимеризации является синтез полимерных покрытий на токопроводящих поверхностях, поскольку весь процесс совмещается в одном цикле. Из технологического цикла исключаются такие стадии процесса, как предварительный синтез полимера или олигомера, их последующее растворение и фиксация на поверхности подложки. Другое важное преимущество метода – высокая скорость синтеза пленок и покрытий. Третий положительный фактор – возможность автоматизации технологического цикла.

Важной особенностью электрополимеризации является строгий контроль стадий инициирования полимеризации и обрыва цепи и направленная ориентация макромолекул к поверхности электрода. Действительно, когда в тонком приэлектродном слое градиент напряженности достигает очень больших значений, молекулы мономеров не только подвергаются поляризации, но и имеют определенную ориентацию, которая оказывает влияние на стадию роста макромолекул и, естественно, на свойства полимера.

Электрохимические производства являются типичными примерами ресурсосберегающих технологий. Это в равной степени относится к электрополимеризации – наиболее интенсивно развивающегося направления химии высокомолекулярных соединений.

Электроформирование полимерных покрытий и пленок применяется в химической, нефтехимической, газовой, микробиологической, пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности. Особенно актуален поиск новых полимерных материалов для покрытий коронарных стентов и иммобилизация в этих пленках лекарственных препаратов. Электрохимический метод очень перспективен при синтезе полупроводниковых полимеров и покрытий.

Широкому внедрению методов электрохимической иницированной полимеризации препятствуют низкая эффективность инициирования, необходимость использования дорогостоящих материалов и применение высоких плотностей тока.

Поиск новых пленкообразующих мономеров в ряду аллиловых и ацетиленовых веществ, а также разработка простых и экономично иницирующих систем, обеспечивающих возможность управляемого формирования полимеров и полимерных покрытий с комплексом заданных физико-механических и эксплуатационных свойств, является актуальной проблемой, требующей безотлагательного решения.

**Цель работы.** Разработка доступных и надежных методов электросинтеза новых полимеров и полимерных покрытий на основе акриловых, винильных, винил- и этинилазольных, аллиловых и ацетиленовых мономеров. Исследование возможности электросинтеза полупроводниковых металлосодержащих полимерных покрытий на основе 2-аминотиазола и изучение их свойств.

Одной из задач настоящей диссертационной работы являлось изыскание и разработка более эффективных иницирующих систем для получения полимеров и полимерных покрытий на поверхности электрода.

Исследование механизма протекающих электродных процессов, а также топология пленкообразования. Установление критериев указывающих на возможность образования пленок и покрытий, а также изучение влияния различных факторов на процесс пленкообразования.

Исследование свойств синтезированных полимеров и пленок с целью выявления направления их практического применения.

**Научная новизна.** На основе разработанного электрохимического метода синтезированы линейные и трехмерные полимерные покрытия из акриловых мономеров как на «реакционных» анодах, так и на поверхности катода.

Впервые показана возможность формирования полимерных покрытий электроосаждением из растворов полимеров и полимерных дисперсий на основе винилацетата с кротоновой и акриловой кислотами. При сравнении данных прямой электрополимеризации с электроосаждением готовых полимеров

и олигомеров установлено, что прямой метод электрополимеризации имеет ряд преимуществ.

Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств покрытий синтезированы полимерные покрытия на чисто железном электроде на основе винилацетата и кротоновой кислоты в присутствии фенилдиазония.

Впервые показана, возможность электросополимеризации триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и 1-винилимидазолом.

Электрохимическим методом впервые синтезированы и исследованы полимеры и полимерные покрытия на основе 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-винил-, С-этинилтетразола и триаллилцианурата при различных комбинациях сомономеров.

Впервые на платиновом электроде исследованы основные закономерности адсорбции 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-винил-, С-этинилтетразола для выяснения механизма пленкообразования на поверхности при электрополимеризации.

На основе полученных данных установлено, что стадии инициирования, роста цепи и формирования пленок локализованы на поверхности электрода.

Синтезированы полимерные хелаты на основе имидазола, бензимидазола и изучен механизм комплексообразования.

Впервые изучена электрохимическая полимеризация и комплексообразование С-этинилтетразола.

На поверхностях платинового и стеклоуглеродного электродов впервые синтезированы полупроводниковые полимерные пленки на основе 2-аминотиазола, содержащие родий и золото.

**Практическая ценность.** Синтезированные полимеры на основе акриловых, винил-, этинилазольных, аллиловых и ацетиленовых мономеров предложены для использования в медицине в качестве покрывающих материалов коронарных стентов. Часть полученных полимеров обладает биоразлагающими свойствами и может быть использована при изготовлении биоразлагаемых стентов. Разработанные нами методы металлосодержащих полимеров и композитов могут служить основой для создания полупроницаемых пористых полимерных плёнок, применяемых в мембранных технологиях.



Металлосодержащие нанокompозитные полимеры и покрытия, особенно содержащие серебро, перспективны для медицины, нанофотоники и катализа.

Синтезированные на основе 2-аминотиазола электроактивные полимерные пленки могут быть применены в запоминающих устройствах с фотоэлектродными слоями в приборах экспресс-контроля окружающей среды, в преобразователях солнечной энергии.

Металлосодержащие электроактивные полимеры на основе гетероциклических мономеров применяются в качестве модификаторов свойств электродной поверхности. Предложенный способ полимеризации на частицах диспергированного металла позволяет получить металлополимерные покрытия, обладающие свойствами металлического наполнителя полимерного связующего.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 25 статей и 22 тезиса докладов конференций.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на: III Международной конференции “Физико-технические проблемы электротехнических материалов” (МКЭМК-99) (Москва, 1999); МКЭМК-2001 (Клязьма, 2001 г.); V Международной конференции “Электромеханика, электротехнология и электроматериаловедение” (V-МКЭЭЭ)-2003 (Крым, 2003 г.); “In-ternational Conference “New Polymer Systems for Biotechnology and Biomedical Applications” (Yerevan, 2005); IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007 г.); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.); International Conference “New Polymers and Radioprotectors for Biology and Medicine” (Armenia, Yerevan, 2007); Europe polymer congress (Graz, Austria, 2009); IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) “Физико-химия процессов переработки полимеров” (Иваново, 2009 г.); Евразийском симпозиуме по инновациям в катализе и электрохимии (Алма-Аты, 2010 г.); The 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress Macro 2010 (Glasgow, UK); European Polymer Congress - EPF 2013 (Pisa, Italy, 2013); III, IV, V, VI, VII Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (СМТЭЭ) (Плес, Ивановская обл., Россия,

2011-2015 гг.);

**Структура работы.** Диссертационная работа изложена на 251 страницах компьютерного набора. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, 10-и таблиц и 44-х рисунков, выводов, списка цитируемой литературы (382 библиографических ссылок) и приложения.

# **ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛОВЫХ, АЗОЛЬНЫХ И ВИНИЛАЗОЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

## **1.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

В последние годы электрохимическая инициированная полимеризация начала бурно развиваться. Это связано с возможностями метода, поскольку ответственные за полимеризацию активные продукты образуются в результате электродного процесса. Существует возможность регулирования скорости полимеризации, изменением плотности тока или потенциала электрода. Метод позволяет синтезировать полимеры с узким молекулярно-весовым распределением [1, 2].

Самостоятельным направлением в области электрохимической инициированной полимеризации (ЭХИП) является исследование инициирующей активности продуктов электродной реакции, с участием соединений, являющихся по своей природе мономерами.

Работы в этом направлении можно классифицировать в соответствии с типом инициатора, в качестве которого описаны и органические и неорганические соединения. Чаще всего для электрохимического косвенного инициирования используются неорганические соединения. В качестве мономеров исследуются акриловые мономеры.

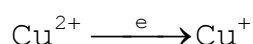
Авторами работ [3, 4] исследована электрохимическая полимеризация акриламида в присутствии  $\text{NaNO}_3$  в диметилформамиде (ДМФА) и в водном растворе. В водном растворе имеет место анодная гель-полимеризация акриламида, тогда как в ДМФА наблюдается одновременно анодная и катодная полимеризация, приводящая к образованию в анодном пространстве нераст-

воримого, а в катодном – растворимого полимеров. В то же время растворимость в воде полимера образующегося в анодном пространстве выше, чем катодного. С помощью ИК спектроскопии установлено, что анодный и катодный полимеры имеют структуру  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH})_2$  и  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$  соответственно.

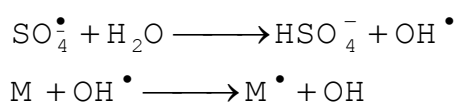
Изучен процесс электрополимеризации акриламида и метакриламида на анодах из металлов переменной валентности [5]. Авторами установлена возможность инициирования полимеризации указанных мономеров продуктами электрохимического растворения анодов из Ni, Co, Cr, Mn в отсутствие инициирующих добавок. Процесс проводили в неводных средах (этиленгликоль, диэтиленгликоль, целлозольв) в присутствии  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ . Приводится механизм инициирования мономер-ионов металла с участием координационных комплексов. Молекулярная масса продуктов составляет 30000-60000.

Исследован ЭХИП акриламида (АА) на различных электродах с использованием электровосстановления пероксосоединений и электроокисления ацетат-ионов [6, 7]. Авторами установлено, что зависимость выхода полиакриламида от плотности катодного тока при использовании в качестве инициатора персульфата калия представляет собой кривую с максимумом при определенной плотности тока и не зависит от природы электрода. Зависимость характеристической вязкости полиакриламида от плотности тока также имеет экстремальный характер.

Для выявления природы промежуточных частиц при электрополимеризации акриловых мономеров (акриламид, акрил- и метакриловая кислоты) в работах [8, 9] использовали вращающийся электрод типа кольцо-диск. В качестве окислительно-восстановительной пары была выбрана  $\text{Cu}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , где  $\text{Cu}^+$  генерировали на диске электродной системы по реакции



Авторы предполагают следующий механизм инициирования



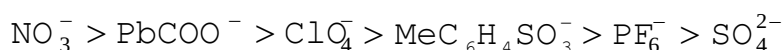
Исследована электрохимическая полимеризация АА на катодах из Fe,

Ti, Al, Mo, Zn, Cu и Ni в присутствии солей арилдиазония общей формулы  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2 + \text{BF}_4^-$  (где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{NO}_2$ ) [10]. Высокая степень конверсии АА (95 %) имела место на медном катоде.

Серия работ [5, 11, 12] посвящена полимеризации акриловых мономеров с использованием “реакционных” электродов из металлов переменной валентности. Было показано, что ред-окс инициирование полимеризации акриламида и метакриламида возможно двумя путями. Первый заключается в инициировании полимеризации посредством донорно-акцепторных комплексов с частичным переносом заряда и в отсутствии специально введенных в реакционную среду окислителей. Например, в случае никелевого электрода происходит образование ионов никеля с низшей степенью окисления, которые легко координируются с молекулами этиленгликоля, используемого в качестве растворителя. В присутствии АА, молекулы растворителя, входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса, замещаются молекулами АА. В результате переноса электрона из высшей занятой молекулярной орбитали молекулы АА на коррелирующую с ней по симметрии орбиталь  $d_{xy}$  иона никеля, происходит образование  $\pi$ -комплекса состава 1:1, который ответственен за реакцию инициирования. Другой путь заключается в образовании ред-окс системы типа  $\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{ROOR}$  предварительным введением в реакционную среду окислителя.

Как указывают авторы, инициирующая активность таких систем в значительной степени зависит от природы среды, в которой образуются ионы низших степеней окисления. Замена воды на апротонный растворитель способствует стабилизации ионов. Однако замена воды на апротонный растворитель, как правило, приводит к подавлению электрорастворения металлов.

В работах Пистана [13-15] изучены закономерности ЭХИП метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН) в различных условиях. Установлено [13], что эффективность блочного ЭХИП метилметакрилата в присутствии солей тетрабутиламмония с различными анионами уменьшается в ряду



Исследована блочная электрополимеризация ММА и АН в присутствии

$\text{HNO}_3$  [14, 15]. При окислении анионов  $\text{NO}_3^-$ , образуются  $\text{NO}_3^\bullet$  – радикалы, которые ответственны за инициирование полимеризации ММА и АН. Установлено, что из анодных материалов наиболее эффективны алюминий, различные графиты и золото. Показано, что на поверхности алюминиевого анода образуется пористый слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с высокой сорбционной способностью, на котором протекает разряд адсорбированных  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_3^\bullet$ . По утверждению авторов, синтезированный полиметилметакрилат высокосиндиотактичен и имеет линейную структуру.

Авторами работы [16] изучено влияние различных факторов на ЭХИП метилметакрилата в азотной кислоте. Установлено, что наблюдаемый пост-эффект не связан с присутствием кислоты. В процессе полимеризации образуются олигомеры, растворимые в метаноле. Электрополимеризация характеризуется гель-эффектом. Полученный полиметилметакрилат имеет узкое молекулярно-массовое распределение. Авторы считают, что свойства полученного таким способом полиметилметакрилата позволяют рекомендовать его для промышленного производства.

Исследовано ЭХИП акрилонитрила и ММА в серной кислоте на катодах Pb, Hg, Al, Pt [17, 18]. По мнению авторов, радикалы иницирующие полимеризацию, образуются на катоде при реакции  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концевыми гидропероксидными группами.

## **1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА КАТОДЕ**

### **1.2.1. Полимерные покрытия на основе акриловых мономеров. Полимерные покрытия на основе метилметакрилата и его производных**

В настоящее время, известны следующие электрохимические полимерные покрытия (ПП) – полиакрилатные, поливинилацетатные, полистирольные, полиамидные, поликсилиеновые, полифениленоксидные и др. Несмотря на то, что исследования последних лет направлены на выявления систем, из ко-

торых можно получить те или иные электрохимические ПП, уже сейчас некоторые из них могут найти применение в таких областях, как электроника, медицина, радиотехника и т.д.

Наибольшее число работ посвящено электрохимическому получению полимерных покрытий из эфиров метакриловой кислоты. Первые широкие исследования были проведены на примере ММА [19-21]. Полиметилметакрилатные (ПММА) полимерные покрытия образуются на катодах из различных металлов, а на Pt и Al, ПП образуется и на аноде.

Электролиз проводили в водно-органических средах в гальваностатическом и потенциостатическом режиме. В водно-этанольной среде пленки ПММА формируются быстрее, чем в других растворителях.

Поскольку ПММА покрытия обладают большой пористостью, они не представляют самостоятельного интереса. Однако их можно использовать для формирования грунтовок с высокой адгезией. Праймер-слой можно модифицировать полимеризацией на поверхности другого мономера, который способен к ковалентному связыванию через эфирные группы [22]. К грунтовочному покрытию можно также прививать пептиды, протеины, красители, лекарственные и антибактериальные средства [23].

При ЭХИП ММА в смеси мономеров (попарно ММА-глицидилметакрилат, ММА-акрилонитрил и ММА-метакрилотитрил) [22], меняются свойства ПММА покрытий. Для достижения электросополимеризации двух мономеров необходимо, чтобы индивидуальные потенциалы электровосстановления мономеров были хотя бы близки.

При электросополимеризации ММА с 2-этилгексасилакрилатом в ДМФА на поверхности углеродных волокон показано, что энергетически микрогетерогенность поверхности волокна оказывает значительное влияние на процесс привитой сополимеризации, в результате чего возможно образование локальных наростов [24].

Исследована электрополимеризация ММА в ДМФА в присутствии нитрита натрия [25]. После высушивания образуются равномерные, блестящие и прочные покрытия. Качество покрытий, в том числе и его толщина, зависит от параметров проведения электролиза (плотность тока, напряжение на элект-

тродах и т.д.). С течением времени на поверхности ПП появляются отдельные трещины, которые в дальнейшем охватывают все покрытия.

При замене  $\text{NaNO}_3$  на перхлорат тетраэтиламония получены более качественные ПММА покрытия [26]. На катоде образуются ПП, которые после сушки в течении 2 ч при 80-90 °С становятся менее склонны к растрескиванию.

Зависимость массы ПП от продолжительности электролиза имеет максимум при  $\tau = 3 - 5$  мин. Резкое уменьшение массы ПП в зависимости от продолжительности процесса в более 5 мин, обусловлено растворением полимера в электролите. ПММА покрытия получены также на других металлах, а именно: меди, свинце, алюминии, никеле, титане, индии, тантале.

Для образования ПММА покрытий, предложена следующая система  $\text{MMA}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{MgCl}_2$  для электрополимеризации [27]. При напряжении 2,5 В, в течение 3,5 ч на поверхности катода получается равномерный белый губчатый осадок обладающий плохой адгезией, при замене электролита на ацетат лития в течение 6 ч. При напряжении 4 В на катоде формируется очень тонкий ПП.

Недостатками ПММА покрытий являются слабая адгезия к металлу, хрупкость, относительно быстрое растрескивание и отслоение от металла, растворимость в органических растворителях и т.д. При введении в систему 10 % (масс.) пластификатора – дибутилфталата, время до начала растрескивания покрытий увеличивается до одного года.

На катоде при напряжении 6-6,5 В в течение 1 мин в ДМФА из этилметакрилата, в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  формируются тонкие, блестящие и прозрачные ПП, толщина которых находится в пределах 0,5-5 мкм [28]. Оптимальные режимы сушки ПП: температура 80-100 °С,  $\tau = 5 - 10$  мин. Тонкие ПП используются для изоляции сульфидно-свинцовых фотосопротивлений. При этом кратность изменения сопротивления фоторезисторов возрастает в 1,5-3 раза.

Равномерные ПП, обладающие хорошей адгезией, могут быть получены из изобутилметакрилата в диметилсульфоксиде (ДМСО) при объемном соотношении мономер-растворитель 1:1 [29].



Применение *трет*-бутилакрилата и *трет*-изоамилметакрилата в ДМСО позволяет получить осадки только в вязкотекучем состоянии при обычной температуре, т.к. образующие полимеры имеют низкую температуру стеклования. Все эти осадки имеют хорошую адгезию к металлу. Высокой адгезией и повышенной твердостью обладают ПП, полученные при электросополимеризации *изо*-бутилметакрилата и метакрилонитрила в ДМФА.

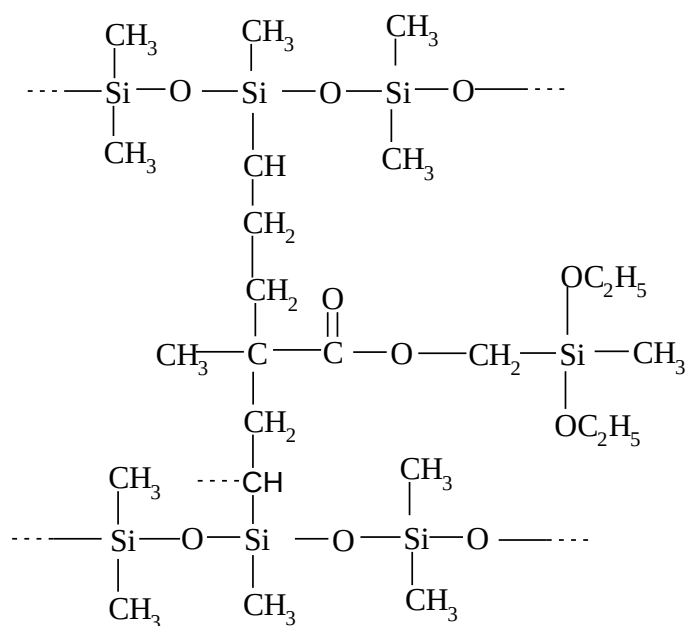
ПП, из-за плохой рассеивающей способности системы, можно наносить только на изделия простой конфигурации.

Авторы работ [30, 31], из метакрилатметилендиэтоксиметанметилсилана в ДМФА и ацетоне, в присутствии  $\text{NaClO}_4$  на стальном и алюминиевом катодах получили кремнийсодержащие ПП. При замене ДМФА на ацетон масса ПП значительно уменьшается. Равномерные ПП получают в ДМФА при плотности тока  $j = 0,1 - 5,0 \text{ мА/см}^2$  в течение 1-4 мин.

При сополимеризации вышеуказанного мономера с низкомолекулярным винилсодержащим силоксановым каучуком в смеси растворителя ДМФА – хлороформ и ацетон-хлороформ в присутствии  $\text{NaClO}_4$  на стали, алюминии и графите образуются ПП с более высоким содержанием кремния.

Оптимальный режим процесса:  $j = 0,1 - 0,01 \text{ мА/см}^2$ ,  $\tau = 3 \text{ ч}$ . На удельную массу ПП влияет концентрация компонентов системы. Толщина покрытия, при изменении его массы от 1 до  $5 \text{ мг/см}^2$  колеблется в пределах 2,5-20 мкм.

С помощью ИК-спектроскопии подтверждено, что при электрополимеризации образуется сополимер из указанных мономеров и по-видимому, имеет следующее строение [31]:

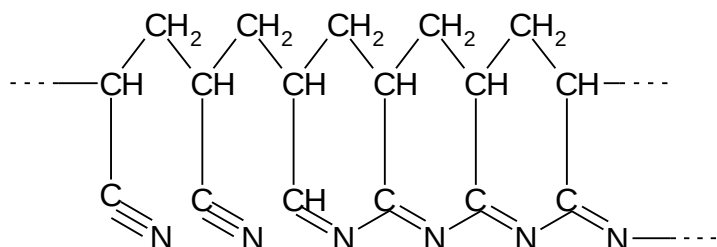


### 1.2.2. Полимерные покрытия на основе акрилонитрила и метакрилонитрила

Акрилонитрил и метакрилонитрил (МАН) образуют ПП на различных металлах, как в отсутствии растворителя, так и в воде и органических растворителях в широком интервале токов и напряжений [32-42].

Процесс ЭХИП акрилонитрила на катоде авторы работы [32] проводили в режиме постоянного тока ( $j = 0,5 - 3,8 \text{ mA/cm}^2$ ), постоянного напряжения [27] и постоянного потенциала (от  $-1,4$  до  $-2,5 \text{ В}$ ) относительно хлорсеребряного электрода [33]. Полученные ПП, в зависимости от условий процесса, имели различные оттенки – желтого, оранжево-желтого, темно-желтого цвета.

Несмотря на то, что процесс проводился при комнатной температуре, полимерные пленки имели пространственную структуру [34].



После сушки при комнатной температуре ПП растрескиваются и при погружении в воду отслаиваются от поверхности металла [33]. Термообработка при  $100^\circ\text{C}$  улучшает качество покрытий [27].

При катодном потенциале с не прерывающим потенциалом электровосстановления АН, полимер прочно связан с металлом. При отрицательных потенциалах происходит десорбция полимера и полимер переходит в раствор [35]. Скорость ЭХИП возрастает с ростом концентрации мономера, однако качество ПП ухудшается. Оптимальной является концентрация АН 20-60 масс. %.

На ЭХИП АН и свойства ПП большое влияние имеет природа растворителя [36]. Так, в диоксине покрытие является пленкой, в ДМФА, тетрагидрофуране (ТГФ),  $H_2SO_4$ ,  $CH_3OH/HCl$  – имеют порошкообразную структуру, в ацетонитриле, EtOH, метаноле, этилцеллозольве – практически не образуются. Катодная ЭХИП АН ингибирует в пропиленкарбонате и пиридине.

Концентрация мономеров в двойном слое уменьшается при увеличении полярности растворителя, который вытесняет мономер из предэлектродного пространства.

Таковыми же конкурентами являются электролиты. Большое влияние на ЭХИП АН оказывает состояние поверхности электрода. На окисленных участках ( $Al_2O_3$ , NiO) покрытия вовсе не образуются.

В водно-метанольном растворителе в присутствии  $K_2S_2O_8$  на стальных анодах получены полиакрилонитрильные ПП. Полимеризация инициируется ред-окс системой: персульфат –  $Fe^{2+}$  [37], последний получается в результате электрорастворения стального электрода. Оптимальный режим процесса:  $j = 1.3 \text{ мА/см}^2$ ,  $\tau = 5 - 7 \text{ мин}$ . Состав электролита 8-9 % (об.) АН, 0,035% (масс.)  $K_2S_2O_8$ . Кривая зависимости удельной массы от концентрации АН имеет максимум. Для улучшения пленкообразующих свойств АН, исследована возможность сополимеризации АН с другими мономерами [38, 39].

Содержание сомономера снижается с увеличением потенциала его восстановления. Скорость роста покрытия зависит от природы сополимеризуемого компонента: АН – винилацетат < АН < АН-МА < АН- $\alpha$ -метилстирол < АН-стирол < АН-этилакрилат < АН-ММА. Рост полимера на поверхности электрода приводит к изменению емкости двойного слоя [40].

Электрохимическая сополимеризация АН с акриловой кислотой в вод-

ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к формированию прочно адгезированного ПП [41]. С увеличением продолжительности процесса удельная масса ПП постепенно увеличивается. ПП образуются на катоде, изготовленном из различных металлов: Al, Ni, Cu, сталь. Установлено, что плотные ПП образуются при объемном соотношении АН: акриловая кислота – 1:1.

Удельная масса, твердость и адгезия сухих ПП, полученных при объемном соотношении мономеров 1:1, зависит от материала электрода.

Электрохимическая полимеризация метакрилонитрила возможна в органических растворителях, при катодных потенциалах, выбранных с каждой стороны концентрационного пика мономеров [42]. В обоих случаях образующиеся ПП прочно сцеплены с поверхностью электрода [43].

Способность МАН формировать полимерные пленки на вращающемся дисковом катоде даже при скорости  $10000 \text{ об.мин}^{-1}$  [44] указывает на то, что пленкообразование начинается непосредственно на поверхности электрода и не может быть результатом осаждения полимера из раствора [45]. Гомогенные пленки полиметакрилонитрила, прямо связанные с катодом, формируются в безводном ацетонитриле, тогда как кротононитрил, отличающийся только метильной группой, ингибирует пленкообразование [46].

### **1.2.3. Полимерные покрытия на основе других виниловых мономеров**

Особенности формирования ПП из стирола исследованы в работах [47, 48]. При ЭХИП системы 60 % (об.) стирола и 40 % (об.) ДМФА в присутствии 0,4 (масс. %) перхлората тетраэтиламмония за сравнительно короткое время на стальном катоде образуется вязкий слой. После сушки при 70-80 °С формируется прозрачные ПП толщиной 1-10 мкм с молекулярной массой 7000-10000.

Для получения прозрачных блестящих и равномерных по толщине полистирольных ПП необходимо проводить процесс в течение 1 мин при силе тока 85 мА. При этом выход по току составляет 0,9 мг/Кл. Электрическая прочность ПП составляет 25 мВ/м.

Из вышеуказанной системы на поверхности полупроводниковых элемен-

тов формируются полистирольные покрытия при постоянном напряжении 17-20 В [28]. Сушку ПП проводили при температуре 80-100 °С в течении 5 мин. В этом случае темновое сопротивление, а также кратность изменения сопротивления фоторезисторов обычно уменьшается в 1,5-3 раза.

Очень тонкий, едва различимый ПП на основе стирола образуется на алюминиевом катоде при напряжении 12 В и при продолжительности 6 ч, в системе стирол-метанол- $\text{NaNO}_3$  [27].

С целью получения трехмерных ПП исследована возможность электрохимической сополимеризации стирола с триакрилоилгексагидро-симм-триазином на различных электродах [49].

Показана возможность электросинтеза непроводящих сополимерных пленок на основе производных стирола и АН на Ni катоде при  $E = -2\text{В}$  (х.с.э.) [50].

Винилацетат (ВА) образует ПП, как на катоде, так и на аноде [37, 51]. Однако, анодные ПП загрязнены продуктами анодного растворения металлов и скорость анодного процесса в 2-3 раза ниже. Процесс имеет индукционный период примерно 2-4 ч. Высокая изолирующая способность и низкая набухаемость поливинилацетатных покрытий ограничивает толщину ПП. Скорость образования покрытия зависит от материала электрода: нержавеющая сталь < Pt < Ti < Pb <

< Al < Ni < Zn. Катоде из Cr, Cu, Cd не пригодны для покрытия, т.к. уже при  $j = 0,5 \text{ мА/см}^2$ , подвергаются коррозионному разрушению. Сополимеризация ВА с акриламидом и формальдегидом на стальном катоде приводит к образованию пористой ПП со слабой адгезией к металлу. Поливинилацетатные покрытия неустойчивы в 20%-ном  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ , что объясняется способностью полимера гидролизаваться в водных растворах кислот и щелочей с образованием водорастворимого поливинилового спирта. Покрытия устойчивы в 20 %-ном  $\text{NaCl}$ . Сухие поливинилацетатные покрытия не электропроводные и имеют сопротивление  $10^{11}$ - $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}^{-1}$ .

ЭХИП полиуретановых олигомеров с акриловыми концевыми группами [52] приводит к образованию сетчатых структур. Отвержденное на воздухе покрытие является нерастворимым полимером, который можно использовать

как защитное покрытие от ультрафиолета.

Коррозионнозащитные силановые покрытия образуются при электрополимеризации метил-, винил-, додецилтриметоксисилана на алюминиевых сплавах [53, 54].

Высокое экранирующее свойство таких пленок обусловлено присутствием длинных гидрофобных додециловых цепочек в скелетной структуре полимера.

Электровосстановление виологена приводит к формированию на катоде нерастворимой пленки поливиологена [55].

Электрополимеризация *n*-ксилилен-бис-(трифенилфосфоний бромида) в ацетонитриле приводит к образованию полифениленвинилена [56]. Электролиз проводят без электролита, поскольку сам мономер обладает хорошей электропроводностью. ПП прозрачные, плотные, с высокой адгезией к подложке. Данные ИК спектров свидетельствуют об устойчивой Р-С связи в полимерной цепи. Полимер характеризуется смещением спектра фотолюминесценции в ультрафиолетовую область.

#### **1.2.4. Электрохимические полимерные покрытия на аноде из различных мономеров**

Анодная электрополимеризация 4-нитро-1,2-фенилендиамина в различных электролитах при длительном циклировании потенциала  $E = -0,15 - +1,10$  В (х.с.э.) приводит к формированию ПП на *Au* и стеклоуглероде [57]. Удельная масса ПП и восстановление нитрогрупп зависят от pH среды и количества цикла.

Показана возможность ЭХИП циклодекстрин-4-аминофенила на *Pt* в водной среде в присутствии гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина [58].

Установлено, что при низких окислительных потенциалах на платиновом электроде выделяются олигомеры аминобифенила. При высоких анодных потенциалах олигомеры становятся растворимыми и удаляются с электрода.

На поверхности углеродистой стали синтезированы коррозионнозащит-

ные покрытия из водорастворимых производных лигнина [59]. Такие покрытия действуют эффективнее, чем стандартные ингибиторы коррозии.

Электроокисление фенола [60, 61] аминифенола [62, 63] и бисфенола [64] на Pt, Cu, стеклоуглероде и углеродных волокнах приводит к образованию на поверхностях анодов гомогенной пленки с высокой адгезией к электроду, нерастворимой в обычных растворителях. Такие пленки интересны как материалы-протекторы, хорошо защищающие от коррозии.

В качестве ред-окс маркера обрастания электрода полимером используют электродную реакцию ферроцианид-ионов. Аналогичным методом установлено образование пленки на стеклоуглероде при окислении *n*-нонилфенола [65].

Как для катодной, так и для анодной электрополимеризации важное значение имеет выбор растворителя. Показано, что ЭХИП акрилонитрила и ВА на стали в водном растворе, протекает с высоким выходом, но образующиеся пленки рыхлые и неоднородные. Использование же водно-метанольных смесей, в которых исходные мономеры растворимы, а полимеры не растворимы, позволяет получить плотные равномерные ПП [66].

ЭХИП акрилонитрила в  $H_2SO_4$  на аноде приводит к образованию пленки. Установлено, что процесс протекает по радикальному механизму.

Сополимеризация стирола с малеинимидбензойной кислотой, тиюфеном и пирролом приводит к синтезу сополимеров через тиенильные группы боковых цепей. Изолирующие покрытия образуются также при ЭХИП 1,4-бис-(2-метилстирол) бензола и его сополимеризации с пирролом, проводимость которого составляет  $7 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при толщине 0,1 мкм [67].

ЭХИП аллилбензола в режиме циклирования потенциала сопровождается образованием нерастворимого полимера на поверхности анода [68]. Скорость процесса зависит от концентрации мономера и температуры. Кроме электрополимеризации, по двойной связи одновременно происходит изомеризация аллилбензола в  $\beta$ -метилстирол.

Таким образом, как показывают анализ литературных данных и наш опыт, практическое применение анодного процесса для получения ПП ограничено, поскольку покрытия загрязняются ионами металлов, либо электроды

быстро пассивируются. Для формирования металлсодержащих ПП, анодный процесс весьма перспективен. При нанесении ПП на электроды, неустойчивые при анодной поляризации (Fe, низкоуглеродистые стали, Al, Zn), покрытия образуются только в том случае, если мономер имеет относительно низкий потенциал окисления или скорость электрополимеризации выше скорости растворения металла.

### **1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

Акриламид и его производные – наиболее доступные и удобные виниловые мономеры для формирования ПП на металлах методом ЭХИП. Электрохимические ПП формируются как на аноде, так и на катоде, которые обладают, тромборезистентными, защитными, антифрикционными свойствами, используются в качестве мембран для баромембранной фильтрации и электродиализа, биосенсоров и т.д.

Согласно литературным данным [68-71], АА на катоде при ЭХИП системы АА- $\text{ZnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  при плотностях тока  $j=1-8 \text{ мА/см}^2$ , образует полимерные пленки. Прозрачные, равномерные и гладкие пленки толщиной 5-30 мкм образуется при концентрации АА 2-5 моль/л и хлорида цинка 0,2-0,3 моль/л. Полиакриламидные покрытия (ПАП) обладают биосовместимостью и тромборезистентностью. Такие ПП могут найти применение в медицине при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью [72]. ПАП образуются в воде на Ni, Cu, Pt катодах в присутствии хлоридов Zn, Al, Sn [68, 69, 73].

Добавление ДМФА в водную композицию снижает скорость электрополимеризации и молекулярную массу ПАП [73]. При потенциостатическом режиме электролиза удельная масса покрытия постепенно увеличивается и достигает предельного значения, затем вследствие изоляции электрода, становится практически не зависящей от потенциала электрода. При гальваностатическом режиме электролиза омическое сопротивление покрытия меняется слабо, что связано с его высокой набухаемостью и пористостью. Таким

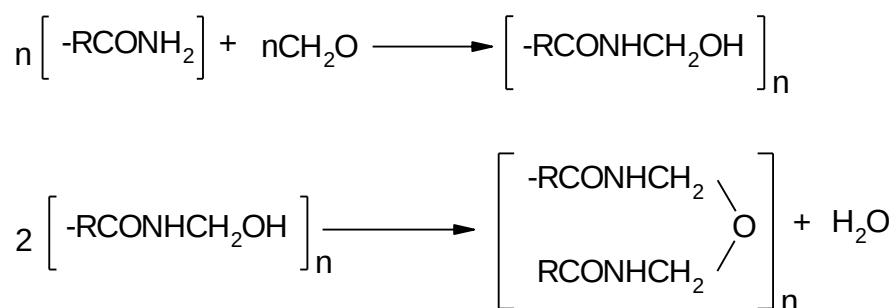


образом, в обоих режимах электролиза, после формирования покрытий скорость ЭХИП зависит от диффузии мономера через покрытия к поверхности электрода.

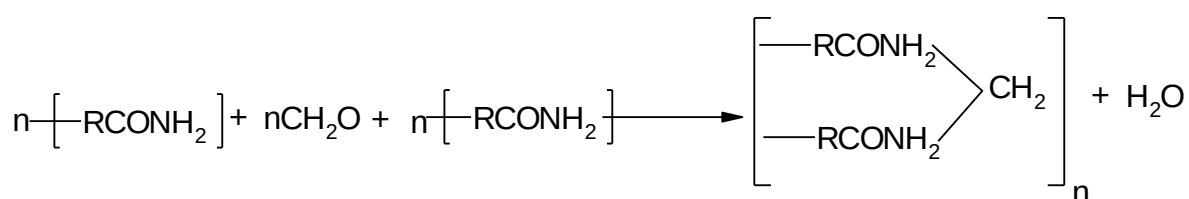
Сульфаты, нитраты, перхлораты ингибируют реакцию полимеризации АА в водных растворах. При добавлении ДМФА в присутствии перхлората кобальта [74], по мнению авторов, в реакции роста цепи участвуют два вида частиц: свободные АА и АА в составе комплекса с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . При замене нитрата на хлорид кобальта (II) полимеризация АА не протекает. Это указывает на то, что в процессе участвуют  $\text{NO}_3^-$  – частицы. Такой способ позволяет получить поли-АА с очень высокой молекулярной массой ( $2,5 \cdot 10^6$ ).

Показана возможность получения композиционного ПП на основе АА [75]. Добавление в раствор мономера, приводит к торможению процесса электрополимеризации АА, и естественно, к снижению общего выхода покрытия по массе. Авторами методов математического планирования эксперимента оценено влияние основных технологических факторов на процесс полимеризации. Установлено, что введение формалина в раствор АА, приводит к ускорению ЭХИП и получению модифицированного полимера АА. Полученная водостойкая полимерная пленка на основе АА и формальдегида с содержанием графита имеет более высокий коэффициент трения, чем ПП, полученные только на основе АА.

Полимерные пленки получены также из производных АА. Для сопоставления механизма пленкообразования и свойств, родственных по составу покрытий, полученных при ЭХИП композиции АА в присутствии формальдегида, исследовано формирование ПП из метилолакриламида [76, 77]. Так, формальдегид, в этом случае выступает в роли инициатора электрополимеризации, образуя при электровосстановлении в протогенной среде активные радикалы  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$  [51, 78]. Одновременно, он является метиллолирующим и сшивающим агентом. Согласно работе [77, 79], сшивка может, проходить по двум механизмам (схема 1, 2).



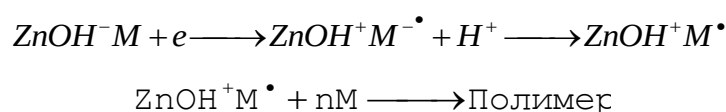
**Схема 1**



**Схема 2**

Формальдегид способствует формированию продуктов сетчатой структуры. Более того, являясь антисептиком, он придает покрытиям устойчивость к микробному разложению, что чрезвычайно важно как для их применения, так и для хранения [51].

Для практического применения процесса электрополимеризации, важное значение имеет изучение механизма инициирования и определения лимитирующей стадии. По изучению механизма инициирования АА в литературе имеется много работ [80-85], однако нет единого мнения о механизме инициирования. По данным работы [80], процесс образования ПАП – результат химической реакции АА с анионной частицей, содержащей ионы хлора, которые образуются в приэлектродном слое после выделения цинка из гидроксокомплекса. Согласно данным, приведенным в работе [68], АА образует комплекс с гидролизованным ионом цинка. Смещение электронной плотности от карбонильной группы к катиону цинка делает  $\text{C}=\text{C}$  связь электрондефицитной, что облегчает катодную реакцию.



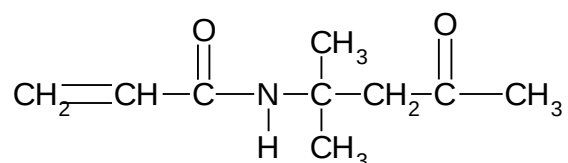
Использование хлоридов Li, Al и Sn либо  $\text{ZnSO}_4$ , также способных обра-

зовывать гидроксокомплексы с АА, менее эффективно, чем  $\text{ZnCl}_2$ .

По мнению авторов работы [81], инициатором является анион  $[\text{AAOH}]^-$ , который опять образуется после восстановления цинк-акриламидного комплекса. Ионный механизм авторы подтверждают тем, что при ЭХИП АА в присутствии ингибитора радикальной полимеризации – гидрохинона, удельная масса и качество ПП не меняются.

При обобщении результатов по полярографическому восстановлению АА в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  и т.д., в работе [82] выдвинут полярографический критерий электрохимического инициирования полимеризации АА на поверхности электрода. Этим критерием является снижение и полное подавление предельного тока восстановления АА при увеличении концентрации хлорида металла, отнесенное к известному явлению «скрытого предельного тока» по мономеру.

Из производных АА наиболее широкое применение нашел N-3-оксо-1,1-диметилбутилакриламид:



При ЭХИП этого мономера, образуется ПП, внешний вид которого зависит от толщины и материала катода [83, 84]. Тонкие ПП образуются на графите, цирконии, меди и серебре, толстые покрытия – на алюминии. Такие ПП после термической обработки по своим диэлектрическим характеристикам превосходят покрытия, полученные химическим способом. Поскольку эти ПП имеют высокие диэлектрические характеристики, они считаются перспективными для применения в электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

АА при ЭХИП образует сополимеры с другими мономерами. Интересные результаты приведены в работе [85], при электрополимеризации композиции АА формальдегид-2[(винилоксиэтокси)метил] оксирана (ВО)- $\text{ZnCl}_2$ . Последний является бифункциональным мономером с двумя полимеробразующими центрами (винильная и оксирановая группы), участие которых в электрополиме-

ризации приводит к формированию сетчатых структур [85]. Кроме того, оксираны способны взаимодействовать с альдегидами с образованием трехмерных нерастворимых сополимеров. Полимеризация ВО протекает в щелочной среде, которая во время электрополимеризации обеспечивается в результате электрохимического разложения воды в приэлектродном слое. Потенциалы электровосстановления АА ( $E = -1,90 \text{ В}$ ) и ВО ( $E = -1,93 \text{ В}$  отн. х.с.э.) очень близки, что способствует совместной электрополимеризации. Кроме того процессы комплексообразования системы [ВО-формальдегид] и [ВО- $\text{ZnCl}_2$ ] позволяют снизить потенциал ЭХИП до  $(-1,1-1,5) \text{ В}$ . В итоге тонкие покрытия на электроде образуются за 5-10 мин. С увеличением потенциала до  $E = -1,4 \text{ В}$  скорость роста пленки на катоде возрастает. При более высоких катодных потенциалах общая масса покрытия, а также содержание в нем нерастворимой фракции уменьшается, а толщина пленки снижается за счет интенсификации скорости роста и обрыва полимерных цепей. Линейная зависимость образования пленки от корня квадратного из концентрации  $\text{ZnCl}_2$  [85, 86] указывают на радикальную природу полимеризации, как в воде, так и в органических растворителях.

АА легко образует сополимеры с N,N' – метиленбисакриламидом (МБАА) в водных растворах в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  [69, 73, 87]. В отличие от ПАП, они имеют большую механическую прочность и слабо набухают в воде. Твердость покрытий зависит от содержания в электролите МБАА и времени электролиза.

Сшитые полимерные пленки на основе этих мономеров перспективны для получения биологически активных покрытий [88]. Электрохимическая сополимеризация смеси мономеров с биологически активным веществом – трипсином позволяет получить равномерные покрытия требуемой толщины [89].

В работе [90] показано, что ЭХИП АА с АК предшествует образованию ряда комплексов, наиболее прочным из которых является  $[-\text{АК}-\text{АК}-\text{АК}-\text{АА}-]$ . По мнению авторов, именно этот комплекс является элементарным звеном растущей полимерной цепи при формировании ПП.

Цикл исследований по электросинтезу сшитых ПП на основе АА и триа-

крилоилгексагидро-симм-триазина (ТГГТ) проведен авторами работ [91-93]. Показано, что при электролизе водных растворов АА и ТГГТ [92], содержащих в качестве электролита и инициатора  $ZnCl_2$ , на ряде металлов Ti, Al, Cu, Ni, Ст-3б СУ-12, Pt образуются трехмерные ПП на узлах сетки, находятся симм-триазиновые циклы.

Электросополимеризация АА И ТГГТ в присутствии поливинилового спирта и  $H_3BO_3$ , позволяет увеличить механическую прочность, толщину и массу покрытий. Исследовано влияние различных факторов (плотность тока, концентрации мономеров время электролиза, природа металла и т.д.) на качество, удельную массу и толщину ПП. Существенное влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Показано, что скорость образования пленки возрастает по ряду  $Ti < Al < Cu < Ni < Ст-3 < Pt$ .

В работе [93] приведены результаты исследования электросополимеризации акриловой кислоты и ТГГТ на стальном аноде. Показано, что при электролизе в гальваностатических режимах системы АК-ТГГТ-вода- $K_2S_2O_8$ , на стальном электроде образуют равномерные ПП трехмерного строения. Исследовано влияние основных факторов электролиза на толщину и удельную массу и приведены физико-механические характеристики синтезированных покрытий.

Для выяснения механизма ЭХИП АА и ТГГТ принципиальное значение имеет оценка возможности адсорбции мономеров в условиях реакции, что предлагает высокую вероятность гетерогенного характера стадий инициирования и роста цепи. По сути дела, прочная хемосорбция исходных мономеров на поверхности электрода обеспечивает прочность сцепления образующегося ПП с поверхностью подложки. Однако в большинстве работ влияние адсорбции мономеров на протекающие электрохимические процессы при синтезе полимерных пленок и на физико-химические свойства последних не учитывается, а инициирование полимеризации трактуется как следствие десорбции активных центров, образующихся на поверхности электрода в объеме раствора. Поэтому в работах [94, 95] исследована адсорбция АА И ТГГТ на гладком платиновом электроде в области потенциалов 0,0-3,0 В (н.в.э.), где возможна электрополимеризация указанных мономеров. Для обоих мономеров

наблюдаются две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции собственно на платиновом электроде в области потенциалов 0,0-1,5 В с максимумом при 0,4-0,7 В и область адсорбции на оксидном слое  $\text{PtO}_2$ , с максимумом при 2,2 В. При низких анодных потенциалах скорость адсорбции и адсорбируемость АА выше, чем ТГГТ, но при высоких потенциалах они меняются местами.

Высокая адсорбируемость АА И ТГГТ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов, где возможно инициирование полимеризации, позволяет авторам предложить (как для платины, так и для других металлов), что стадии инициирования полимеризации и роста цепи локализованы на поверхности, а не являются гомогенными.

Высокая же степень заполнения поверхности электрода мономером препятствует рекомбинации активных центров и создает благоприятные условия для формирования макрорадикалов, т.е. плотных пленок.

Исследован механизм образования полимерных пленок из водных растворов АА и ТГГТ на катодах из платины, стали и стеклоуглерода [96]. Показано, что электровосстановление адсорбированной частицы АА на поверхности электрода является первой стадией, зарождение цепи – второй, а главной стадией является электровосстановление цинк-акриламидного комплекса. Специальным исследованием установлено, что адгезия полимерной пленки уменьшается в ряду  $\text{Pt} < \text{Ст-3} < \text{СУ-12}$ , т.е., в том же ряду, в котором уменьшается адсорбция мономеров, что было качественно определено по снижению фоновых токов. В результате исследований авторы сделали вывод, что качество и прочность сцепления образующихся пленок с поверхностью сильно зависят от природы и поверхности покрываемого материала.

### **1.3.1. Электросинтез полимерных мембран на основе акриламида и других мономеров**

Мембранные методы разделения и концентрирования органических и минеральных веществ широко используются для создания экономичных и мало энергетических технологий.

Мембранные методы широко применяются для решения важнейших

промышленных задач, связанных с улучшением качества продукции, совершенствованием технологических процессов, защитой окружающей среды [51, 97].

Полимерные покрытия используются в химической, нефтехимической, микробиологической, пищевой, медицинской, фармацевтической промышленности. Они применяются также для очистки и обеззараживания воды и водных растворов, концентрирования продуктов, извлечения ценных веществ из отходов производства и т.д. [98-100]. В лабораторной практике мембранным методом концентрируют и очищают белки, ферменты, полисахариды, нуклеиновые кислоты и т.д. Процессы проводят при комнатной температуре без реагентов.

Способы синтеза мембран разнообразны, однако все они сложны и многостадийны, включают применение дорогих и токсичных органических растворителей, либо сложного оборудования [51, 98, 100]. В настоящее время в качестве основного материала для получения ультрафильтрационных мембран используют ацетатцеллюлозу, которая легко разрушается даже в слабоагрессивных средах. Из вышеизложенного следует, что поиск новых материалов для создания фильтрационных мембран, весьма актуален. Одновременно важно создание упрощенных и экономичных методов направленного синтеза высокоселективных мембран для микро-, ультра- нанофильтраций и газоразделения для развития новых физико-химических и биологических производств. Необходимо учитывать, что прогресс в области использования мембранных технологий определяется также созданием эффективных способов их диагностики и тестирования [101, 102].

Авторами работ [76, 78, 103] показано, что при ЭХИП виниловых мономеров (АА, АК и их производные, винилацетат и др.) на поверхности электродов, приводит к формированию полимерных покрытий, которые представляют собой равномерные сплошные, плотные либо рыхлые пленки, набухаемость которых зависит от условий электролиза, состава и структуры образующегося полимера. При наложении под давлением такие пленки обладают проницаемостью и селективностью, т.е. проявляют свойства микро-, ультра- и обратно-осмотических мембран. Эти данные указывают, что пространственная струк-

тура полимера такова, что в ней существуют поры и каналы, превращающие пленки в мембрану. В этом случае метод ЭХИП можно рассматривать как новый способ синтеза фильтрующих материалов [51, 100-103].

Мономерные композиции на основе АА, N, N' – метиленбисакриламида, формальдегида и хлорида цинка, согласно работам [76-79, 103], в условиях гальваностатического и потенциостатического режима электролиза образуют ПП, которые обладают мембранными свойствами. Набухаемость и рыхлость таких пленок зависят от концентрации сополимеризующихся мономеров, степени сшивки полимерной матрицы и т.д. Важно, что вещества, входящие в состав мономерных композиций, способны одновременно выполнять несколько функций, которые удовлетворяют как требованиям ЭХИП, так и условиям синтеза полимерных мембран.

В данном случае многофункциональным веществом является формальдегид. Наличие ультрафильтрационных свойств у электросинтезированных полимерных пленок-признак пористой структуры. Причины формирования пористой структуры, конфигурация, форма, размер пор и зависимость вышеуказанных параметров от условий и режимов электрополимеризации выясняется в работах [51, 91-103]. Исследования в этой интересной области интенсивно продолжаются. Ультрафильтрационные свойства могут иметь полимерные пленки, синтезированные на основе АА–ТГГТ–хлорид цинка, АА–ТГГТ–формальдегид–хлорид цинка или АА–ТГГТ– акриловая кислота – хлорид цинка [88-96]. При росте пленки низкомолекулярные фракции растворяются и вымываются из покрытия, что приводит к появлению пустот и полостей и формированию пористой структуры. Установлено, что растворимые фракции вымываются на стадии роста пленки.

Процесс ускоряется при подкислении раствора, приводя к разрыхлению объемной структуры полимерной пленки. Скорость удаления низкомолекулярных продуктов из пленки в раствор непосредственно зависит от доли растворимой фракции в формируемой осадке, которая определяется потенциалом и временем электролиза,  $pH$  раствора и концентрацией мономеров и иницирующих полимеризацию компонентов [76-79, 90, 103]. По нашим и литературным данным такая закономерность пленкообразования не зависит от



материала катода, на котором формируется покрытие.

Важными характеристиками ультрафильтрационных мембран является пористость ( $W$ ) и радиус пор, которые определяют их производительность и селективность.

Установлено, что максимальной пористостью ( $W = 98,4 - 99,3\%$ ) обладают слабо сшитые поли-АА-формальдегидные мембраны [76]. Изменение потенциала ( $-1,16 \div -1,3 В$ ), продолжительности синтеза ( $\tau = 3 - 10 мин$ ) либо увеличение сшивки полимера, приводят к снижению  $W$  до 90-95 %.

Общая пористость мембран синтезированных электрохимическим методом превышает  $W$  известных мембран (мембраны: ацетилцеллюлозные –  $W=70-80\%$ , ядерные –  $W=5-15\%$ ) [104]. Высокие значения  $W$  являются дополнительным преимуществом исследованных мембран, улучшая их рабочие характеристики.

Важной характеристикой мембранных пленок является размер пор ( $r$ ), который оценивается методом Пуазеля по Конго красному, размеры молекул которого известны ( $8,52 А$ ). Радиус пор рассчитывается по уравнению [104].

$$\Phi = 2\left(1 - \frac{R}{r}\right)^2 - \left(1 - \frac{R}{r}\right)^4$$

где  $\Phi$  – коэффициент просеивания, равный  $\frac{C_I}{C_0}$  ( $C_0$  и  $C_I$  – концентрации веществ в исходном растворе и в фильтрате),  $R$  – радиус фильтруемой частицы.

Расчеты показали, что диаметр пор колеблется в пределах  $7 - 50 А^\circ$  и зависит от условий синтеза. Сравнение этих величин с результатами, полученными с помощью сканирующей туннельной ( $r \approx 10-25 А^\circ$ ) и электронной ( $r \approx 0,05-0,1 мкм$ ) микроскопий [105] показало, что средние радиусы пор, определенные различными методами, в основном, имеют сопоставимые значения.

Наиболее информативным методом определения структурных характеристик полимерных мембран является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), разрешающая способность которой достигает  $0,005-0,01 мкм$  и позволяет исследовать тонкую структуру пленки.

Результаты, полученные СЭМ методом, показали [105, 106], что в процессе ЭХИП формируется равномерный по толщине слой, однако структура пленки асимметрична. В поперечном сечении появляются три слоя. Первый слой, который формируется на приэлектродной поверхности пленки, очень тонкий  $\approx 0,1$  мкм и его плотность намного выше, чем плотность субструктуры.

Именно этот слой является барьером для определения проницаемости и селективности пленок при использовании их в качестве ультрафильтрационных мембран. Барьерный слой связан с грубо пористым слоем глубиной 40-50 мкм.

Третий слой, обращенной к раствору, толщиной  $\approx 1$  мкм, имеет в профиле вид жгута. Эта часть полимерной пленки как бы “стягивает” поверхность, придавая ей механическую прочность.

Первоочередными характеристиками ультрафильтрационных мембран, определяющими целесообразность их использования, являются производительность и селективность разделения. Эти показатели лежат в основе целенаправленного электросинтеза мембран с заранее заданными свойствами.

Структуру мембран, и, следовательно их проницаемость, можно изменить, опираясь на данные о механизме и кинетике электросинтеза полимерных покрытий на основе АА, АК, ВА, ФА, N-ММА и ТГГТ [76-79, 90-96, 105, 106], а также учитывая, что наиболее плотные пленки формируются при низких скоростях электроинициирования полимеризации.

Изменить производительность мембран можно различными методами: изменением природы и концентрации полимеризующихся мономеров; варьированием режимов электросинтеза; модификацией мембран с помощью химического либо физического воздействия на полимер.

При комбинированном гальваностатическом режиме электролиза образуются мембраны с низкой проницаемостью.

При потенциостатическом электролизе системы АА-Ф- $ZnCl_2$  скорость электровосстановления ( $E \geq -1,1$  В)  $[Zn-AA]$  комплекса, и естественно, скорость ЭХИП зависят от концентрации  $ZnCl_2$ . Повышение общей концентрации активных частиц и скорости инициирования приводят к ускорению обрыва цепи, возрастанию доли растворимой фракции, и естественно, к рыхлости пленок

[76-78]. Аналогичное воздействие оказывают рост потенциала электрода и концентрации мономера.

Установлена корреляция между природой функциональных групп полимера и изменением производительности ( $G$ ) [79]. Проницаемость мембран, содержащих группы  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$  или  $-\text{OH}$  и  $-\text{NH}_2$ , выше, чем у мембраны, содержащей только группы  $-\text{OH}$ . Фильтрующие характеристики мембран зависят также от природы мономеров. Жесткая сшивка полимерной матрицы [85, 90-94, 105, 106] и снижение набухаемости пленки способствуют меньшей деформации пор под давлением. Все это положительно сказывается на скорости ультрафильтрации.

При использовании того или иного типа полимерной мембраны значительное влияние на их производственные характеристики могут оказывать такие факторы, как устойчивость к гидролизу, химическому и микробному разложению.

Исследования показали, что фильтрационные мембраны, синтезированные электрохимическим методом, устойчивы в органических растворителях и в растворах кислот и щелочей в диапазоне  $pH=1-14$ , а присутствие в полимерной матрице формальдегида придает пленке антисептические свойства.

При очистке сточных вод от смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) «Аквол-10» использование ацетатцеллюлозных мембран бесперспективно, поскольку они разлагаются в СОЖ, а селективность составляет 10-20 %. А мембраны из поли-АА-формальдегиды устойчивы в растворах СОЖ и проявляют селективность разделения до 90 %.

Авторами работ [107, 108] исследована возможность использования синтезированных мембран в технологии извлечения фитиновой кислоты и ее солей из отходов производства риса. Установлено, что ультрафильтрация позволяет уменьшить расход реагентов в 1,2 раза, сократить более чем в 60 раз время извлечения производных фитиновой кислоты, проводить глубокую очистку растворов от белка и других органических и неорганических примесей, повышая белизну солей и получая продукты с высокой степенью чистоты.

Кроме того электросинтезированные мембраны позволяют увеличить скорость фильтрации, без снижения других показателей.

Выявленная закономерность позволяет оптимизировать условия электросинтеза полимерных мембран с требуемыми характеристиками. Полимерные покрытия одновременно с электрополимеризацией, на последующих стадиях могут быть модифицированы путем формирования поверхностных комплексов иммобилизацией в полимерную матрицу лекарственных веществ и металлических порошков.

Это позволяет получить новые композиционные материалы со специальными свойствами, например искусственные импланты, без которых современная медицина немыслима.

Потребность в новых материалах для тканевой инженерии сейчас оценивается десятками тонн. Такие материалы должны быть пористыми и набухающими, чтобы обеспечить прорастание тканями и дозированный выход иммобилизованных лекарственных препаратов.

Полимерные покрытия были применены также при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью [88, 90-96].

Изучены также некоторые физико-механические свойства ПП, показано, что такие трехмерные ПП обладают высокими показателями и могут быть использованы для защиты металлов от коррозии и окисления.

Интересно отметить, что при УФ облучении модифицированная формальдегидом ПП, в отличие от ПП на основе АА и ТГГТ, приобретает более высокие физико-механические свойства – увеличивается прочность на удар от 4,3 до 4,7 Н·м, что связано с образованием при УФ облучении более густосшитого полимера за счет дополнительного взаимодействия метилольных групп.

Из этой части литературного обзора следует, что в настоящее время уже созданы теоретические основы электросополимеризации виниловых мономеров. Показана возможность электросинтеза полимерных покрытий и пленок на различных электродных материалах.

На наш взгляд перспективны электросинтез трехмерных полимерных покрытий и пленок, биodeградируемых полимеров и покрытий на основе как виниловых, так и аллиловых и ацетиленовых мономеров, подробное исследование механизма электродных процессов, протекающих при ЭХИП, исследо-

вание и учет адсорбции как полимеризующихся мономеров, так и различных ингредиентов системы, изучение влияния природы электрода подложки на прочность адгезии и скоростью образования полимерных пленок. Эти вопросы либо изучаются, либо в литературе очень слабо освещены.

## **1.4. ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЗОЛОВ**

### **1.4.1. Химическая и электрохимическая полимеризация комплексобразования винилимидазолов и производных**

Одним из перспективных направлений в синтезе новых функциональных высокомолекулярных соединений – гомо- и сополимеризация мономеров винилового ряда, содержащих заместители, которые придают полимерам разнообразные практически важные свойства – выраженную биологическую активность, свето- и термостойкость, каталитическую активность и т.д. [109]. Для получения высокомолекулярных соединений с указанными характеристиками могут использоваться виниловые соединения с ароматическими пяти- и шестичленными азотсодержащими полигетероатомными (азольными, азиновыми) циклами.

Известны природные соединения, содержащие в структуре вышеуказанные гетероциклы и обладающие рядом важных характеристик. Все это свидетельствует о том, что присутствие в макромолекуле полигетероатомных циклов создает предпосылки для синтеза полимеров с разнообразными свойствами.

### **1.4.2. Полимеризация винилимидазола, винилпиразола и их производных**

В работах [110-114] исследован процесс радикальной гомо- и сополимеризации 1-винил-, 1-акрилоил-, 1-метакрилоил-, 1-метакрилоилбензимидазола (МБА). Последний, в отличие от других мономеров, как при полимеризации в массе при фото- и термоиницировании с помощью динитрил-азо-

изомасляной кислоты (ДАК) и пероксида бензола (ПБ), так и в среде  $\text{CHCl}_3$ , ДМФА и в уксусной кислоте не образует полимер. Установленная инертность метакрилоилбензимидазола (МБИ) в гомополимеризации согласуется с результатами сополимеризации мономера с метилметакрилатом ( $\text{M}_2$ ), характеризующейся константами  $r_1 \approx 0$  и  $r_2 > 1$  и протекающей с образованием низкомолекулярных продуктов. В отличие от МБИ, 1-акрилоилбензимидазол участвует в гомополимеризации, которая идет с крайне низкой скоростью.

Инертность МБИ объясняется участием Н-атомов  $\alpha - \text{CH}_3$  – группы непосредственного фрагмента молекулы в передаче цепи на мономер, хотя при этом не исключается и действие другого фактора, как например, стерического, препятствующего полимеризации.

Мономеры и полимеры ацилимидазолов склонны к гидролизу и образованию незамещенного гетероцикла. Эти свойства могут быть использованы в процессе метакрилирования.

Исследование кинетики гомополимеризации 1-метакроил имидазола в ДМФА и винилбензимидазола (ВБИ) в *n*-пропаноле при термоинициированной полимеризации с помощью ДАК показало, что скорость полимеризации мономеров описывается обычным уравнением  $v_p = k[\text{M}][\text{I}]^{0,5}$ .

Теми же авторами исследовано влияние растворителей – уксусной, пропионовой, трифторуксусной кислот, ДМФА, *n*-пропанола на скорость гомополимеризации винилбензимидазола (ВБИ) [110-114]. Установлено незначительное увеличение скорости полимеризации в протонодонорных растворителях, за исключением случая с  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , ингибирующей процесс образования полимеров. Максимальное увеличение скорости полимеризации наблюдается в уксусной кислоте, минимальное – в ДМФА. Увеличение скорости гомополимеризации объясняется образованием водородной связи между кислотой и “пиридиновым” атомом азота, приводящей к увеличению электрофильности двойной связи мономера и радикала. Полученные данные позволяют авторами работ [112-114] сделать заключение о том, что изменения кинетических параметров полимеризации 1-метакрилоилимидазолов и 1-винилбензимидазолов отвечает закономерностям радикальной поли-

меризации мономеров винилового ряда. Полимеры 1-метакрилоилимдазолов отличаются гидролитической неустойчивостью.

Изучена гомополимеризация 1-винил-нафто[2,3d]имидазола в присутствии инициаторов радикального типа с температурой распада  $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$  [114]. Синтезированные олигомеры являются типичными высокоомными полупроводниками и обладают фоточувствительностью.

Авторы работ [115-121] при создании высокомолекулярных хемосенсоров изучали радикальную полимеризацию 1-винилимидазола в растворе при действии 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила).

Заряженные мономерные молекулы, содержащие в качестве рецепторов гетерофрагменты, нашли применение в качестве эффективных реагентов на разнообразные катионы и анионы [115-118]. Полимерные макромолекулы, содержащие хелатирующие азольные фрагменты, широко используется в качестве хемосенсоров, ионных жидкостей, жидких кристаллов [119-121].

В качестве полимерной основы содержащей химически активные центры, был выбран поли-1-винилимидазол. Синтезированный полимер был модифицирован за счет кватернизации пиридиновых атомов азота под действием алкилгалогенидов различных структур, таких как N-(антрацен-9-илметил)-2-хлор-N-фенилацетамид и 1-(антрацен-9-ил)-2-бромэтанон, с целью получения катионных хемосенсорных систем, способных к определению ионов.

Исследование авторами свойств поли-1-винилимидазольных материалов как потенциальных хемосенсорных систем на разнообразные анионы выявило их высокую эффективность и селективность по отношению к анионам  $\text{F}^-$  и  $\text{AcO}^-$ .

Синтезированные полимерные имидазольные соли обладают слабой флюоресценцией при  $\lambda_{\text{max}} = 416.441\text{ нм}$  в следствие специфических электронных эффектов [120, 121]. Другие производные проявляют типичную флюоресценцию антраценового типа (три полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 416\text{ нм}$ ), в остальных случаях наблюдается флюоресценция с одиночным максимумом в области  $\lambda_{\text{max}} = 434.441\text{ нм}$ .

По данным, приведенным в работе [122], синтезированный поли-1-вини-

лимидазол применяли в качестве вещества, обладающего иммуноадьювантной активностью. Поли-1-винилимидазол является нетоксичным веществом ( $LD_{50}=1318 \text{ мг/кг}$ ). В тоже время, известна способность поли-1-винилимидазола, синтезируемого на основе выпускаемого промышленного 1-винилимидазола, образовывать комплексы с бычьим сывороточным альбумином (БСА) [123], что позволило предложить наличие адьювантных свойств данного полимера.

Авторами работ [124, 125] предложен новый метод синтеза и полимеризации N-винилимидазола. Они применили полимер в качестве антидота при свинцовых отравлениях. В результате исследования удалось создать нерастворимые сорбенты, образующие стойкие и малодиссоциирующие, нетоксичные комплексы с ионами свинца, для их более эффективного связывания и выделения.

Комплексообразование винилимидазола с ионами металлов легко происходит по “пиридиновому” N(3) атому азота. Но как исключение комплексообразование 1-винилимидазола (ВИА) с ионами магния происходит через “пиррольный” атом азота N(1) [126].

При комплексообразовании ВИА с ионами металлов в ИК спектрах полоса поглощения C=C винильной группы ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) практически остается неизменной [127] как по своему значению, так и по интенсивности. В ряде случаев отмечена небольшая тенденция к повышению частоты колебаний этой связи на  $3-6 \text{ см}^{-1}$  [127], хотя ожидалось, что комплексообразование должно приводить к уменьшению сопряжения между винильными и имидазольными группами [128].

Комплексообразование алкилзамещенных ВИА протекает несколько иначе. Например, при координировании с  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$  и  $CuCl_2$ , полоса валентных колебаний C=C связи сохраняет свое положение при  $1646 \text{ см}^{-1}$ , однако существенно снижается ее интенсивность.

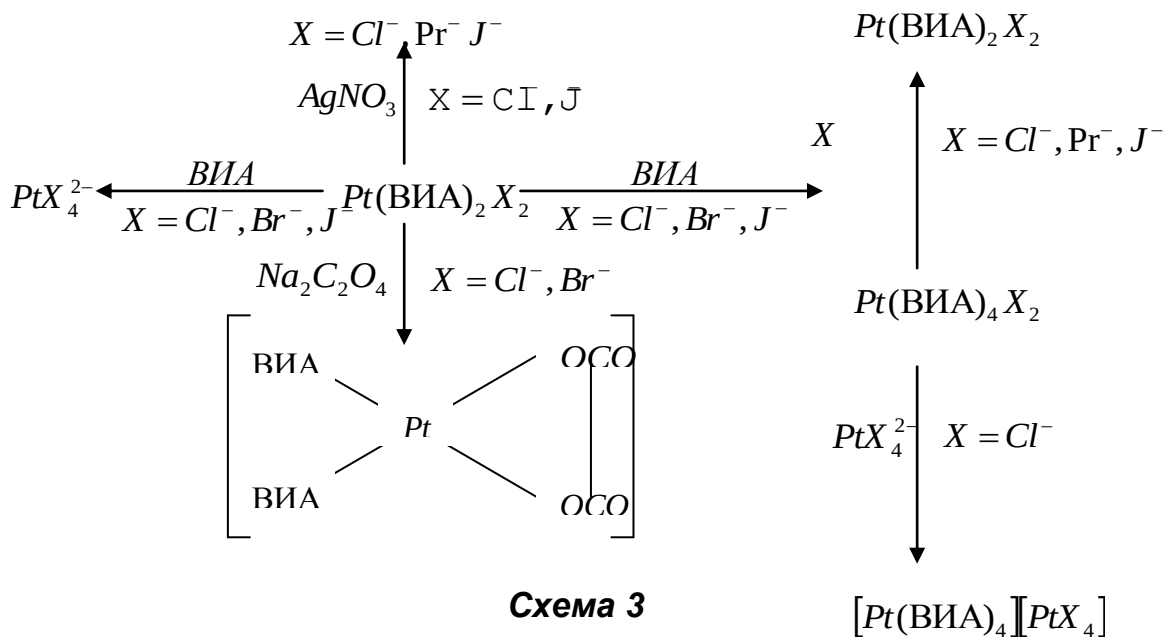
В спектрах комплексов винилметилимидазола (ВМИА) одновременно отмечено повышение частоты деформационных колебаний связи C=C от 882 до  $910 \text{ см}^{-1}$ , а также значительно большее, по сравнению с незамещенным ВИА, смещение частот валентных и деформационных колебаний гетероцикла. Этот



факт указывает, что метильная группа в молекуле ВИА влияет на электронную структуру лиганда – значительно повышает электронодонорную способность атома азота, что, в конечном счете, сказывается на комплексообразовании.

При синтезе комплексов ВИА, как это показано для  $Mn(BF_4)_2$ , возможно образование и более сложных ассоциатов с несколькими атомами металла в молекуле, таких как кластер  $Mn_4F_4(ВИА)_{12}(BF_4)_4$  [129].

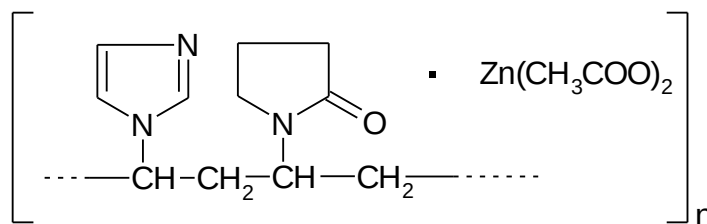
Авторы работы [130] осуществили синтез координационных соединений ВИА содержащих  $Pt^{+2}$ . Как видно из приведенной схемы (3) взаимодействие ВИА и  $K_2PtX_4$  (где  $X=Cl^-, Br^-, J^-$ ) приводит к образованию *цис*- $[Pt(ВИА)_2X_2]$ . Действием на него двойного избытка ВИА в соответствующих условиях получены комплексы состава  $Pt(ВИА)_4X_2$ .



Образование иодидных производных протекает значительно легче, чем хлоридных или бромидных производных. Для синтеза последних требуется еще и нагревание. Транс-  $[Pt(ВИА)_2X_2]$  получают расщеплением  $[Pt(ВИА)_2X_2]$ . Согласно данным по электропроводности в  $H_2O$  и ДМФА, аддукты  $[Pt(ВИА)_2X_2]$  являются не электролитами ( $\mu = 8.17 Ом^{-1} \cdot мол^{-1} \cdot см^2$ ), в то время как  $[Pt(ВИА)_4]X_2$  относится к трехионным электролитам ( $\mu = 202.225 Ом^{-1} \cdot мол^{-1} \cdot см^2$ ).

Авторами работы [131] синтезированы комплексные соединения сопо-

лимера 1-винилимидазола и N-винилпирролидона с солями цинка с молекулярной массой 15000-30000, содержащей в полимерном звене 30-40 моль 1-винилимидазола.



Изучено взаимодействие имидазола, 1-этилимидазола, винилимидазола, бензимидазола и этилбензимидазола с  $\text{NiCl}_2$  [132-136]. Установлено, что в зависимости от соотношения исходных компонентов, природы лиганда и растворителя образуются комплексы различного состава. В ацетоне имидазол и его алкил- и винилпроизводные с  $\text{Ni}^{2+}$  образуют комплексы  $\text{NiCl}_2\cdot 4\text{L}$ . В чистом спирте или смеси бензол-спирт образуются комплексные соединения  $\text{NiCl}_2\cdot \text{L}$ . На основании ЯМР и ИК спектроскопических исследований лигандов и комплексов установлено, что комплексообразование происходит за счет неподеленной электронной пары “пиридинового азота” и вакантной орбитали металла.

Для сравнения координирующей активности лигандов и влияния природы металла исследовано взаимодействие ВИМ и 1-винилбензимидазола с хлоридами  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$ . Установлено, что, несмотря на различное соотношение металл – L (1:1, 1:4, 1:6) при взаимодействии ВИМ с  $\text{NiCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  образуются комплексы  $\text{MeCl}_2\cdot 4\text{L}$ . В отличие от солей Fe, Mn, Co, хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ) с ВИМ образуют комплексы различного состава  $\text{CuCl}_2\cdot \text{L}$ ,  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{L}$  и  $\text{CuCl}_2\cdot \text{L}$ .  $\text{CuCl}_2$  с винилбензимидазолом (ВБИ) образуют комплексы как  $\text{CuCl}_2\cdot 4\text{L}$ , так и  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{L}$  при различных соотношениях исходных реагентов. На основании данных ИК спектров сделан вывод о том, что в комплексообразовании участвует неподеленная электронная пара атома азота N(3) кольца. Значение величины полосы поглощения винильной группы в области  $1650\text{ см}^{-1}$  не меняется.

Теми же авторами исследовано взаимодействие 1-винил-2-метиблимидазола с хлоридами  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  [133, 134]. Ус-

тановлено, что со всеми исследуемыми солями, кроме  $\text{NiCl}_2$ , образуются в основном комплексы состава 2:1, а с  $\text{Ni(II)}$  получается комплекс состава 3:1. По мнению авторов, введение метильной группы в положении 2 имидазольного кольца, вблизи координационного центра атома азота N(3), создает стерические затруднения.

В связи с этим 1-винил-2-меркаптоимидазол образует комплексы, в которых ион металла координирует с меньшим числом лигандов по сравнению с незамещенным 1-винилимидазолом. Исследование ИК и УФ спектров показало, что комплексообразование 1-винил-2-меркаптоимидазола с хлоридами металлов проявляется в значительных смещениях частот колебаний гетероцикла, понижении интенсивности полосы поглощения двойной связи винильной группы. Авторами работ [135, 136] установлено, что при добавлении соли рения (V) к раствору, содержащему 6 моль/л  $\text{HCl}$ , 1-этил-2-меркаптоимидазол и его окисленную форму, происходит комплексообразование.

Четырехзамещенные оксогалогенидные комплексы рения (V)  $[\text{ReO-L}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  состава, ни в одном инертном растворителе не растворяются, поэтому их электрическую проводимость измеряли в ДМФА. Диметилформамидные растворы моно- и двухзамещенных комплексов имеют электропроводность близкую к электролитам 1:1.

Ацетоновые растворы роданидсодержащих комплексов рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом в интервале температур 25-55 °C проявляют себя, как соединения неэлектролитного типа. Аммиачные комплексы рения (V) в ДМФА ведут себя как электролиты 1:3 [134].

Авторами работ [137] методом анодного растворения металлов Cu, Ni, Co, Zn, Zn, Cd в среде ацетонитрила, этанола или в смеси ацетонитрил-этанола в присутствии тиоэфирбензимидазола ( $\text{LH}_2$ ) синтезированы комплексные соединения состава  $\text{ML}$ , а в присутствии  $\text{L}' = \text{dipy} - \text{phen}$   $[\text{ML}(\text{L}')]$ . Из полученных комплексных соединений  $\text{Ni:L}$  и  $[\text{NiL}(\text{L}')]$  имеют полимерные структуры с октаэдрическим окружением металла.

В работе [138] предложен удобный способ синтеза сополимеров. Электрохимической полимеризации подвергают металлокомплексы состава  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{-BIA}$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{-винилметилимидазол}$  с избытком лиганда. В этих

условиях образуются сополимеры с содержанием  $\text{UO}_2^{2+} > 10\%$ .

Полимерные хелаты на основе имидазола и бензимидазола были получены электрохимическим методом в работе [139]. Установлено, что вышеупомянутые азолы, в катодной области потенциалов, на переходных металлах активны. В растворах солей тетраалкиламмония в  $\text{CH}_3\text{CN}$  они восстанавливаются по одноэлектронному механизму с расщеплением связи N-H.

## 1.5. ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛПИРОЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Полимеризация и комплексообразование винилпиразола и его производных изучены многими авторами. В частности в работах [140-144] изучены радикальные гомо- и сополимеризации 1-винилпиразола, диметилвинилпиразолов и их производных. Результаты исследований кинетики полимеризации вышеуказанных мономеров в диоксане при изменении концентрации динитрила азо-изо-масляной кислоты (ДАК) ( $10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л), исследуемых соединений (0,1-1,5 моль/л) и температуры в интервале 55-70 °C показывают, что порядки по инициатору и мономеру составляют соответственно  $0,50 \pm 0,03$  и  $1,0 \pm 0,1$ . Эти данные свидетельствуют о том, что начальная скорость гомополимеризации винилпиразола в условиях термоинициирования подчиняется уравнению  $V_p = k[M][J]^{1/2}$ , отвечающему кинетической схеме с бимолекулярным обрывом цепи.

При сравнении кинетических параметров гомополимеризации следует, что имеет место зависимость  $V_p$  и  $K_p/K_0^{0.5}$  от строения мономера, определяемого непредельной группой и заместителями гетероцикла при мало изменяющихся  $V_{ин}$ . Найденные величины энергии активации  $E_{эф}$  типичны для радикальной полимеризации мономеров винилового ряда [141, 142]. Следует отметить, что наибольшей величине  $E_{эф}$ , для метакрилоилдиметилпиразола отвечают меньшие значения  $V_p$  и  $K_p/K_0^{0.5}$ .

Различия в кинетических параметрах гомополимеризации винилпиразола и винилдиметилпиразола объясняются электронодонорным действием  $\text{CH}_3$ -группы. Кинетические исследования гомополимеризации винилдиметилпиразола и метакрилоилдиметилпиразола, показывают, что в первом случае скорость полимеризации намного больше, чем для метакрилоилдиметилпиразола. Такое различие авторы объясняют большой резонансной стабилизацией метакрилоилдиметилпиразола [143].

Таким образом, реакционная способность мономеров с пиразольным циклом в радикальной гомо- и сополимеризации зависит от электронодонорно-акцепторного и стерического воздействия заместителей цикла, энергии сопряжения двойной связи мономера с заместителем и строения непредельных групп.

В работе [144], при изучении полимеризации моно- и диметилowych эфиров N-винилпиразол карбоновых кислот, обнаружено, что присутствие электроноакцепторных COOR-групп, приводит в ЯМР<sup>1</sup>H спектрах к смещению сигналов протонов винильного фрагмента в область более слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами N-винилпиразола. Это свидетельствует об уменьшении электронной плотности двойной связи аналогично в замещенных циклах мономеров. Напротив, электронодонорные  $\text{CH}_3$ -группы в цикле винилдиметилпиразола вызывают смещение соответствующих сигналов водорода в область более сильного поля в сравнении с сигналами спектров N-винилпиразолов, что говорит об увеличении электронной плотности двойной связи мономеров.

Радикальная полимеризация 4-галоген-3(5)-метил-1-винилпиразола в присутствии ДАК, показывает [145, 146], что скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора в степени 0.5, что является следствием бимолекулярного обрыва реакционных цепей, как в случае других производных N-винилпиразола [141, 143].

Кинетические данные свидетельствует о том, что в зависимости от природы галогена, скорости полимеризации указанных мономеров отличаются и образуют следующий ряд  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ . Метильная группа кольца также сильно влияет на скорость полимеризации. Более активными являются изомеры с

метильной группой в пятом положении кольца. Авторами описаны физико-химические свойства синтезированных полимеров.

Изучена полимеризация 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов в ДМФА [147]. В результате радикальной полимеризации образуются линейно-растворимые полимеры. Полимеризация обоих мономеров в массе сопровождается “сшивкой”, в результате полимеры не растворяются в органических растворителях. По всей вероятности, сшивка происходит за счет активных карбонильных групп.

Химическое поведение полимеров, синтезированных из изомерных мономеров, существенно отличаются. Термогравиметрический анализ полимеров показал, что для полимера, полученного из более активного мономера поли-1-винил-5-метил-формилпиразола, характерно окисление карбонильных групп до карбоксильных. Авторами работы [147] на основании ИК спектров продуктов, после изотермических исследований в интервале температур 160-240 °С, была установлена структура полимера.

Сделана попытка синтеза сополимеров винилацетата с 1-винил-3(5)-метилпиразолом [145, 148]. Сополимеризацию проводили в блоке и в растворе толуола. Выяснилось, что 1-винил-5-метилпиразол не вступает в сополимеризацию, в то время как 1-винил-3-метилпиразол легко образует сополимер с винилацетатом. В результате образуется порошкообразный продукт, содержащий согласно данным ИК спектров, молекулы обоих мономеров.

Полученные значения констант сополимеризации методом Майо-Льюиса (для винилацетата  $r_1=0,09$  и 1-винил-3-метилпиразола  $r_2=7,2$ ) показывают, что в данной паре сомономеров винилацетат проявляет меньшую активность.

Согласно значениям  $r_1$ ,  $r_2$  и  $Q_1 = 0,26$ ,  $e_1 = -0,22$  (для винилацетата), вычисляли факторы активности для 1-винил-3-метилпиразола. Полученные значения  $Q_1 = 0,25$  для винилпиразола свидетельствует о большом эффекте сопряжения в молекуле 1-винил-3-метилпиразола по сравнению с винилацетатом. Величина параметра  $\bar{e} = 0,46$  для винилпиразола также указывает на электро-акцепторные свойства пиразольного заместителя двойной связи.

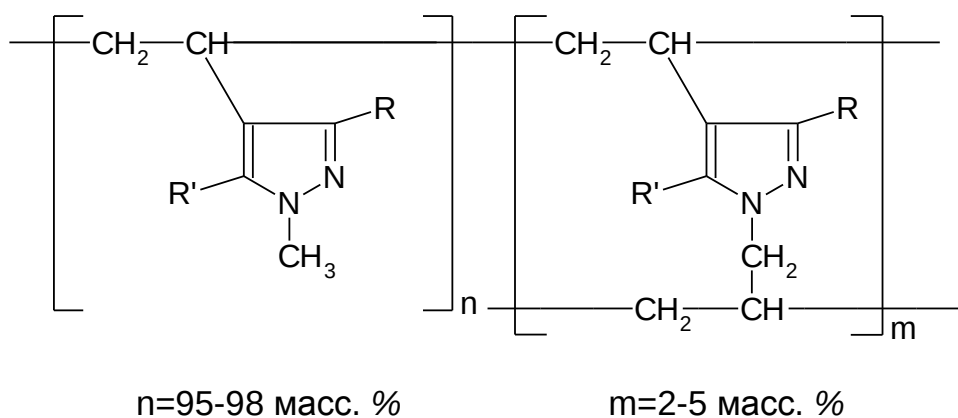
Исследованы гомо- и сополимеризации изомерных 1,3-диметил-4-винилпиразола (1,3-ДМ-4-ВП) и 1,5-диметил-4-винилпиразола (1,5-ДМ-4-ВП) в присутствии ДАК [149-151]. Кинетические исследования авторы проводили ампульным, дилатометрическим и калориметрическим способами.

Общая скорость полимеризации 1,3- и 1,5-ДМ-4-ВП в стационарной области описывается уравнением  $V_p = k_{\Phi} [J]^{0,5} [M]^{1,3}$ , что соответствует закономерностям радикальной полимеризации виниловых мономеров, протекающей по бимолекулярному механизму обрыва цепей растущих макромолекул.

На основе калориметрических измерений экзотермических эффектов полимеризации, определены мольные теплоты полимеризации  $Q_m$  обоих мономеров, равные  $19 \pm 3$  ккал/моль для (1,3-ДМ-4-ВП) и  $19 \pm 3$  ккал/моль для (1,5-ДМ-4-ВП).

Сопоставляя кинетические данные, авторы пришли к выводу, что изомерные 1,3- и 1,5-ДМ-4-ВП мономеры проявляют практически одинаковую активность в радикальной полимеризации, т.е. поведение винильной группы не зависит от положения метильной группы. Вывод подтверждают также данные мольных теплот полимеризации обоих мономеров ( $\approx 19$  ккал/моль).

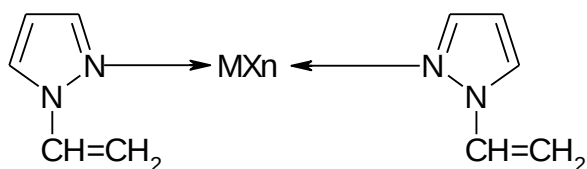
С целью создания селективных сорбентов, авторами работ [150, 152], изучена радикальная сополимеризация в суспензии 1,3- и 1,5-ДМ-4-ВП с новыми сшивающими агентами пиразольного ряда – 1-аллил-3-метил-4-винилпиразолом (1-А-3М-4-ВП) и 1-аллил-5-метил-4-винилпиразолом (1-А-5М-4-ВП). Установлено, что в ходе радикальной полимеризации образуется сополимер общей формулы.



Синтезированные пространственные полимеры на основе С-винилпира-

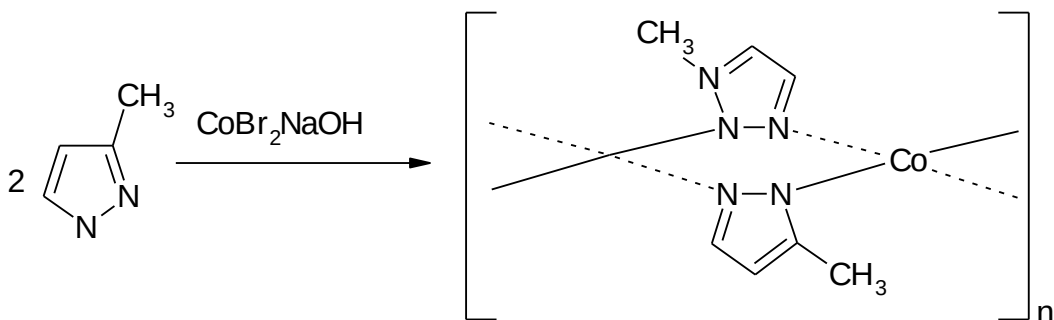
золов могут быть использованы в аналитической химии и гидрометаллургии в качестве сорбентов для извлечения металлов платиновой группы из кислотных растворов, а также в качестве гемосорбентов.

Винилпиразолы, как и N-замещенные пиразолы образуют комплексы с ионами металлов. Комплексообразование осуществляется через атом N(2) цикла [129, 153] по типу:



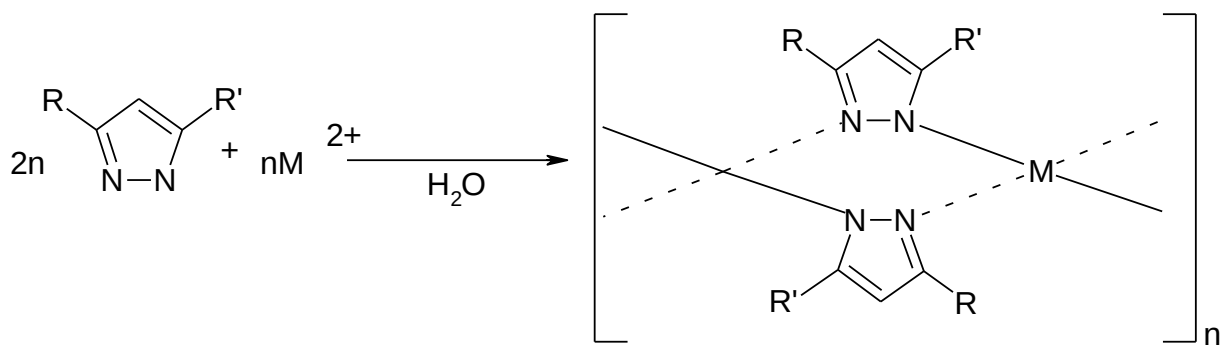
Однако, некоторые  $MX_n$ , особенно соли металлов платиновой группы, в ряде случаев координируют лиганды такого типа и через винильную группу [153], например, с 1-винил-3-метилпиразолом. Независимо от исходного соотношения  $[PdCl_2] \cdot [L]$  в ацетоновой суспензии, получены комплексы  $PdL_2Cl_2$ , а в случае ДМФА, ацетоне с винилпиразолом – комплексы с составами 1:3 и 1:4.

В работе [154] указана возможность синтеза пиразольных полихелатов пиролизом металлоацетатных комплексов пиразола при высоких температурах, а также действием основанных на молекулярные комплексы солей кобальта, замещенными пиразолами:



Цикл работ по синтезу и изучению свойств пиразольных полихелатов проведен в работах [155-157]. Авторами было обнаружено, что при взаимодействии пиразола, 3(5)-метилпиразола и 3,5-диметилпиразола с солями двухвалентного цинка, меди и кобальта в водной среде в присутствии основания образуются соответствующие пиразольные полихелаты.





где  $R=R'=H$ ;  $R=H$ ,  $R'=CH_3$ ;  
 $R=R'=CH_3$ ;  $M=Cu, Zn, Co$ .

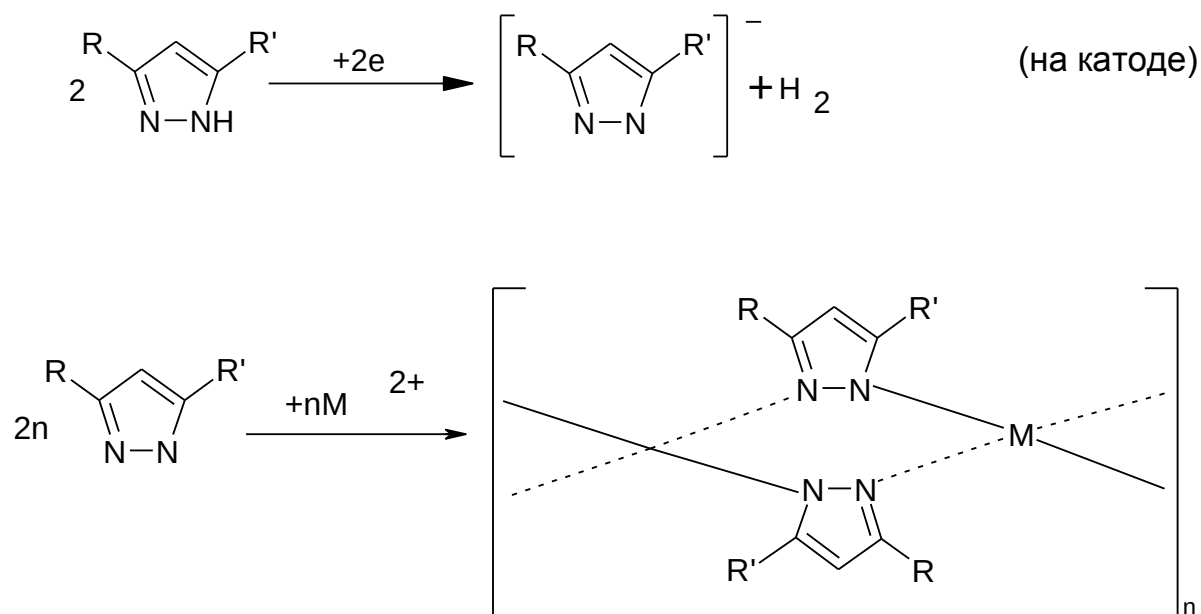
С целью упрощения технологии и повышения эффективности процесса при синтезе пиразольных полихелатов цинка, авторами работы [156] был разработан другой способ получения, где в качестве солей цинка был использован цинкат натрия.

Синтезированные полихелаты пиразола и его производных представляют собой окрашенные порошки нерастворимые в воде и в органических растворителях. Полученные полихелаты были использованы в качестве латентных отвердителей эпоксидных смол [157]. Содержание полихелатов цинка и меди в композиции с 3(5)-метилпиразолом составляло от 2,9 до 12,3 вес. %. Было обнаружено, что пиразольные полихелаты проявляют каталитическую активность при раскрытии окисных колец.

Цикл работ по электрохимическому синтезу полихелатов пиразольного ряда выполнено авторами работы [158-162]. Обнаружено, что при электролизе водных, спиртовых или водно-спиртовых растворов 3(5)-метилпиразола (МПЗ) и 3,5 диметилпиразола (ДМПЗ) на растворяющихся электродах образуются пиразольные полихелаты.

Суть процесса электросинтеза пиразольных полихелатов заключается во взаимодействии катионов металлов, образующихся при его анодном растворении, с анионами, присутствующими в растворе электролита или генерированными на катоде. Авторы предложили следующую схему образования пиразольных полихелатов:





где  $\text{R}=\text{CH}_3$   $\text{R}'=\text{H}$ ;  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ;  $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Ti}, \text{Ag}, \text{Hg}$ .

Синтезированные пиразольные полихелаты представляют собой окрашенные порошкообразные вещества, не растворимые в воде и органических растворителях.

Результаты элементного анализа показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротонированного пиразольного лиганда. Выходы полихелатов, как по веществу, так и по току, в зависимости от природы комплексообразующего металла, колеблется в пределах 35-100 %. Предложенная схема получения пиразольных полихелатов неоднозначна, поскольку, как показано в [163], при использовании в качестве фонового электролита солей щелочных металлов или в качестве растворителей  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , азотсодержащие гетероциклические соединения в катодной области потенциалов электрохимически не активны.

Предлагаемый механизм катодного поведения азолов в апротонных растворителях в присутствии солей тетраалкиламмония также нельзя признать окончательным, поскольку анион азола может образоваться за счет химического взаимодействия исходного азола с электрогенерированными основаниями.

Поставленные вопросы требуют тщательного изучения и выяснения ме-

ханизма образования полихелатов в каждом конкретном случае.

## **1.6. ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИАЗОЛОВ, ВИНИЛТРИАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Среди азотсодержащих гетероциклических синтетических полимеров особый интерес представляют гомополимеры и сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые в зависимости от различных сомономерных фрагментов могут обладать различными ценными свойствами, такими, как растворимость в органических растворителях, гидрофильность, биосовместимость, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, а также другими практически важными свойствами. Важное место занимают водорастворимые (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые могут быть использованы при разработке новых форм синтетических препаратов медицинского назначения [164]. В работах [164-166] синтезированы и исследованы свойства новых функциональных сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТр), содержащих альдегидные, карбоксильные, карбоксилатные группы. Изучение процесса формирования новых полимерных нанокомпозитов с наночастицами Ag и Au, стабилизированными сополимерами 1-винил-1,2,4-триазола, обладают комплексом ценных свойств. Авторами обнаружена антимикробная активность синтезированных водорастворимых нанокомпозитов с наночастицами Ag в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола в отношении грамотрицательных музейных и госпитальных штаммов, стафилококков, микрококков, пневмококков, стрептококков, а также грибов (15-146 мкг/мл). Исследованы цитотоксические и иммуномодулирующие свойства нанокомпозитов Ag в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола. Установлена перспективность их использования при разработке нанопрепаратов медицинского назначения.

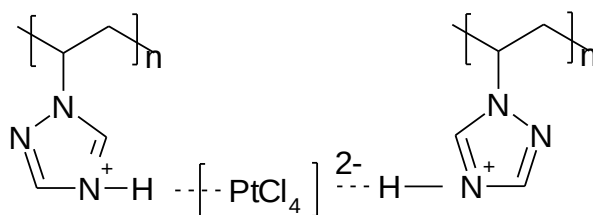
Изучена радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола (ВТр) с акриловой кислотой (АК) в растворе диметилацетамида (ДМАА) в присутствии ДАК при разном соотношении исходных мономеров [167]. Состав сополиме-

ров определяли на основании данных элементного анализа. При повышении температуры реакции, авторы наблюдали общую тенденцию уменьшения выхода сополимера с увеличением содержания ВТр в исходной смеси.

Синтезированные сополимеры представляют собой белые волокнистые порошки. При увеличении числа звеньев АК в макромолекуле сополимеров они становятся стеклообразными. Соплимеры хорошо растворяются в ДМФА, ДМАА, кислотах, щелочах и имеют характерную вязкость 2,1-9,2 дЛ/г. Максимальным значением вязкости (9,2 дЛ/г), обладает сополимер, содержащий в макромолекуле больше звеньев ВТр.

Авторы работы [168] проводили радикальную сополимеризацию 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой (МАК) в воде и органических растворителях в присутствии ДАК при 60 °С. Полученные сополимеры белого и светло-желтого цвета растворяются в ДМФА и имеют характерную вязкость 0,2-2,4 дЛ/г. Как в случае АК [168], в этом случае тоже ВТр проявляет более низкую реакционную способность по сравнению с МАК при всех условиях проведения реакции полимеризации. Это обусловлено тем, что в исследуемых системах ВТр предпочтительно реагирует с активным радикалом МАК и ограничено присоединяется к “своему” радикалу, вследствие поляризации винильной связи под влиянием триазольного фрагмента. Соплимеры ВТр-МАК обладают термостойкостью до 300-330 °С.

Методом радикальной суспензионной сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом синтезирован нерастворимый термостойкий сополимер, обладающий сорбционной активностью [169]. Установлено влияние природы и концентрации кислот на извлечение ионов благородных металлов Pt(IV), Pd(II), Au(III), Ag(I). Оценены кинетические и сорбционные характеристики сополимера, возможность его использования. Методами ИК и КР спектроскопий установлен механизм взаимодействия сополимера с ионами благородных металлов:



Атомы азота акрилонитрильного фрагмента не являются реакционноспособными при сорбционном взаимодействии.

Синтезирован сетчатый сополимер 1-винил-1,2,4-триазола с триаллилизотиоциануратом и триаллилциануратом [170, 171]. Установлено, что сополимер является удобным комплексообразователем для ацетатов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Синтезированные полимерные комплексы, оказались эффективными гетерогенными катализаторами присоединения винилацетата к 3-метилпиразолу при комнатной температуре.

Авторами работ [172] получены гомополимеры и сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилбензолом. Количество последнего варьировало при 2-5%. Степень набухаемости для сополимеров на основе поливинилтриазола в воде составляет 1000-1100 %.

Синтезированные редкосшитые гидрогели на базе поливинилтриазола использованы авторами как препараты, способные многократно увеличивать свой объем в желудке, и тем самым создавать эффект “насыщенности”, затем последние выводятся из желудка через кишечник.

Исследована радикальная полимеризация 1-винил-1,2,3-триазола (ВТр), 1-винилбензтриазола (ВБТр) и эфиров 1-винил-1,2,3-триазола-5-карбоновой кислоты [173-179].

В температурном интервале 55-75 °С в ДМФА при гомополимеризации ВТр, ВБТр и эфиров с  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_4\text{H}_9$  нормального и *изо*-строения, найдено, что скорость радикальной полимеризации 1,2,3-триазолсодержащих винильных мономеров при термоинициировании подчиняется уравнению  $v_p = [\text{M}]^n [\text{I}]^m$ , где  $n \geq 1$  и  $m \geq 0,5$ .

Установлено, что типичный для радикальной полимеризации виниловых мономеров характер изменения величин вязкости  $[\eta]$  образующихся полимеров, как и их молекулярных масс, в зависимости от условий проведения поли-

меризации, определяется изменением концентраций мономеров, инициатора и температуры процесса. Показано, что ВБТр образует только низкомолекулярные полимеры, молекулярная масса которых не превышает  $10^3$ .

Относительные активности мономеров определены из данных сополимеризации их с ММА ( $M_2$ ). Найдено, что для всех пар сомономеров значения  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ . Из кривых зависимостей состава сополимера от состава смеси мономеров следует, что содержание звеньев ВТр и ВБТр в макроцепи не превышает 50 мол. % и кривые отражают типичную зависимость, когда  $r_1 \approx 0$  и  $r_2 < 1$ . Для ВБТр, активного для гомополимеризации, установлена необычно низкая активность в сополимеризации, что объясняется высокой величиной энергии локализации на  $C_\beta$ -атоме винильной группы мономера.

Склонность к чередованию звеньев при сополимеризации триазолсодержащих мономеров с ММА увеличивается в ряду эфиры >ВТр>ВБТр, на что указывают значения  $r_1$ ,  $r_2$ .

В работах [109, 176-179] авторами изучена кинетика полимеризации 1-метакрилоил-1,2,3-триазола (МТр), 1-акрилоилбензтриазола (АБТр) и 1-метакрилоилбензтриазола (МБТр) в ДМФА при термоинициировании в присутствии ДАК. Установлено, что скорость полимеризации описывается уравнением:

$$V_p = [I]^{0,5} [M]^n, \text{ где } n \geq 1$$

Характерно, что кинетические параметры полимеризации метакриловых мономеров мало отличаются. Сопоставление кинетических данных гомополимеризации мономеров с 1,2,3-триазольным циклом с результатами полимеризаций соединений с бензимидазольным циклом показывает, что все метакрилоильные мономеры характеризуются близкими значениями кинетических параметров. Большие значения  $E_{эф.}$  гомополимеризации метакрилоильных мономеров по сравнению с АБТр свидетельствуют об их меньшей активности. Установленная наиболее высокая скорость гомополимеризации АБТр и уменьшение  $V_p$  у МБТр, а также низкая активность 1-акрилоилбензимидазола и неспособность к образованию полимеров МБИ также свидетельствуют об

участии Н-атомов  $\alpha - \text{CH}_3$  – группы в передаче цепи на мономер.

Синтезированны гомополимеры и сополимеры 1-винил-4-нитро,-1,2,3-триазола [180]. Поставленная цель достигается благодаря способу получения поли-1-винил-4-нитро-1,2,3-триазола и сополимера 2-метил-5-винилтетразола с 1-винил-4-нитро-1,2,3-триазолом, основанного на реакции нуклеофильного замещения галогена на 4-нитро-1,2,3-триазольный цикл в звеньях винилхлорида.

Разработана методика синтеза координационных соединений 1,2,3- и 1,2,4-триазолов и их производных [181-182]. Соединения изучены с помощью методов рентгенструктурного и рентгенфазового анализов, электронной и ИК спектроскопий, термогравиметрии, циклической вольтамперометрии и т.д. Найдены различные типы молекулярных и кристаллических структур. Получено соединение бромида меди (II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном, имеющее слоистое строение и нитрата Cu(II) с тем же лигандом, имеющее каркасное строение. В большинстве комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II) обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами. В трех координационных соединениях наблюдаются обменные взаимодействия ферромагнитного характера.

Предложенные методы синтеза имеют общий характер и могут быть использованы другими исследователями, работающими в области химического дизайна молекулярных магнетиков и биомиметических соединений.

Синтезированы координационные соединения Re(V) и Cd(II) с 1,2,4-триазол-тиолом-5. Изучены их состав и физико-химические свойства [183]. Выявлены особенности комплексообразования Re(V) и Cd(II) с этим лигандом в растворах с разными составами ионной среды.

Данные по ЭХИП винилпроизводных азолов представлены весьма скудно [184-186]. В работе [184] изучена ЭХИП 1-винил-1,2,4-триазола (ВТр), электролиз проводили в массе, ДМФА и в воде на ртутном катоде. Процесс полимеризации контролировали по вязкости раствора. Выход поливинил-(1,2,4)-триазола (ПВТр) зависит от времени электролиза, от природы растворителя. При  $\tau_{\text{эл}} = 4 - 5$  ч выход ,ПВТр незначителен ( $\approx 2,5 \%$ ).

ЭХИП ВТр значительно легче происходит в присутствии легко восстанавливаемых соединений. Так при электролизе в течении 4 ч при 20 °С в присутствии 0,2 %  $K_2S_2O_8$  ( $E_{1/2}=-0,5B$ ), образуется ПВТр с выходом 70 %,  $M=6\cdot 10^5$ .

В работе [185] исследован ЭХИП 1-винилпиррола, 1-винилимидазола и 1-винил-1,2,4-триазола при различных плотностях тока на германиевом электроде. При малых плотностях тока ( $j \leq 250 \text{ mA/cm}^2$ ) для всех перечисленных мономеров протекает обычная полимеризация по двойной связи винильной группы. Для каждого мономера существует своя критическая плотность тока, при которой начинается раскрытие гетероциклического кольца. При одних и тех же значениях плотности тока пиррольное кольцо раскрывается легче, чем имидазольное и, тем более, 1,2,4-триазольное, что согласуется с данными по возрастанию ароматичности гетерокольца в ряду: пиррол < имидазол < 1,2,4-триазол. При плотностях тока выше критических, образуются сополимеры, в состав которых наряду с обычными мономерными звеньями входят полисопряженные участки, образованные за счет раскрытия азольных колец.

Исследованы также ЭХИП 1-винилпроизводных имидазола, пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов в воде, ДМФА и в массе мономера, а также механизм их электрохимического восстановления на ртутном капаящем электроде в апротонных растворителях [186].

Электровосстановление 1-винилазолов облегчается при увеличении числа атомов азота в цикле. В зависимости от условий электролиза полимеризация может осуществиться как в объеме, так и на поверхности катода. Получены полимеры с молекулярной массой  $2,8\cdot 10^5 \div 6,5\cdot 10^5$  растворимых в воде и в полярных органических растворителях.

Авторами работ [187, 188] разработан электрохимический метод синтеза покрытия поверхности активированных углей АГ-3 и СКТ-6А при потенциале 800 мВ в растворе 3,42 моль/л хлорида натрия содержащем 0,29-0,36 моль/л пиррола. Обнаружено, что адсорбционную активность угля АГ-3, покрытого полипирролом, по отношению к модельному экзотоксину хлорпротиксена возрастает на 25 %. Вероятно этот эффект обусловлен специфическим взаимодействием полипиррольного покрытия с хлорпротиксеном.



Электрохимическим методом синтезированы полихелаты триазолов и его производных [189, 190]. С помощью поляризационных кривых анодного растворения металлов Fe, Cu, Cd, Co, Zn, Ni, катодного выделения водорода и адсорбционных процессов на электродах, изучен процесс электрохимической реакции комплексообразования 1,2,4-триазола в водной среде [189]. Авторы пришли к выводу, что комплексообразование происходит только в результате электрорастворения металла в присутствии лиганда. Сначала происходит адсорбция 1,2,4-триазола с последующим дегидрированием на поверхности металла с образованием полихелата, переходящего в раствор.

Электрохимическим методом синтезированы 1,2,4-триазольные и 3-амино-1,2,4-триазольные полихелаты Fe(II), Co(II) и Ni(II) [190]. Установлено, что комплексообразование происходит в анодном пространстве. Исследовано строение и термическое поведение полученных полихелатов, идентифицированы продукты термического разложения полихелатов в интервале температур 20-500 °С.

### **1.7. ХИМИЧЕСКАЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

С целью синтеза новых полимерных материалов, начало бурно развиваться химия виниловых производных тетразола. Поливинилтетразолы и сополимеры используются в медицине, для создания материалов контактирующих с биологическими жидкостями, кровью, обладают высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами, энергоемкостью и т.д. [191]. В условиях радикальной полимеризации С- и N-винилтетразолы проявляют высокую реакционную активность. Полимеризацию проводят в блоке и в растворителях в присутствии ДАК и пероксида бензола [192],  $K_2S_2O_8$  [193] и в других ред-окс системах [194].

В работе [195] проведена радикальная полимеризация винилтетразола (ВТ) под действием  $\gamma$ -излучений, а в работе [196] – электрохимически. описа-

на возможность полимеризации 5-винил-2-метилтетразола под действием анионных и катионных инициаторов [197].

Проведен сравнительный анализ полимеризационных способностей незамещенных С- и N-виниловых производных тетразола в ацетонитриле, в присутствии ДАК, поскольку в этом растворителе 5-винилтетразол неионизируется [198, 199]. Полимеризация указанных мономеров протекает без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентрации мономера, инициатора и температуры. Порядки скорости реакции по мономеру и инициатору составляют 1 и 0,5 соответственно, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей. Проведенные исследования авторов работ [198-201] привели к выводу, что С-винилтетразол проявляет более высокую полимеризационную активность. Еще в большей степени проявляется разница в реакционной способности С- и N-изопропенилтетразолов [199]. Как уже указано выше, полимеризация винилтетразолов, как и 1- и 5-изопропенилтетразолов, протекает как стационарный процесс без индукционного периода и описывается кинетическим уравнением:

$$w = k[M][J]^{0,5}$$

Установлено, что 1- и 5-изопропенилтетразолы в реакции полимеризации имеют то же поведение, что виниловые производные 1- и 5-винилтетразолы [199]. Однако, введение метильного заместителя в  $\alpha$ -положение винильной группы не только снижает полимеризационную способность 1- и 5-изопропенилтетразолов по сравнению с виниловыми мономерами, но и уменьшает молекулярные массы полимеров.

С целью создания противосвертывающих препаратов был синтезирован поли-5-изопропенилтетразол, в каждом мономерном звене макромолекул которого содержится метильная группа и тетразольный цикл [202]. Авторы экспериментально показали, что поли-5-изопропенилтетразол обладает достаточно высокой антикоагулянтной активностью, хотя более низкой по сравнению с гепарином. В тоже время, учитывая то, что препарат обладает низкой токсичностью и относительно невысокой молекулярной массой, он может стать перспективным препаратом для создания фармакологических средств

для лечения заболеваний, связанных с нарушением коагуляционной способности крови.

Винилтетразолы, являются полярными мономерами, в основном растворимыми в воде. Тетразольное кольцо при двойной связи содержит атомы азота, как «пиррольного», так и «пиридинового» типа, поэтому в зависимости от положения винильной группы в гетерокольце, они либо ионизируются, либо нет. Это обуславливает существование различного рода взаимодействий между мономером и растворителями, что влияет на реакционную способность винилтетразолов. Замечены факты влияния самоассоциации молекул 1-винилтетразола и 5-винил-1-метилтетразола в разных растворителях на реакционную активность мономеров [198], эффекты ускоряющего действия воды [198]. Природа растворителя влияет также на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Так, в присутствии воды резко увеличивается ММ полученных продуктов.

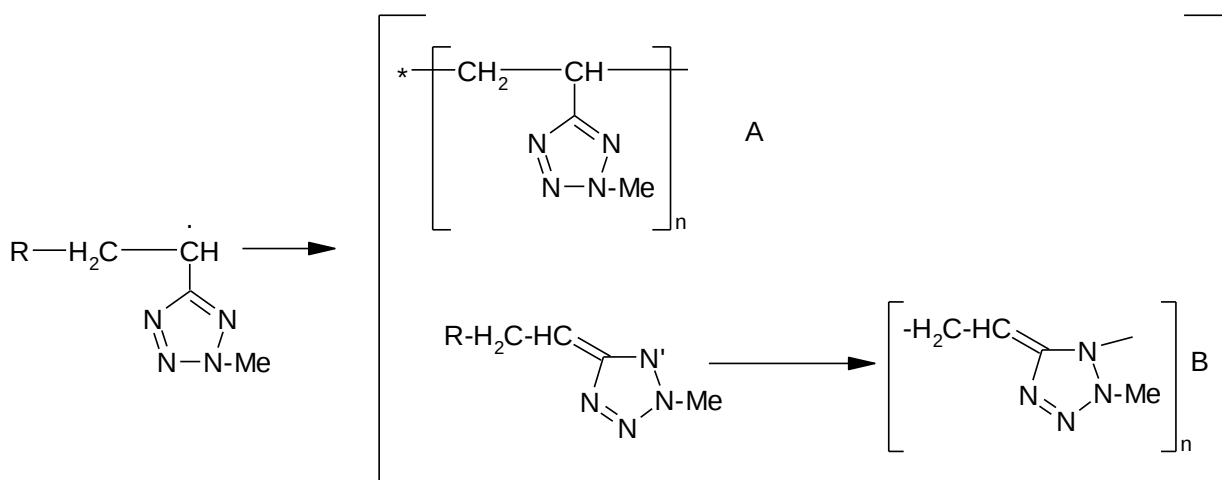
Своеобразно влияет вода на процесс полимеризации неионизирующего мономера 5-винилтетразола. Константа  $K_{эф} = W [M_0]^{-1}$  и константа скорости инициирования  $K_{ин}$  при полимеризации в ацетонитриле и в воде по-разному зависят от концентрации мономера [198]. В ацетонитриле на  $K_{ин}$  и  $K_{эф}$  не влияют на исходное содержание 5-винилтетразола, тогда как при полимеризации в воде под действием персульфата аммония эти константы связаны с концентрацией мономера. Классическое выражение  $W = k[M][J]^{0,5}$  соблюдается только при начальных концентрациях 5-винилтетразола  $C < 0,3$  моль/л. При этом эффективная энергия активации  $E_{эф.} = 65,8$  кДж·моль<sup>-1</sup> [198]. Увеличение начальных концентраций 5-винилтетразола в интервале  $C = 0,5 \div 2,0$  моль/л сопровождается ростом значений  $K_{ин}$ . Формальный порядок реакции по мономеру в этой области концентраций  $> 1$ , а  $E_{эф.} = 49,3$  кДж·моль<sup>-1</sup> [203]. При таких концентрациях мономера имеет место ред-окс иницирование с участием 5-винилтетразола.

Поскольку 5-винилтетразол проявляет свойства слабой кислоты, скорость полимеризации зависит от pH среды [198, 203]. Максимальная скорость полимеризации и молекулярных масс достигается при pH среды  $\approx 4-5$ , что

обусловленно собственной диссоциацией мономера, а минимальные – при pH среды, близкой к точке полной нейтрализации 5-винилтетразола. Сильное влияние pH реакционной среды влияет на полимеризацию 5-амино-1-винилтетразола. Это, по всей вероятности, связано с повышением основных свойств тетразольного кольца и его способности к протонированию в кислых средах.

В водных растворах при полимеризации 1-винил, 1-винил-5-метил- и 5-винил-2-метилтетразолов, в присутствии роданида натрия получают относительно высокомолекулярные полимерные продукты, чем в отсутствии растворителей или в органических средах [204].

По данным авторов работы [197], природа растворителя также влияет на структуру полимера. Так, 5-винил-2-метил-тетразол при радикальной полимеризации может полимеризоваться по изомеризационному механизму с синхронным раскрытием C=C связи винильной группы и связи C=N тетразольного кольца.



При увеличении полярности растворителя основным продуктом реакции является полимер типа А, в противном случае - увеличивается доля полимера типа В.

Установлена способность 5-хлорметил-тетразола, вступать под действием основания в реакцию поликонденсации с образованием гетероцепных олигомерных продуктов [205]. Поликонденсация в присутствии N-H незамещенных поли-С-винилтетразолов приводит к получению высокомолекулярных привитых сополимеров с боковыми полиметилентетразольными цепочками.

Изучены некоторые свойства разветвленных полимерных продуктов, которые характеризуются высокой плотностью.

Способ инициирования полимеризации винилтетразолов влияет на структуру и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Например, при полимеризации 5-винил-2-метилтетразола в присутствии анионных ( $\text{BuONa}$ ) и катионных ( $\text{PhC}^+$ ) инициаторов преимущественно образуется полимер типа В [197]. ММ полимеров составляет  $5\text{--}50 \cdot 10^3$ , что на порядок ниже, чем ММ полимера, полученного при радикальном иницировании.

Радикальная полимеризация 5-винилтетразола протекает в присутствии ПА и пероксида бензола (ПБ) при  $20^\circ\text{C}$ , в условиях нетермического распада инициаторов [206]. Исследование структуры мономера и полимера дает возможность предположить, что мономер взаимодействует с соединениями, содержащими -О-О-пероксидный фрагмент, что влияет на процесс полимеризации винилтетразолов.

В воде, этаноле, формамиде, ДМФА и ДМСО 5-винилтетразол при  $20^\circ\text{C}$  может самопроизвольно полимеризоваться [207]. В ацетоне и ацетонитриле самопроизвольная полимеризация не происходит. Скорость спонтанной полимеризации 5-винилтетразола и выход полимера зависят от природы растворителя и  $pH$  среды, достигая максимальных значений в воде при  $pH=4,3$ . Логарифмическая зависимость скорости полимеризации мономера в воде при  $60^\circ\text{C}$  от концентрации 5-винилтетразола следующее:

$$\lg \bar{M} = (-5,79 \pm 0,05) + (1,09 \pm 0,11) \lg M$$

Найденное значение  $E_{эф.}$ , которое равно  $25,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , позволяет объяснить, самопроизвольное протекание реакции при  $20^\circ\text{C}$  и ниже. ММ полученных полимеров в воде соизмеримы с ММ полимерами поли-5-винилтетразола, полученных методом обычной полимеризации. Винилтетразолы являются важными мономерами для синтеза новых полимерных материалов путем сополимеризации с другими виниловыми мономерами.

При изучении сополимеризации N-винилазолов с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты (ДЭМК) [208, 209] и 1-винилпирролидоном (ВПД) было установлено, что при взаимодействии винилазолов с радикалом ДЭМК, активность мономеров тем выше, чем больше полярность  $\text{C}=\text{C}$  – связи и отрица-

тельный заряд на  $\beta$  - углеродном атоме винильной группы винилазола. Авторами установлено, что при взаимодействии N-винилазолов с акцепторными радикалами ДЭМК и ММА, активность N-винилазолов уменьшается с увеличением числа атомов азота в гетероцикле, а при взаимодействии с донорными макрорадикалами ВПД происходит обратный процесс. В обнаруженную закономерность не вписывается система N-винилазолы-стирол.

При сополимеризации C-винилтетразола со стиролом обнаружено, что этот мономер активнее N-винилтетразола и активность существенно зависит от наличия в положении заместителей в молекуле мономера.

При сополимеризации системы 5-изопропенилтетразол-стирол, оба сомономера имеют одинаковую активность, а 5-винил-1-метилтетразол превосходит по активности и стирол и ММА [209], 5-винил-2-метилтетразол по отношению к стиролу менее активен ( $1/r_2 = 0,84$ ), чем незамещенный 5-винилтетразол ( $1/r_2 = 1,28$ ). При этом объем алкильного заместителя в положении 2 практически не влияет на активность мономеров в реакции сополимеризации [210].

Исследована радикальная сополимеризация 1- и 2-метил-5-винилтетразолов с хлоропреном, акрилонитрилом, стиролом и друг с другом [211-213]. Образование сополимеров подтверждено методами турбодиметрического титрования, ИК спектроскопии, элементным анализом и растворимостью сополимеров.

Установлено, что 1-метил-5-винилтетразол (1-MBT) проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с 2-метил-5-винилтетразолом (2-MBT). Малое значение констант сополимеризации  $r_1$ , при сополимеризации с хлоропреном свидетельствуют о низкой реакционной способности 1- и 2-MBT, но при этом присоединение растущего центра с хлоропреновым радикалом к 1-MBT протекает примерно в 4 раза быстрее по сравнению с 2-MBT ( $1/r_2 = 0,34$  и  $1/r_2 = 0,9$ ).

При сополимеризации с акрилонитрилом 1-MBT с одинаковой скоростью присоединяется к своему и к "чужому" радикалу, а для системы 2-MBT-ацетонитрил наблюдается склонность сополимеров к чередованию.

Полярный фактор  $\bar{e}$  указывает, что тетразольный заместитель в винилтетразоле в силу ароматичности тетразольного кольца может проявить и электроноакцепторные (с хлоропреном и стиролом) и электронодонорные свойства (с акрилонитрилом).

Изучена реакция алкилирования поли-5-винилтетразола *трет*-бутиловым спиртом, в присутствии  $H_2SO_4$  в условиях азеотропной отгонки образующейся воды [214]. Установлено, что алкилирование протекает селективно по положению N(2) тетразольного кольца с образованием поли-5-винил-2-*трет*-бутилтетразола.

Продолжительность процесса существенно зависит от мольного соотношения полимер –  $H_2SO_4$ . Исследованы некоторые физико-химические свойства полимера. Совместимость с водой обуславливает использование тетразолсодержащих пленочных материалов в качестве электродного покрытия при создании селективного электрохимического датчика для измерения содержания окиси азота (II) в биологических средах [215].

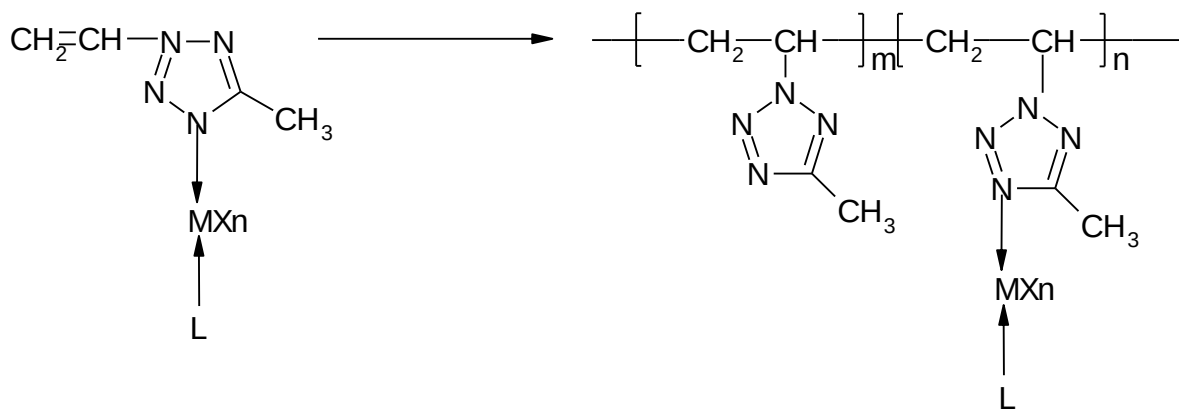
С этой точки зрения интерес представляют данные работы [216], где изучена термодинамика взаимодействия с водой и поведение в водных средах сополимеров 5-винилтетразола с 2-метил-, 2-амил-, 2-нонил-5-винилтетразолами, 1,1,7-тригидрододекафторгептилметакрилатом, 1-винилмидазолом и т.д. Показано, что наличие в макромолекулах сополимеров боковых перфторалкильных и дизамещенных тетразольных фрагментов, обеспечивающих сильную самоассоциацию полимерных цепей, способствует большому снижению сродства полимеров к воде по сравнению с эффектом, создаваемым гидрофобными алкильными заместителями. Эти свойства позволили получить гидрированные пленочные покрытия, обладающие достаточной механической прочностью и электропроводностью [215].

Радикальной сополимеризацией 5-винилтетразола с N-пирролидоном, N-винилпиперидоном и N-винилпиридином получены полимерные полиэлектролиты растворимые в воде в ионизированном состоянии [217]. Водные растворы сополимеров 5-винилтетразола и N-винилкапролактамам характеризуются фазовыми диаграммами с нижней критической температурой растворения и являются pH – термочувствительными.

В работе [218] изучена электрохимическая полимеризация 5-винилтетразола на стеклоуглеродном электроде в присутствии 1-2 %  $K_2S_2O_8$ . Установлено, что процесс приводит к образованию полимера поливинил-5-тетразола (ПВТ) с выходом близким к количественному.

Зависимость характеристической вязкости ПВТ от плотности тока имеет экстремальный характер [219]. Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому, обусловлено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов и не существенно при значительной концентрации последних.

Синтезированы и охарактеризованы металлокомплексные соединения 1- и 2- метилвинилтетразолов с переходными металлами:  $Pd^{+2}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{4+}$  [220] и была обнаружена способность металлокомплексов металлов к радикальной полимеризации с 1- и 2- метилвинилтетразолов. В частности, изучено образование сополимеров при полимеризации комплексов метилвинилтетразолов в этаноле в присутствии азобисизобутиронитрила при 70 °С. Процесс, по-всей вероятности, протекает по следующей схеме:



Авторы установили что “безметалльный” аналог является более активным сомономером, чем соответствующий металлосодержащий сомономер.

## 1.8. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Полимеры, имеющие в своем составе сопряженные двойные связи, проявляют способность к обратимому окислению-восстановлению и в резуль-



тате допирования меняют уровень электропроводности на 10 и более порядков. Наиболее изученными проводящими полимерами являются полиацетилен, полипиррол, политиофен, полианилин, поли-*л*-фенилен и т.д. [221, 222].

Для электропроводящих полимеров (ЭПП), необходимым условием является наличие в системе сопряженных связей C=C, C-N, C-S. В результате перекрытия  $\pi$ -молекулярных орбиталей электроны могут свободно перемещаться вдоль цепи сопряжения, аналогично электронам металлов с созданием зоны проводимости [222]. Полимеры данного класса могут стать электропроводящими, только после допирования (легирования) из газовой фазы или раствора, химическим или электрохимическим путем.

Из вышеуказанных полимеров наибольшее число работ [223-227] посвящено синтезу и исследованию свойств полианилина, что обусловлено его способностью к многократному обратимому окислению-восстановлению без заметных изменений структуры. Интерес представляют оптические свойства пленок производных полианилина (ПАн), которые в зависимости от pH среды и потенциала электрода, могут менять цвет от светло-желтого к темно-синему и красно-пурпурному [224]. При совместной поликонденсации анилина (Ан) и изомеров нитроанилина авторам работ [225, 226] удалось синтезировать сополимеры, зарядная емкость которых в 2-3 раза выше, чем соответствующего гомополимера.

Композиционная полимеризация пленки на основе полианилина и акриламида-2-метилпропансульфокислоты, электроосажденные на  $\text{SiO}_2$  в присутствии вольфрамовой кислоты, проявляют хорошую стабильность при циклическом изменении потенциала от -1,2 до +1,2 В, выдерживая свыше  $2 \cdot 10^4$  циклов [227]. Среди разнообразных отработанных методов – химических, фотохимических, эмульсионный полимеризаций и т.д., наиболее предпочтительным является электрохимический метод.

Электроокисление ароматических аминов проводят потенциостатическим, гальваностатическим и потенциодинамическим методами [228-230]. Водорастворимый полимер синтезирован при электроокислении 2-метоксианилин-5-сульфоновой кислотой. При увеличении потенциала электрода от 0,5 до 0,9 В выход полимера при пропускании тока в течении 5 ч уве-

личивается от 40% до 90%.

При электролизе  $\approx 30$  ч и при потенциале 0,5 В получается поли-2-метоксианилин-5-сульфоновая кислота с молекулярной массой  $\approx 2,9 \cdot 10^4$ .

На стеклоуглеродном электроде при электроокислении основания Шифа-8-(-3-ацетилимино-6-метил-2,4-диоксопиран)-1-аминонафталена в 0,1 М водном растворе  $H_2SO_4$  образуется полимерная пленка. На ЦВА кривых в растворе мономера наблюдается один максимум тока при потенциале  $E=0,58$  В. Полученные пленки являются электроактивными и могут многократно окисляться-восстанавливаться при циклической развертке потенциала.

Электрод модифицированной полимерной пленкой проявляет каталитическую активность при окислении гидрохинона и пирокатехина.

Одним из первых полимерных материалов, обладающим полупроводниковыми свойствами, является полиацетилен. По изучению синтеза, структуры и свойств полиацетилена посвящено много обзорных работ [231, 232], где описаны методы получения органических полимерных полупроводниковых материалов путем каталитической полимеризации ацетилена и его производных. Рассмотрены сравнительные характеристики катализаторов и влияние условий синтеза на структуру, морфологию, стабильность и проводимость пленок, а также вопросы старения, стабилизации и допирования пленок. Синтезированы нанокомпозиты полианилина и полиацетилена (ПА), показана перспектива их применения при изготовлении пленок и пластин для фотопреобразователей и аккумуляторов [232].

Исследованы химические свойства наноразмерных полимеров с системой сопряженных связей и реакции, приводящие к образованию структурных дефектов. Показаны новые технологические возможности применения наноразмерного полиацетилена [233] для экологически чистых методов получения негорючих галогенированных и других функциональных полимеров и обезвреживания токсичных промышленных отходов.

Описан способ электрохимического осаждения полиацетилена на цинковом, алюминиевом, молибденовом или ванадиевом электродах [234]. Авторам удалось получить полиацетиленовые покрытия толщиной 50-70 мкм за 2-5 мин. на поверхности катода в полярном органическом растворителе, содер-

жащем бромид никеля в присутствии ацетилена и при плотностях тока  $j=10-28$   $мА/см^2$ .

Исследовано электрохимическое поведение фенилацетилена (ФА) и фулерена  $C_{60}$  в апротонных органических растворителях на фоне перхлоратов тетрабутиламмония и лития [235]. Установлено, что на поверхностях Pt, Cu, Ni и  $SnO_2$  а также на  $In_2O_3 \cdot SnO_2$  электродах образуется электроактивный слой, представляющий собой, по данным ИК спектроскопии и элементного анализа, полифенилацетилен (ПФА) допированный литием. В электронных спектрах ПФА наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения в области  $\lambda = 600 - 650$   $нм$  ( $\varepsilon = 1,87 \dots 2,9 \cdot 10^4$ ), свидетельствующие о наличии свободных носителей заряда.

Одним из представителей проводящих полимеров является полипиррол (ПП). В обзоре [236] рассмотрены и обсуждены химический и электрохимический способы синтеза ПП и его пленок, влияние различных факторов на свойства полимера. Приведены физико-механические показатели пленок, данные о структуре морфологии. Сопоставлены механизмы химической и электрохимической полимеризации пиррола. Описаны способы допирования и тем самым изменения свойств покрытий. Отмечены области и перспективы применения полимеров и пленок на основе ПП. Сделан вывод о том, что электрохимический метод имеет ряд преимуществ по сравнению химическим.

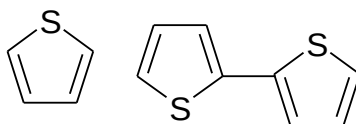
Способ получения электрокаталитической композиции на основе полипиррола, включающей полимеризацию пиррола в присутствии платинированной сажи и поверхностно-активной добавки, в органическом растворителе под действием инициатора радикального типа (дициклогексилпероксидикарбоната) [237]. Важной особенностью каталитической системы на основе растворимого полипиррола является газопроницаемость электрокаталитических покрытий, что необходима для реализации топливных элементов с объемно-распределенной активной зоной.

В обзоре [238] описаны методы синтеза 2,5-ди(2-тиенил) пирролов. Основной акцент сделан на электрохимическом поведении синтезированных соединений, возможности их электрохимической полимеризации и применения в

качестве мономеров для получения проводящих полимеров-компонентов для молекулярной электроники и для других целей.

К обширному классу электроактивных полимеров относится политиофен (ПТ) [239], который имеет некоторые особенности. Первой особенностью ПТ является возможность их катодного допирования. Второй особенностью является фотоэлектрохимическая активность. Третьей особенностью ПТ является их электрохромность, т.е. способность менять цвет при изменении электродного потенциала.

Первым в ряду политиофенов является полимер, который синтезируют из незамещенного тиафена. Его можно получить из двух коммерчески доступных прекурсоров – тиафена и битиафена:



В качестве прекурсоров при электрополимеризации часто используют битиафен, поскольку он необратимо подвергается электроокислению при потенциале  $\approx 1,2$  В, что примерно на 0,6 В ниже потенциалов, которые требуются для окисления тиафена.

Методами циклической вольтамперметрии и вращающегося дискового электрода исследована кинетика электроокисления ферроцена в среде ацетонитрила на пленочных политиофеновых электродах, полученных анодной полимеризацией тиафена на Pt-подложке [240, 241]. Эффективные значения гетерогенной константы скорости реакции и коэффициента переноса  $\alpha$ , рассчитанные из зависимости тока от скорости вращения электрода, равны соответственно  $1,5 \cdot 10^{-3}$  см/с и 0,61 при толщине пленки 0,2 мкм. Обсуждено влияние толщины и потенциала пленочного электрода на соотношение скорости отдельных стадий процесса с учетом пористой структуры и полупроводникового характера полимерной системы. Кинетически редокс реакция существенно зависит от концентрации свободных носителей заряда в полимере.

Для получения сополимера ПТ со строгим порядком чередования звеньев разного состава проводят анодную полимеризацию сопрекурсора, включающего звенья двух мономеров. Так в работе [242] авторы сначала син-

тезировали сопрекурсор 4,4'(5')-бис[3,4-(этилендиокси)тиен-2-ил]тетратиофульвален, содержащий тетратиофульвен с концевыми группами 3,4-этилендиокситиофена, которые и обеспечивают анодную полимеризацию сопрекурсора.

## 1.9. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ КОРОНАРНЫХ СТЕНТОВ

Кроме того, что ПП, благодаря своим электроизоляционным, антифрикционным, декоративным и другим специфическим свойствам используются в различных областях науки и техники, они широко используются также в медицине, в качестве материалов для изготовления коронарных стентов.

Коронарные стенты, разработанные до настоящего времени, могут быть разделены на 4 категории: голые металлические стенты, в основном чистое Fe, Mg и их сплавы; металлические стенты с биоразлагаемыми покрытиями; стенты, элюирующие лекарственные вещества (DES) [243].

Механизмы, лежащие в основе взаимодействия между металлом и тканью/кровью все еще не совсем понятны и поэтому вопросы биосовместимости и гемосовместимости металлических стентов все еще остаются спорными. Покрытие металлической поверхности другими материалами для того, чтобы изменить поверхностные характеристики, не влияя на объемные свойства металлического стента, является одним из разумных подходов для решения этого вопроса [244, 245]. Полимерные покрытия могут прямо влиять на тромбоз и пролиферацию неоинтимы, которые могут уменьшить рестеноз.

Полимеры, используемые для покрытия стентов, могут быть классифицированы как биостойкие и биоразлагаемые полимеры, сополимеры и биологические полимеры.

Некоторые полимеры, которые ранее применялись в медицине и стоматологии, использовались для покрытия стентов. Из огромного числа полимеров только некоторые полимеры частично удовлетворяют требованиям предъявляемым к покрытиям стентов [243].

Биоразлагаемые стенты имеют теоретическое преимущество, т.к. не ос-

таются в качестве инородного материала в артериях, после закупоривания сосуда на определенный промежуток времени. Другое существенное преимущество – это то, что лекарства могут высвобождаться контролируемым способом [246, 247].

Первые биоразлагаемые стенты были разработаны из поли-L-молочной кислоты и использованы на модели собаки [248]. Первоначальные результаты показали появление ограниченного количества тромбов и минимальной пролиферации неоинтимы в короткий период времени, а также в течение 18 месяцев. Однако имплантация биоразлагаемых полимеров в модель свиньи показала экстенсивное воспаление и пролиферацию неоинтимы [249].

Сополимеры метилметакрилат-2-гидрокси-этилметакрилат [250], этилен-винилацетат [251], лаурилметакрилат-метакрилоил фосфорит холин, полиуретан и др. использовали либо в качестве покрываемого материала, либо в качестве основного стентового материала [252].

Невозможно, чтобы каждый отдельный материал соответствовал всем необходимым требованиям. Успех зависит от выбора материала оптимальной комбинации отдельных частей стентов.

До настоящего времени известно, что транслюминарная коронарная пластика сосудов невозможна без повреждения кровяных сосудов, не вызывая рестеноз. Эллюирование лекарственных веществ является решением данной проблемы. Для этой цели используют полимерные матрицы для покрытия, иммобилизации и высвобождения лекарственных средств. Очевидно, что при контакте чужеродного тела с тканью или кровью происходит отторжение и другие вредные процессы. Возникает необходимость разработки новых полимерных материалов, обладающих такими свойствами, как гемосовместимость, биосовместимость, гидрофобность, противовоспалительность и т.д., способность принять нужную форму на стентовой поверхности, резистентность на отслаивание, способность к стерилизации и биоразлагаемость.

Обширный материал, полученный исследователями в этой области, показывает, что каждый полимерный материал имеет свой недостаток. Исследования в этой интересной и важной области химии высокомолекулярных соединений интенсивно продолжаются.

С этой точки зрения весьма актуальной и полезной может быть исследование (со)полимеризации азолов и их производных на металлах (в частности на биоразлагаемых металлах) поскольку хорошо известно, что многие биологически активные полимеры содержат фрагменты этих веществ.

## **ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)**

### **2.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА НА СТАЛЬНОМ АНОДЕ**

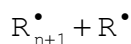
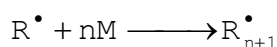
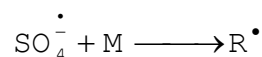
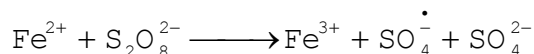
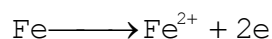
Потребность к различным полимерным пленкам и покрытиям постоянно растет. Полимерные покрытия защищают металлы от воздействия агрессивных сред, придают изделиям электроизоляционные, антифрикционные, антисептические и другие свойства.

Для решения большого круга практических задач требуется не только создание полимерных материалов с заданными строениями и свойствами, пригодными для защиты различных металлических конструкций, но и разработка новых высокоэффективных методов их получения. Среди прогрессивных технологий особое место занимает метод ЭХИП виниловых мономеров. Преимущество метода ЭХИП прежде всего заключается в том, что полученная полимерная пленка локализована на поверхности электрода.

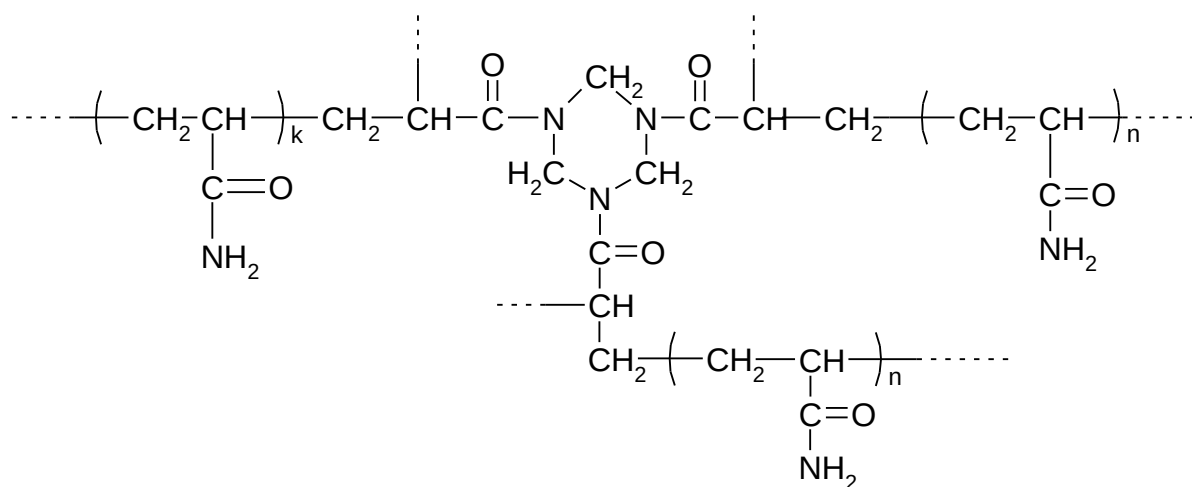
Другое достоинство метода – достаточно строгая стехиометрия процесса, позволяющая получать полимер заданной структуры и свойства. И, наконец, кинетику формирования и свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе его синтеза [253-255].

Следует отметить, что количество мономеров, из которых можно было бы получить трехмерные ПП, представляющие как теоретическую, так и практическую ценность, ограничено. Целью настоящей работы являлось выявление новых мономеров для получения на их основе полимерного покрытия трехмерной структуры, инициируемой окислительно-восстановительной реакцией:





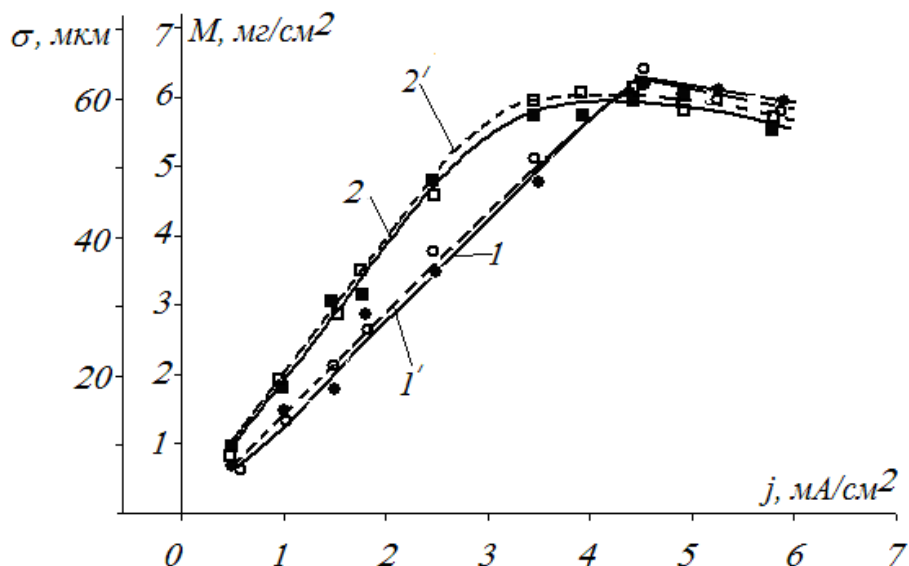
Нами показано, что при электролизе водного раствора АА и ТГГТ на стальном и чисто железном анодах в присутствии персульфата калия в количестве 0,03-0,06 масс.%, при плотности тока 0,5-4  $\text{мА/см}^2$  образуются плотные, равномерные по толщине, имеющие глянцевую поверхность трехмерные ПП [256]. В ИК спектрах сополимерной пленки проявляются полосы поглощений в области  $1665 \text{ см}^{-1}$ , характерные для  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  группы,  $1450-1560$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$  – для  $\text{CH}_2$  – группы. Кроме этого, имеются полосы поглощения в области  $1100-1300$  и  $1500-1700 \text{ см}^{-1}$ , характерные для ТГГТ [257]. Полученные результаты указывают на то, что при ЭХИП получается сополимер упомянутых мономеров.



Для успешного осуществления и практического применения ЭХИП необходимо иметь подробные данные о влиянии плотности тока, потенциала, времени электролиза, концентрации мономеров и т.д. на свойства, качества и скорости образования ПП.

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности тока до  $j=4,5 \text{ мА/см}^2$  как удельная масса, так и толщина ПП возрастают. При дальнейшем увеличении плотности тока ( $j>5 \text{ мА/см}^2$ ) оба параметра снижаются, что в дальнейшем отрицательно влияет на качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется

тем, что при увеличении плотности тока скорость образования активных центров ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) резко увеличивается, часть радикалов, образовавшихся на поверхности электрода, уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс инициирования и рост полимерной цепи.

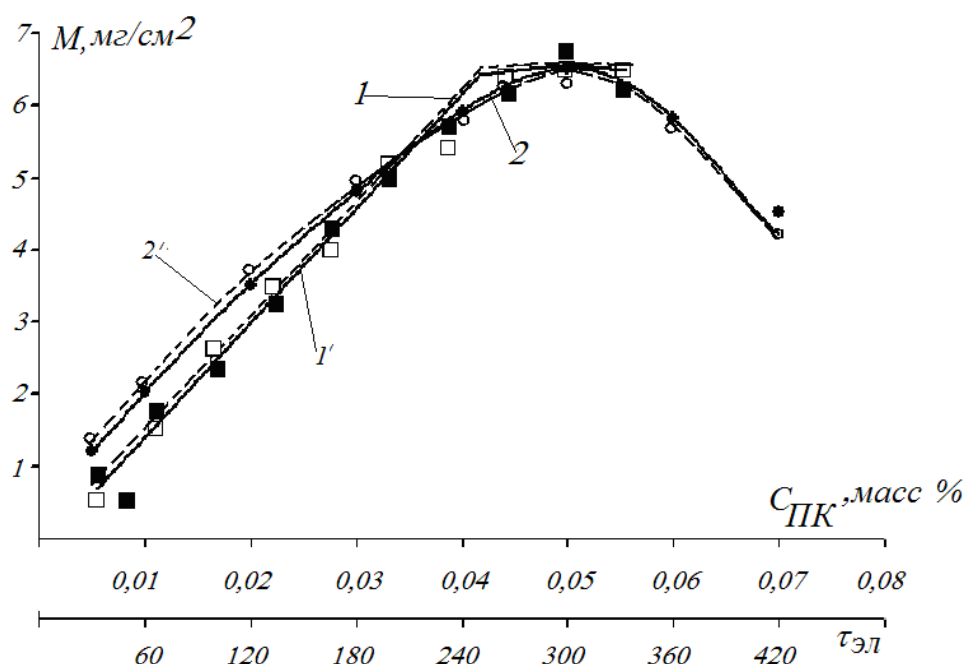


**Рис. 1. Зависимость массы (M) и толщины (σ) ПП от плотности тока.**

$\tau_{\text{эл}}=240$  сек,  $C_{\text{АА}}=3M$ ,  $C_{\text{ТГГТ}}=0.3M$ ,  $C_{\text{ПК}}=0.05$  масс. %,   
 1,2 – сталь (Ст-3), 1',2' – чистое железо.

Для получения качественных ПП процесс инициирования и полимеризация осуществляется только на поверхности. Влияние концентрации инициатора и времени электролиза на массу ПП представлено на рис. 2 (кр.1, 2).

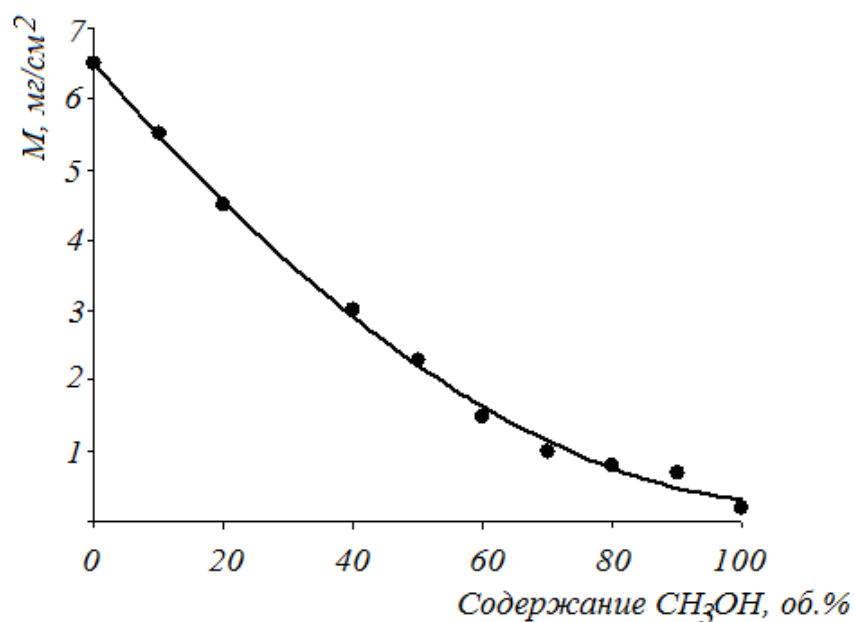
Как видно оптимальной концентрацией ПК для выбранной системы является 0,05 масс. %. При увеличении концентрации ПК выше указанной возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект [37]. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме. При увеличении времени электролиза до 180-240 сек., масса и толщина ПП линейно возрастают, но при  $\tau > 240$ сек, увеличение массы и толщины вследствие блокировки металла полимером, замедляется.



**Рис. 2. Зависимость массы (М) ПП от  $\tau_{эл}$  (время электролиза) и концентрации ПК, при  $j=4 \text{ мА/см}^2$  1,2 – сталь (Ст-3), 1',2' – чистое железо.**

Известно, что на электрохимическую реакцию инициирования и топологию полимеризации может влиять также природа растворителя [1]. В связи с этим нами исследовано влияние метанола на массу полученного на аноде ПП. Как видно из рис. 3, при увеличении содержания  $\text{CH}_3\text{OH}$  в смешанном растворителе масса ПП уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием продукта окисления метанола, ингибирующего процесс полимеризации [37], а также конкуренцией метанола с мономером в адсорбционных процессах. Следует отметить, что при добавлении метанола с уменьшением массы ухудшается и адгезия ПП.

Установлено, что скорость образования ПП на поверхности стального анода возрастает с увеличением концентрации мономеров. Оптимальной концентрацией основного мономера АА является 2,5-3 моль/л. При дальнейшем повышении концентрации мономеров, увеличения роста скорости образования ПП не наблюдается.



**Рис. 3. Зависимость  $M$  (массы) ПП от содержания метанола в растворителе.**

Термогравиметрические исследования показывают, что сополимерное ПП наиболее стабильно и при 260 °С теряет 8% веса, в то время как ПАА в той же области теряет 25 % веса.

Для того чтобы ПП и при ЭХИП обладали определенными физико-механическими, защитными или специфическими свойствами, необходимо после получения, покрытие подвергать дополнительной обработке. Во-первых, нужно освободиться от непрореагированного мономера и следов электролита, для чего несколько раз промывают дистиллированной водой. После этого ПП подвергают ступенчатой сушке, сначала при 20-25 °С в течение 1-2 ч, потом при 50-70 °С в течение 20-40 мин до постоянной массы.

Следует отметить, что при сушке ПП протекают различные физико-химические процессы, которые определяют качество покрытий. Кроме такой обработки, нами исследовано влияние модифицирующих добавок (тиосульфат натрия, мочевины) на физико-механические свойства полученных ПП (табл. 1). Как видно из данных таблицы, ПП, полученные на аноде, имеют более высокие физико-механические показатели, чем ПП полученные на катоде, по-видимому, вследствие того, что амидные группы АА более сильно взаимодействуют с положительно заряженной поверхностью.

Результаты элементного анализа показывают включение серы из модифицирующего вещества в состав ПП. Обработка покрытий приводит к дополнительной сшивке полимера, что в свою очередь повышает эти показатели (табл. 1).

**Таблица 1**

**Некоторые сравнительные физико-механические показатели ПП, синтезированных на аноде АА-3М ТГГТ=0,3М.  $C_{ПК}=0,05$  масс. %,  $j=4$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_{эл.} = 240$  сек.**

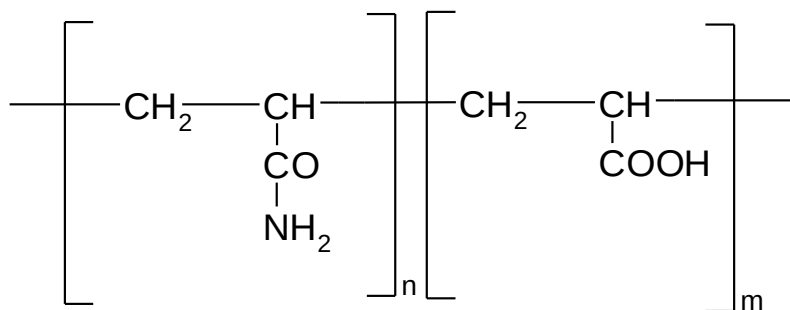
| Физико-механические показатели                   | ПП, полученные на стальном катоде | ПП, полученные на стальном аноде в воде | ПП, на аноде обр. тиосульфатом натрия | ПП на аноде вода: метанол, % (50:50) |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Толщина, мкм                                  | 60                                | 60                                      | 62                                    | 55                                   |
| 2. Адгезия, по методу решетчатых надрезов, баллы | 1-2                               | 1                                       | 1                                     | 2                                    |
| 3. Прочность ПП на удар, Н·м                     | 4,1-4,3                           | 4,5-4,6                                 | 4,6-4,8                               | 3,8-4                                |
| 4. Водостойкость, сут.                           | 5-6                               | 11-14                                   | 20-27                                 | 3-4                                  |
| 5. Солеустойкость (3% раствор NaCl), сут.        | -                                 | 8-10                                    | 15-20                                 | 2-3                                  |
| 6. Стойкость в органич. растворителе, сут.       | -                                 | 12-14                                   | 30-36                                 | 5-7                                  |

Таким образом, показана принципиальная возможность электроформирования трехмерных ПП на основе акриловых мономеров, изучены процессы, протекающие при ЭХИП и некоторые физико-механические показатели.

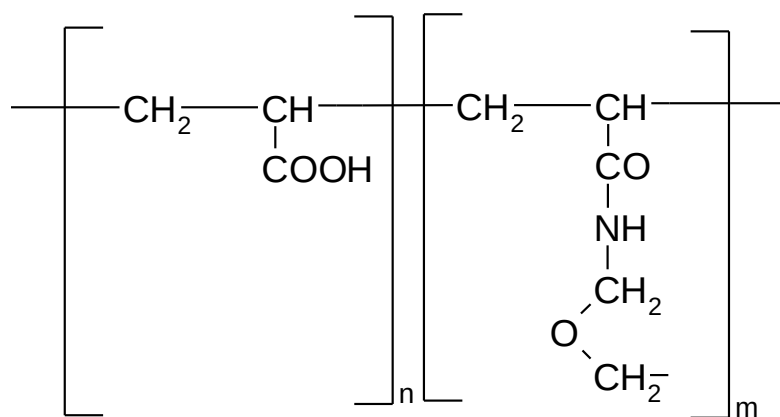
В последнее время большое внимание исследователей привлекают поиск и разработка материалов, предназначенных для контакта с тканями и биологическими средами организма. Особое внимание при этом обращают на структуру и состав поверхности материалов, а также на ее биосовместимость, способность к биodeградации и антимикробную активность [258, 259]. В этом отношении выбранная нами как система, так и электрохимический метод формирования ПП, могут быть весьма полезными и перспективными для создания биоактивных полимеров и покрытий.

## 2.2. КАТОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ И ЧИСТО ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Полиакриламидные ПП обладают биосовместимостью и тромборезистентностью [72] и могут найти применение в медицине при создании конструкционных материалов. По литературным данным [68, 260, 261], АА при ЭХИП в системе АА – хлорид цинка – вода на катоде образует ПП. Полимеры, содержащие акриловую кислоту, обладают анестезирующим и кровоостанавливающим эффектом [262], антимикробными и противовирусными свойствами [263]. Кроме этого, для продления времени биодеградации железного стента, методом ЭХИП, нами синтезированы ПП из водных растворов содержащие АА, АК, формальдегид и хлорид цинка [264]. Последний является и электролитом и инициатором. Электрополимеризацию проводили на нержавеющей стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом и потенциостатическом режиме электролиза.



Исследования показали, что тонкий (2-10 мкм), морфологически обособленный плотный слой всегда формируется на прикатодной стороне пленки. За ним следует более толстый слой, обращенный к раствору. Толщина прикатодного слоя зависит от продолжительности электролиза. Основной рост его толщины происходит в течение 1-8 мин., после чего этот параметр меняется незначительно. Отсюда следует, что оптимальное время формирования покрытий составляет 5-8 мин.



Формальдегид является метилолирующими сшивающим агентом. При сшивке полимера образуются  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$  связи, которые имеют в ИК спектрах полосы поглощений при  $1045$  и  $1130\text{ см}^{-1}$ . Набухаемость и рыхлость полимерных покрытий определяется природой сополимеризующихся мономеров, степенью сшивки полимерной матрицы, концентрацией и соотношением исходных мономеров. Они оптимальны при следующих концентрациях, моль/л:  $C_{\text{AA}}=C_{\text{AK}}=2,5-3$ ,  $C_{\text{Ф}}=1,5-2$  и  $C_{\text{ZnCl}_2}=0,01-0,2$ .

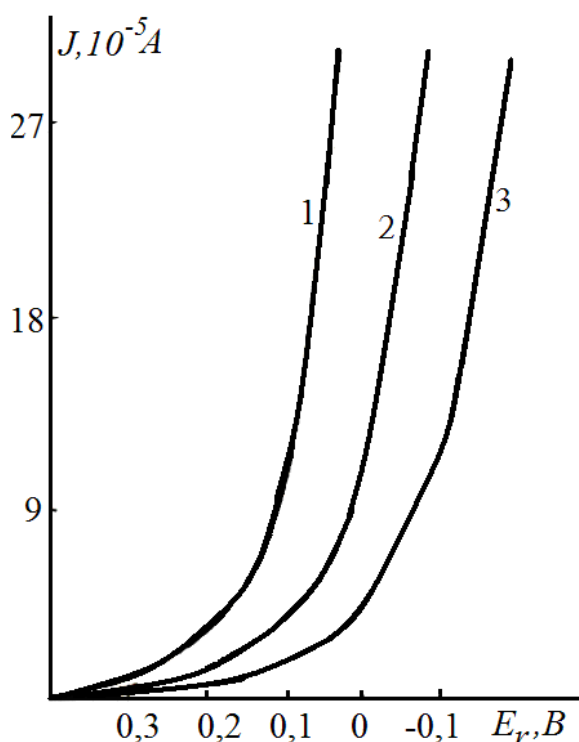
Использование более низких концентраций мономеров ведет к снижению скорости полимеризации, и следовательно, к электросинтезу продуктов с большой молекулярной массой и формированию плотных полимерных покрытий.

Хлорид цинка является многофункциональным компонентом. Он выполняет роль инициатора электрополимеризации, образуя в водных растворах комплекс с АА, катодное восстановление которого сопровождается образованием активной частицы, иницирующей полимеризацию. При этом, электровосстановление комплекса происходит легче, чем электровосстановление АА (соответственно –  $1.08$  и –  $1.95\text{ В}$ , электрод сравнения, х.с.э.). Появляется возможность значительно снизить потенциал ЭХИП акриламида и не только сократить энергетические затраты, но и улучшить качество пленок, исключив газовыделение на катоде, обусловленное электрохимическим разложением воды.

При образовании полимерных пленок важную роль играет адсорбция исходного мономера на поверхности. По сути дела прочная хемосорбция исход-

ного мономера на поверхности подложки обеспечивает прочность сцепления, образующего электрохимически полимерного покрытия с поверхностью подложки. Как видно на рис. 4, введение малых количеств акриламида в фоновый раствор ( $0,2 \text{ M NaCl}$ ) приводит к резкому торможению катодного процесса (ионизации молекулярного кислорода), что можно объяснить прочной хемосорбцией акриламида на поверхности чисто железного электрода. С увеличением концентрации АА адсорбция возрастает, но в то же время в узкой изученной зоне потенциалов, мало меняется с изменением потенциала.

Электроформирование покрытий начинается сразу же после включения тока и сначала (1-5 мин.) идет с высокой скоростью и линейным увеличением удельной массы осадка. Затем, по мере изоляции электрода полимером, скорость пленкообразования замедляется, масса полимерного покрытия остается практически неизменной, даже несколько снижается. Последнее может быть результатом уплотнения пленки вследствие электроосмотической сушки полимера [260] или связано с нестационарностью кинетики ЭХИП.



**Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые чисто железного**

**катода.  $V=0.125 \text{ В с}^{-1}$ , 1 – Фон ( $0,2 \text{ M NaCl}$ ), 2 –  $10^{-2} \text{ АА}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$**



## АА.

Плотность тока, которая определяет концентрацию радикалов, а следовательно, и скорость инициирования полимеризации и обрыв цепи резко меняются в процессе электролиза. Толщина полимерных покрытий составляет 5-70 мкм и зависит от условий электролиза (табл. 2).

Как видно из табл. 2, физико-механические показатели полимерных покрытий, полученных из композиций АА–АК–Ф–ZnCl<sub>2</sub>, в оптимальном режиме электрополимеризации на чисто железном электроде более высокие, чем на стальном электроде. При УФ облучении некоторые физико-механические показатели увеличиваются на обоих электродах, поскольку происходит дополнительная сшивка полимерных сеток.

**Таблица 2**

**Условия и некоторые физико-механические свойства полимерных покрытий (состав, моль/л  $C_{AA}=C_{AK}=2,5$ ,  $C_{\Phi}=1,5$ ,  $C_{ZnCl_2}=0,5$ ,  $\tau_{эл}=7$  мин)**

| Условия электролиза и свойства покрытий                                                     | Электроды      |     |     |     |           |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|
|                                                                                             | Нержав. сталь. |     |     |     | Чистое Fe |     |     |     |
| Плотность тока, $mA/cm^2$                                                                   | 30             | 40  | 50  | 60  | 30        | 40  | 50  | 60  |
| Удельная масса покрытий, $mg/cm^2$                                                          | 5,0            | 5,8 | 5,7 | 5,6 | 5,1       | 5,8 | 5,8 | 5,7 |
| Адгезия, баллы                                                                              | 2              | 2   | 1   | 2   | 1         | 1   | 1   | 2   |
| Прочность на удар, $H \cdot m$                                                              | 4,1            | 4,3 | 4,3 | 4,2 | 4,4       | 4,3 | 4,6 | 4,3 |
| Прочность на удар УФ облучения на воздухе в течение 30 мин. (расстояние 0,4 м), $H \cdot m$ | 4,2            | 4,4 | 4,4 | 4,3 | 4,5       | 4,7 | 4,8 | 4,4 |
| Водостойкость, сут.                                                                         | 6              | 7   | 7   | 8   | 8         | 9   | 10  | 8   |
| Водостойкость после УФ облучения, сут.                                                      | 8              | 8   | 11  | 9   | 11        | 14  | 15  | 12  |

Опытами *in vitro* цифровым методом на приборе "Picoscale" определены

тромборезистентные свойства полученных покрытий в сравнении с известным (ПП-1), которое получено в результате ЭХИП АА с N, N' – метилен-бис-акриламидом (табл. 3), (ПП-II) полученное на основе электросополимеризации АА и ТГГТ и, наконец, (ПП-III) – модифицированное формальдегидом, (ПП-IV) – полученное на основе композиции АА-АК-Ф- $ZnCl_2$ .

Как видно из данных табл. 3, полученные нами ПП обладают повышенными тромборезистентными свойствами и их можно рекомендовать к применению в медицине при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью.

**Таблица 3**

**Тромборезистентные свойства полученных ПП**

| Свойства ПП                                              | Исходное кол-во тром-боцитов, $10^3$ | Пластинки без покрытия | Пластинки с покрытием |         |         |         |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|
|                                                          |                                      |                        | ПП-I                  | ПП-II   | ПП-III  | ПП-IV   |
| Остаточное кол-во тромбоцитов после сорбции $\cdot 10^3$ | 371                                  | 224,8                  | 265                   | 296-297 | 340-342 | 353-349 |
| Сорбция тромбоцитов на поверхности $\cdot 10^3$          | -                                    | 146,2                  | 106                   | 75-74   | 31-29   | 18-22   |

## 2.3. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВНИЛАЦЕТАТА И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Интересы исследователей процессов ЭХИП традиционно направлены на формирование полимерных покрытий на электропроводящих подложках, которые в результате модифицирования приобретают различные, практически полезные свойства. Нами установлено, что метод ЭХИП, может быть

весьма полезен при создании биоразлагаемых чисто железных стентов.

Биоразлагаемые металлические стенты более предпочтительны по сравнению с обычными. Тем не менее, типы продуктов деградации, их размер и биосовместимость все еще требуют изучения.

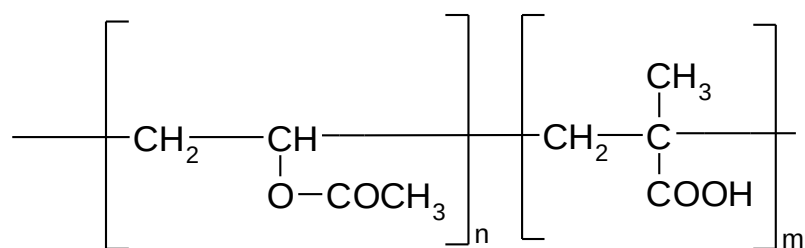
Характерными особенностями поверхности стенового материала, которые влияют на тромбоз и гиперплазию интимы, являются поверхностная энергия, структура поверхности и поверхностный потенциал [265]. Особенность поверхности материала зависит от способа обработки материала.

Основные механизмы, лежащие в основе взаимодействия металла с тканью и кровью, не совсем понятны, а вопросы био- и гемосовместимости металлических стентов все еще остаются спорными. Тромбоз и гиперплазия неоинтимы широко описывались в ряду голых металлических стентов [265]. Металлическая поверхность покрывается другими материалами для изменения поверхностных характеристик. Это является одним из разумных подходов для решения вопроса.

Несмотря на явное преимущество метода ЭХИП для формирования полимерных пленок и покрытий, в некоторых случаях используется метод электроосаждения полимерных покрытий из дисперсий и растворов соответствующих полимеров.

Электроосаждение полимерных покрытий из растворов и дисперсий полимеров относится к числу наиболее прогрессивных методов получения покрытий. Метод позволяет формировать однородные и комбинированные покрытия с заданными свойствами, однородной толщиной, т.к. нанесение их автоматически прекращается по достижении толщины слоя, обеспечивающего изоляцию электрода [266, 267].

Нами показана возможность формирования полимерных покрытий на основе сополимера ВА с кротоновой кислотой (КК) методом электроосаждения из 7 %-ных водно-щелочных растворов на чисто железном электроде различной формы.



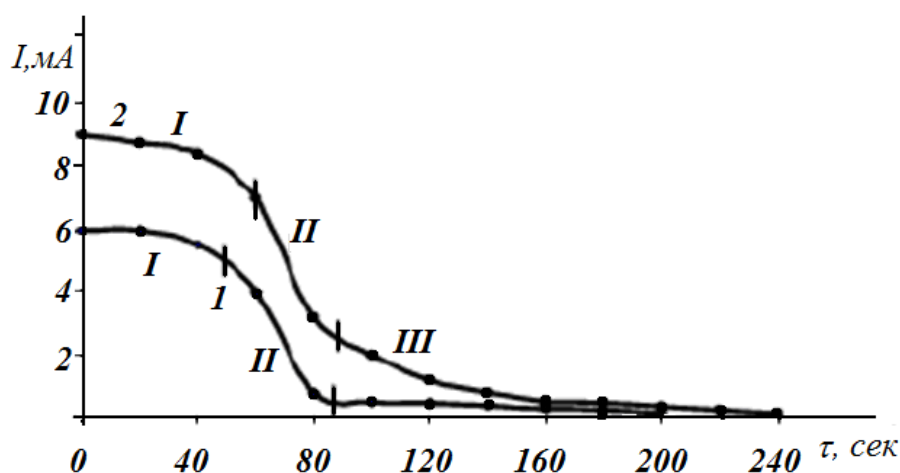
Установлено, что оптимальной плотностью тока является  $j=16-18 \text{ mA/cm}^2$ . При увеличении плотности тока ( $j>16-18 \text{ mA/cm}^2$ ), роста удельной массы и толщины покрытий не наблюдается, ухудшается качество и равномерность покрытия вследствие газовыделения под пленкой, особенно в водных средах. Увеличение плотности тока выше оптимальной приводит к перемещению зоны перехода полиэлектролита в нерастворимое состояние на большее расстояние от поверхности электрода и при этом образуются пористые покрытия с низкой адгезией.

Образовавшиеся на первой стадии покрытие содержит ионы, ионизированные кислотные группы и большое количество воды. В электрическом поле происходят изменения в этом осадке – его электроосмотическое обезвоживание, связанное с миграцией из него гидратированных положительно заряженных ионов, захватывающих с собой воду, содержащуюся в капиллярах полимера. Результатом этого процесса является уплотнение пленки и увеличение ее электрического сопротивления. Сила тока, проходящего через покрытия, по мере возрастания электрического сопротивления пленки, уменьшается. При полной блокировке металла полимером прохождение тока прекращается.

На рис. 5 приведены кривые кинетики формирования изолирующего покрытия при нанесении одного и того же сополимера на чисто железный электрод при различных напряжениях. Они показывают, что изолирующее покрытие формируется с самого начала процесса. Процесс по скорости уменьшения силы тока можно разделить на три стадии: ее постепенное уменьшение в начале, скачкообразное – на второй стадии и плавное – вплоть до практически полного прекращения.

Сополимер ВА с КК использовали в качестве антикоагулянтного материала [268, 269]. Гемосовместимость материалов определяется величиной отри-

цательного заряда и гидрофильностью материала. Установлено, что тромбообразование уменьшается с повышением содержания воды в сополимерах ВА с АК и КК, поскольку они содержат карбоксильные группы. Содержание воды в соответствующих полимерах доказано методом ИК спектроскопии, ТГА и изучением диэлектрических свойств синтезированных покрытий.



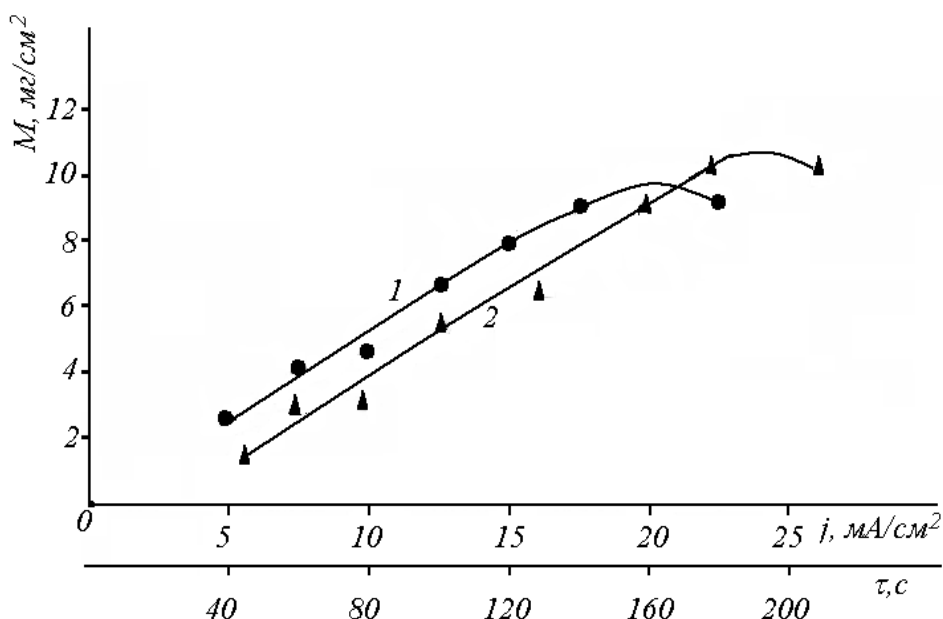
**Рис. 5. Кинетика изменения силы тока в процессе электроосаждения на чисто железном аноде сополимера ВА-КК ( $C_{\text{соп.}}=7\%$ ) при различном напряжении 1- 10 В, 2- 25 В.**

Образование осадков практически начинается после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина покрытий, но при  $\tau > 180$  с увеличением массы, вследствие блокировки металла полимером замедляется (рис. 6, кр. 1). Толщина полученных ПП составляет от 10-60 мкм в зависимости от условий электроосаждения.

При использовании в качестве подложки (анод) стального или железного электрода, кроме электролиза воды, электричество расходуется также на растворение металла.

Процесс газовыделения способствует образованию пор в покрытии. Во избежание этого процесса в раствор добавляют гидрохинон, который препятствует выделению кислорода на аноде, приводящему к улучшению качества ПП. Уменьшение пористости покрытий возможно также при использовании соединений, облегчающих отрыв от анода и при удалении пузырьков выделившегося кислорода, вследствие увеличения смачиваемости подложки рабочим раствором. Это явление наблюдается, например, при добавлении в

раствор пленкообразователя полярных органических растворителей (бутанол и т. д.). При добавлении к 7 %-ному раствору сополимера ВА с КК (частично нейтрализованного NaOH) 2 об. % бутанола качество ПП улучшается.

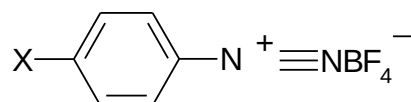


**Рис. 6. Зависимость массы полимерного осадка от плотности тока (кр. 1) и продолжительности электроосаждения (кр. 2). Концентрация сополимера 7 %.**

Таким образом, показана возможность электроформирования полимерных покрытий из водно-щелочных растворов на основе сополимера ВА-КК (табл. 4).

Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств полимерных покрытий, полученных электроосаждением из растворов и дисперсий полимеров на основе ВА и КК, методом ЭХИП на чисто железном электроде нами синтезированы ПП в водно-этанольных растворах на основе ВА и КК.

ЭХИП осуществляли на чисто железных катодах, поскольку анодный материал растворяется и меняет состав полимера. В качестве инициатора полимеризации использовали тетрафторборат фенилдиазония (ФД) с заместителями в  $\text{л-}$ положении общей формулы:



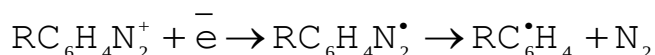
где X=H, CH<sub>3</sub>.

**Таблица 4**

**Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий на чисто железном электроде ( $C_{\text{соп.}}=7\%$ ,  $j=18 \text{ мА/см}^2$ )**

| Условия получения и свойства покрытий |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Время электроосаждения, мин           | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 3   | 3,5 | 4   |
| Адгезия, баллы                        | 2   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   |
| Прочность на удар, Н·м                | 4,1 | 4,5 | 4,6 | 4,6 | 4,8 | 4,8 | 4,5 |
| Пористость, баллы                     | 2   | 2   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   |
| Водостойкость, сут.                   | 9   | 10  | 12  | 13  | 15  | 16  | 10  |
| Солестойкость (в 0,9 % NaCl), сут.    | 7   | 7   | 9   | 12  | 12  | 8   | 7   |

В результате реакции электрохимического восстановления диазоний-катиона по одноэлектронному механизму образуется свободный радикал, который быстро диспропорционируется с выделением азота [10].



Образующиеся арильные радикалы инициируют реакцию полимеризации по радикальному механизму в поверхностном слое электрода.

Акту инициирования и роста полимерных цепей предшествует адсорбция на электроде электроактивного вещества и нейтральных молекул мономера ВА и КК, на что указывают электрохимические поляризационные измерения. Следствием этого является не только гетерогенность процесса зарождения цепей, но и их продолжение. Результатом роста макроцепей в поверхностном адсорбционном слое является образование сплошной равномерной пленки на железном электроде.

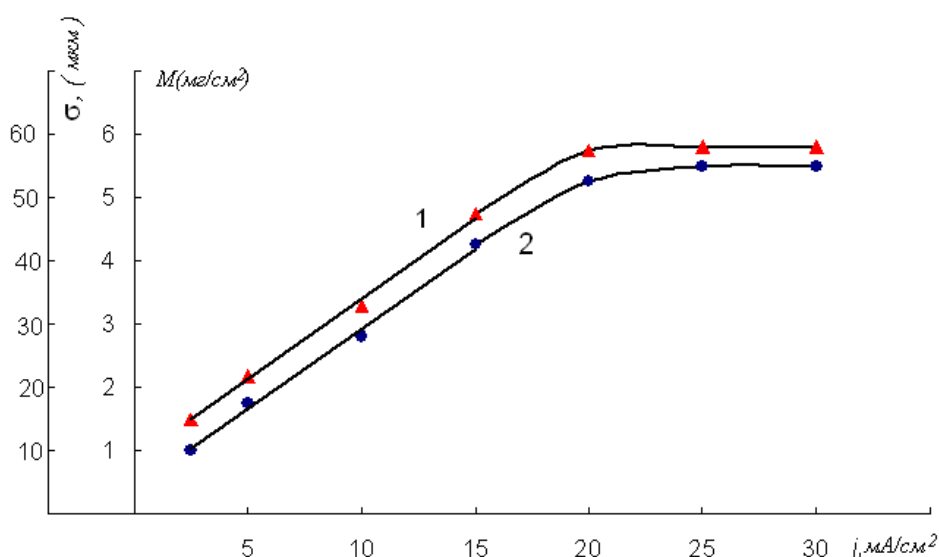
Водопоглощающая способность (набухаемость) и рыхлость полимерных покрытий зависит от условий электролиза, природы мономеров, концентраций и соотношений исходных мономеров. Они оптимальны при концентрациях, моль/л:  $C_{\text{ВА}} - 1.5-2$ ,  $C_{\text{КК}} - 1-1.5$ ,  $C_{\text{Фд}} - 0.01-0.02$ .

ВА образует полимерные покрытия, как на катоде, так и на аноде. Однако скорость анодного процесса в 2-3 раза ниже. Формированию покрытия

предшествует индукционный период 20-30 мин. Высокая изолирующая способность и низкая набухаемость сополимера ВА-КК ограничивают толщину покрытий. Сухие ПП не электропроводны и имеют сопротивление  $10^{11}$ - $10^{12}$  Ом·м<sup>-1</sup>.

Для успешного осуществления и практического применения ЭХИП необходимо иметь подробные данные о влиянии плотности тока, потенциала электрода, времени электрополимеризации на свойства, качества и скорости образования покрытия.

Как видно из рис. 7, при увеличении плотности тока до  $j = 20$  мА/см<sup>2</sup>, удельная масса и толщина покрытий возрастают, при дальнейшем увеличении плотности тока ( $j > 20$  мА/см<sup>2</sup>) оба параметра почти не изменяются, что в дальнейшем отрицательно влияет на качество покрытий.



**Рис. 7. Зависимость массы (1) и толщины (2) от плотности тока  $j$ ,  $\tau_{\text{электр.}} = 10$  мин. Состав, моль/л  $C_{\text{ВА}} = 2$ ,  $C_{\text{КК}} = 1,2$ ,  $C_{\text{АД}} = 0,02$ .**

В электрическом поле происходит электроосмотическое обезвоживание, которое приводит к уплотнению пленки и увеличению электрического сопротивления. Полимерные покрытия на основе ВА-КК неустойчивы в кислых и щелочных средах, что объясняется способностью поли-ВА гидролизироваться в водных растворах кислот и щелочей с образованием спирта. Покрытия устойчивы в растворе NaCl.

Электроформирование пленки начинается после индукционного периода – сначала идет с высокой скоростью, затем с линейным увеличением



удельной массы и толщины.

Условия электрополимеризации и некоторые физико-механические показатели полученных покрытий приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 5, ПП полученные методом ЭХИП, по некоторым показателям превосходят полимерные покрытия того же состава, полученных из готовых сополимеров ВА-КК методом электроосаждения (например, водостойкость 10-20 сут. вместо 9-16 сут., солестойкость 9-17 сут., вместо 7-10 сут. и т.д.).

Известно, что биоразлагаемость чисто железного стента включает в себя окисление железа в железистые и железные ионы, а эти ионы растворяются в биологических средах. Железистые ионы снижают пролиферацию гладких мышечных клеток в условиях *in vitro*, и таким образом, могут препятствовать гиперплазии неоинтимы.

Так, при покрытии чистого железного стента электрополимерным покрытием, растворение железа начинается на 17-ые сутки (помутнение раствора, коричневый цвет иона железа), а в случае электроосажденных покрытий такого же состава – на 9-ые сутки. Таким образом, биоразлагаемость происходит более медленно, что предпочтительно. Полученные ПП переданы медикам для изучения медико-биологических свойств в опытах *in vivo*.

**Таблица 5**

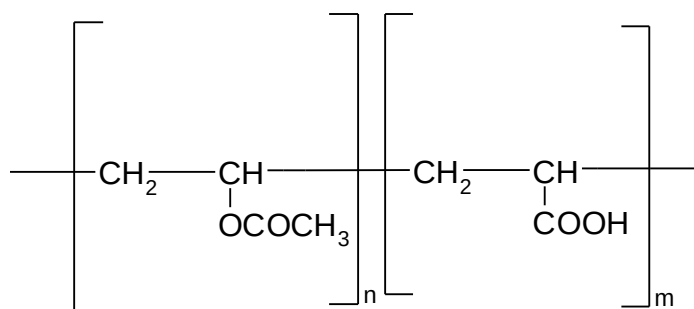
**Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий на чисто железном электроде (состав: моль/л  $C_{BA}=2$ ,  $C_{KK}=1,2$ ,  $C_{ФД}=0,02$ ,  $j=20$  мА/см<sup>2</sup>)**

| Условия получения и свойства покрытий |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Время электрополимеризации, мин       | 1   | 3   | 5   | 8   | 10  | 12  |
| Адгезия, баллы                        | 2   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Прочность на удар, Н·м                | 4,4 | 4,5 | 4,6 | 4,8 | 4,8 | 4,7 |
| Пористость, баллы                     | 2   | 2   | 2   | 1   | 1   | 1   |
| Водостойкость, сут.                   | 10  | 12  | 14  | 18  | 20  | 18  |
| Солестойкость (0,9 % NaCl)            | 9   | 10  | 12  | 16  | 17  | 15  |

## 2.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА

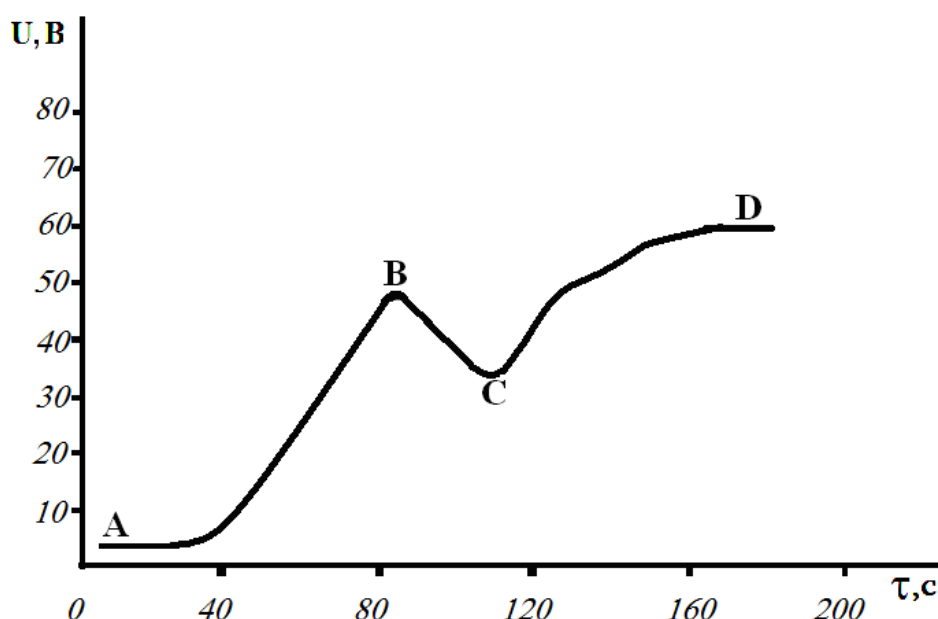
## И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Нами показана возможность формирования ПП на основе сополимера ВА с АК кислотами методом электрохимического осаждения в водной среде на стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом режиме, при плотности тока  $5\text{--}30 \text{ мА/см}^2$  [270].



В его основе лежит образование в электрическом поле водонерастворимого осадка на аноде и последующее термоотверждение с формированием трехмерной полимерной сетки. Механизм формирования пленок, адгезионно связанных с подложкой, включает также образование локальных связей между группами полимерных молекул и поверхностью подложки.

Кинетику формирования ПП, отражающих изолирующие свойства растущей пленки, исследовали по изменению напряжения на электродах, что указывает на существование связи между ростом ПП на поверхности электрода и электрическими характеристиками процесса [29]. На рис. 8 представлена зависимость напряжения на ванне от продолжительности электроосаждения.



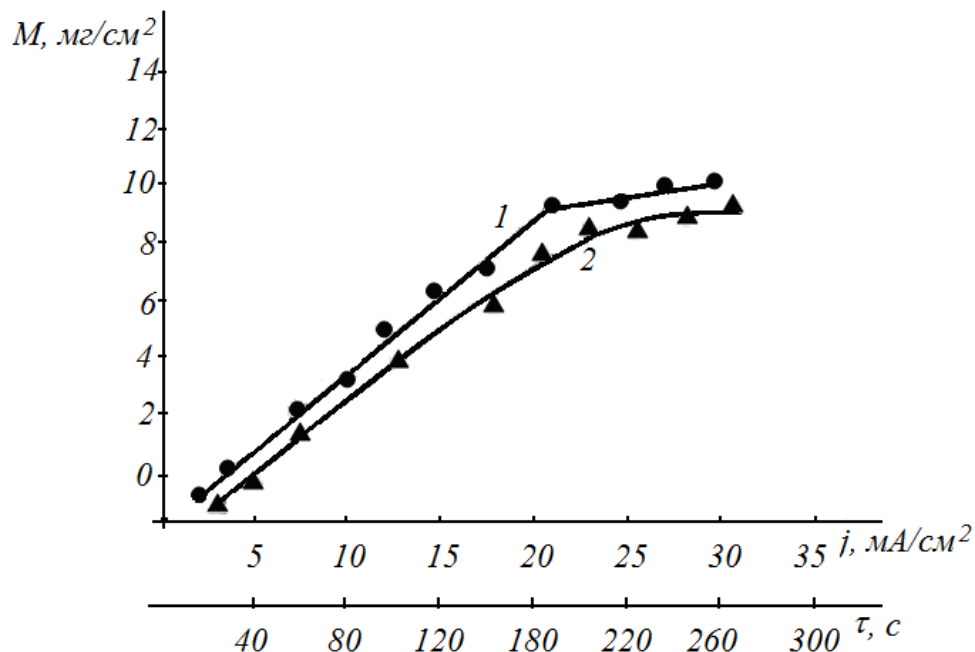
**Рис. 8. Зависимость напряжения  $U$ (В) от продолжительности электроосаждения  $\tau$  (с) полимера ВА с АК в гальваностатическом режиме.**

Как видно из рисунка, при электроосаждении сополимера ПВА процесс экранирования электрода протекает довольно сложно. Процесс сопровождается резкими скачками напряжения на ванне (участок АВ и СД) и падением напряжения (ВС). После накопления ионов водорода в прианодном пространстве идет интенсивное осаждение олигомера или полимера. Электрическое сопротивление ПП растет. Это приводит к увеличению напряжения на ванне (участок АВ). Падение напряжения на участке ВС вызвано кратерообразованием вследствие выделения кислорода, который увеличивает пористость ПП. В течение некоторого времени электроосаждение сополимера приводит к заполнению кратеров и напряжение снова растет (участок СД).

Образующиеся в покрытии поры, по-видимому, представляют собой места образования и локализации кислородных пузырьков за счет разряда на аноде молекулы воды. Добавление в ванну электроосаждения восстановительных деполяризаторов (например, гидрохинона), препятствующих выделению на аноде кислорода, приводило к улучшению качества ПП.

Изучено влияние плотности тока на массу и толщину ПП. Как видно из

рис. 9 (кр. 1) при увеличении плотности тока до  $21 \text{ мА/см}^2$ , масса покрытий линейно возрастает, а при ее дальнейшем увеличении заметного роста массы не наблюдается, при этом ухудшается качество и равномерность пленок вследствие газовыделения под пленкой.



**Рис. 9. Зависимость массы полимерного осадка от плотности тока (кр. 1) и продолжительности электроосаждения (кр. 2). Концентрация сополимера ВА с АК – 10,2 %.**

Динамика формирования полимерной пленки на аноде в исследуемой системе представлена на рис. 9, кр.2. Образование пленки начинается практически сразу после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина пленки, но при  $\tau > 220 - 240 \text{ с}$  увеличением массы вследствие блокировки металла полимером замедляется, затрудняя дальнейший рост. В качестве токопроводящей подложки были использованы стальные (Ст-3) и чисто железные аноды. Толщина синтезированных ПП составляет  $10-70 \text{ мкм}$ , в зависимости от условий проведения эксперимента (плотность тока, продолжительность электроосаждения, концентрация компонентов и т.д.).

Состав и структуру полученных ПП исследовали методами элементного, термогравиметрического (ТГА) анализов и ИК спектроскопией.

Изучение физико-механических свойств полученных ПП по методикам, описанным в [271], показало, что они имеют высокие показатели. Адгезионная

прочность покрытий на Ст–3, определенная методом решетчатых надрезов, составляет 1 балл, прочность на удар – 4,8 Н·м, пористость – 1 балл, водостойкость – более 50 сут.

При изучении диэлектрических свойств полученных ПП установлено, что наличие в полимере карбоксильных групп приводит к некоторым особенностям. Так, в ходе исследования повторно-циклической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры обнаружено сильное влияние остаточной влаги (несмотря на то, что ПП сушили до постоянной массы) на положение ветви дипольно-сегментальных потерь.

При этом фактически в ходе термообработки из полимера удаляется влага, приносящая пластифицирующий эффект, и усиливается взаимодействие карбоксильных групп. Потеря влаги подтверждается также данными ИК спектроскопии (уменьшение интенсивности полос поглощения ассоциированной воды в области  $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ) и ДТГ. Исходное эластичное ПП при термообработке до 155 °С приобретает хрупкость вследствие потери воды – пластификатора, и образования дополнительных сшивок за счет водородных связей карбоксильных групп.

Диэлектрические характеристики образца при этом стабилизируются на третьем цикле, в частности,  $\text{tg}\delta_{20}$  снижается от 0,06 в исходном образце полимера до 0,026 в термообработанном, а область относительно низких диэлектрических потерь расширяется от 45 до 80°. Соответственно меняется температура стеклования полимера.

Смещение цикла при повторных наблюдениях зависимости  $\text{tg}\delta$  – Т следует отнести за счет поверхностного удаления влаги (разница в прямом и обратном ходе ветви цикла) и последующего изменения характеристик образца (смещение цикла) в результате перераспределения влаги из глубинных слоев.

## **ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СО(ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ) ВИНИЛАЗОЛЬНЫХ, АЦЕТИЛЕНОВЫХ, АЛЛИЛОВЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

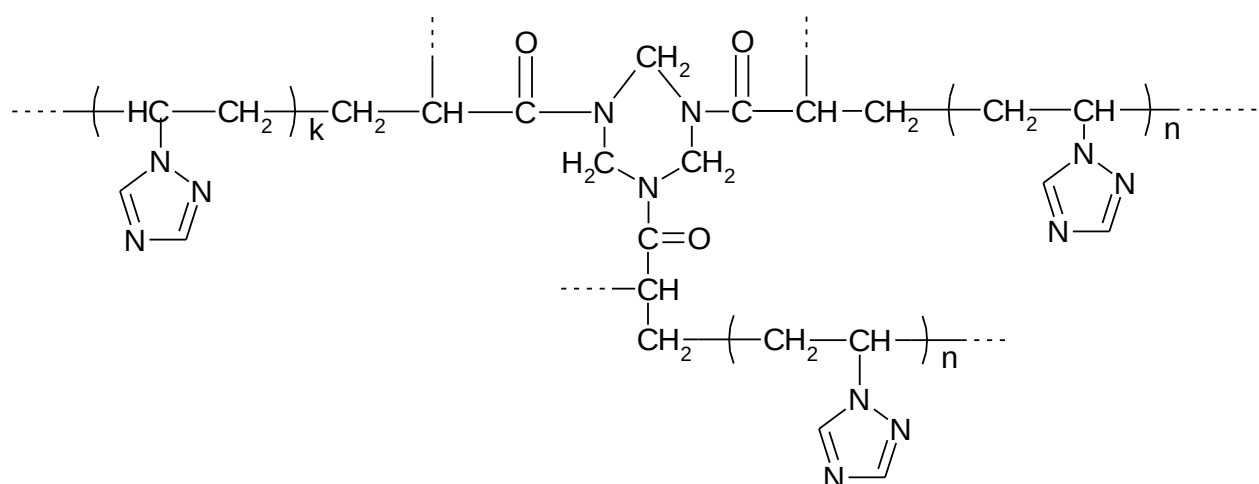
### **3.1. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАЗОЛОВ**

Проблема создания и изучения новых биологически активных синтетических полимеров, препятствующих свертыванию крови, несмотря на значительные успехи в этой области, по-прежнему остается актуальной. Одним из важных аспектов использования полимеров в медицине является разработка тромборезистентных полимерных покрытий для металлических имплантов (стентов, кардиостимуляторов и т. д.).

Полимеры винилазолов обладают антикоагулянтной активностью, которую можно существенно варьировать, комбинируя в полимерной цепи структурные фрагменты винилазолов и других сомономеров [272, 273].

С этой целью нами изучены закономерности электрохимической иницированной (со)полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) и 1-винилимидазола (ВИ) с ТГГТ, в водно и водно-этанольном растворе на чисто железном и стальном ( $Sm-3$ ) электродах. Электрополимеризация осуществлялась в неразделенной ячейке в гальваностатическом режиме при плотностях тока 1-10  $mA/cm^2$ .

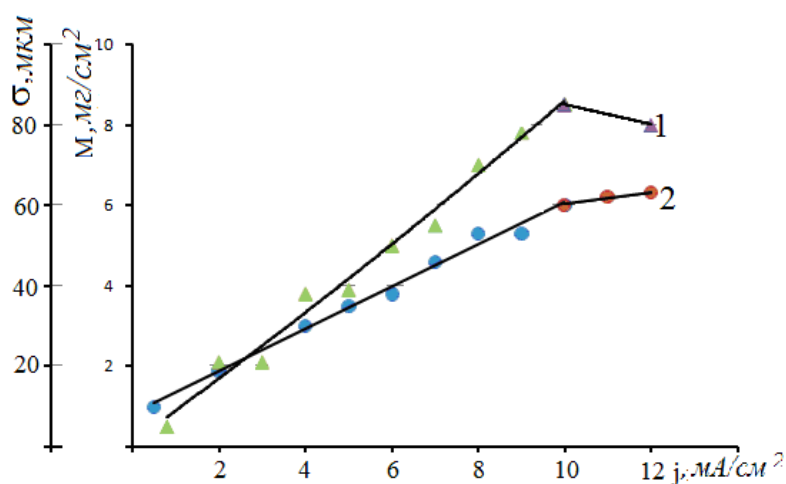
В качестве электролита и инициатора был использован персульфат калия (ПК), который в сочетании с  $Fe^{2+}$ , образует редокс-инициирующая система. В процессе реакции сополимер образуется на поверхности анода в виде плотной равномерной пленки толщиной 10-60  $мкм$ .



При анодной полимеризации происходит растворение стального или железного анода с образованием  $\text{Fe}^{2+}$  ионов, которые с  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ионом составляют редокс-иницирующую систему.

Роль инициатора, приводящего к образованию полимерного покрытия на аноде, выполняют сульфатные анион-радикалы. Поскольку эти реакции протекают в приэлектродном слое при адсорбции мономеров [92], происходит полимеризация с образованием прочно сцепленного покрытия.

Как видно из рис. 10, при увеличении плотности тока  $j \geq 10 \text{ mA/cm}^2$  как удельная масса, так и толщина покрытий на чисто железном электроде возрастают.

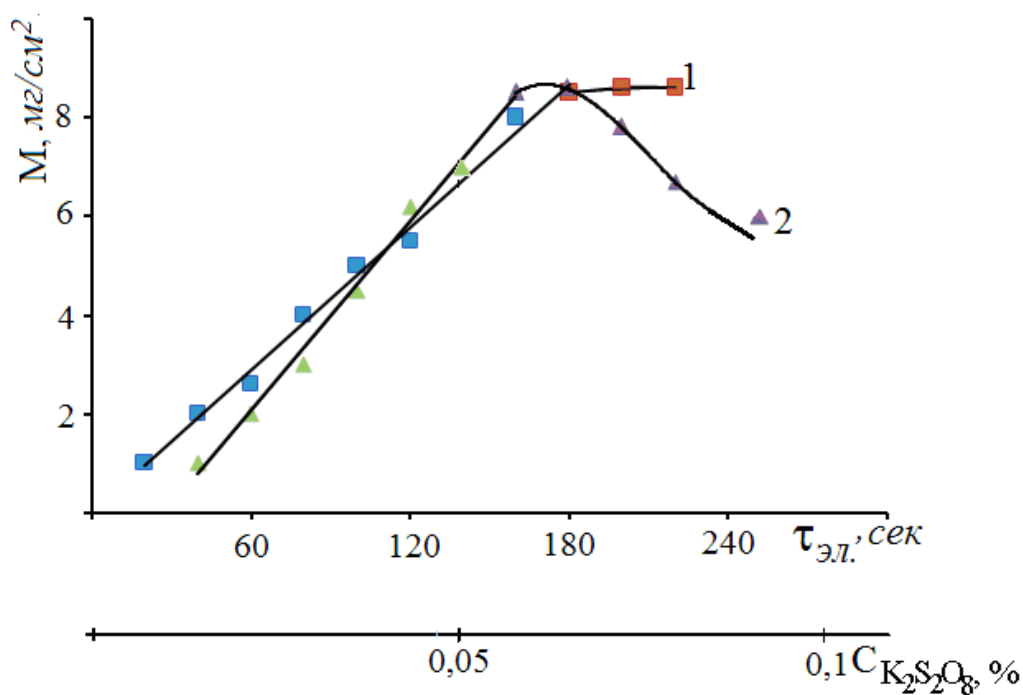


**Рис. 10. Зависимость удельной массы (1) и толщины (2) полимерных покрытий от плотности тока,  $\tau_{\text{эл}}=180$  сек. Состав раствора, моль/л:  $\text{BT}=1,5$ ;  $\text{TGGT}=0,3$ ;  $\text{PK}=0,06$  %.**

При дальнейшем увеличении плотности тока оба параметра снижаются,

при этом ухудшается качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования ион-радикалов резко увеличивается, часть радикалов уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс полимеризации, а для получения качественного полимерного покрытия процесс должен ограничиваться только полимеризацией на поверхности.

Влияние концентрации инициатора на удельную массу полимерного покрытия представлено на рис. 11 (кр. 2). Оптимальная концентрация персульфата калия (ПК) равна 0,06 масс. %. При увеличении концентрации выше указанной возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект [37]. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме.



**Рис. 11. Зависимость удельной массы полимерных покрытий от времени электролиза (1) и от концентрации персульфата калия при электролизе  $\tau_{\text{эл}}=180$  сек (2),  $C_{\text{ВТ}}=1,5$  М,  $C_{\text{ТГГТ}}=0,3$  М,  $j=10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ .**

При увеличении времени электрополимеризации до 180 сек удельная масса полимерного покрытия линейно возрастает, после чего наступает насыщение (рис. 11, кр.1). Такое явление объясняется тем, что поверхность металла полностью блокируется полимером, затрудняя дальнейший рост пленки.



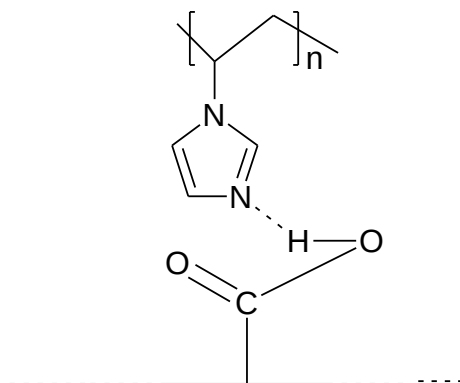
В ИК спектрах полученных пленок присутствуют полосы поглощения в областях 1500-1600 и 1380  $\text{см}^{-1}$  характерных для валентных колебаний триазинового цикла, 1210, 1030, 1560  $\text{см}^{-1}$  – для триазольного цикла, 623, 665, 755, 900  $\text{см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания имидазольного цикла, 1070, 1273, 1403, 1500, 1530  $\text{см}^{-1}$  – скелетное колебание гетерокольца [274]. Наличие факта сополимеризации подтвержден также данными термogrавиметрического и элементного анализа. Отсутствие примесей гомополимеров доказано плавным ходом кривых турбодиметрического титрования.

Существенное влияние на процесс пленкообразования оказывает ТГГТ. Обнаружено замедление процесса электрополимеризации по мере увеличения концентрации ТГГТ в растворе, что связано, по-видимому, с изменением структуры образующейся пленки. Было логично ожидать, что по мере образования пространственной сетки в полимере, обусловленное наличием ТГГТ, скорость диффузии мономеров к поверхности электрода через полимерный слой снижается.

Поливинилазолы являются интересными полимерами с точки зрения образования интерполимерных комплексов, т. к. пиридиновые атомы азота в азольном цикле обладают существенно меньшей основностью по сравнению с обычными органическими основаниями [275]. При их взаимодействии со слабыми поликислотами можно ожидать образования как ионных, так и водородных связей. Кроме того, акцепторная  $\pi$  - система азольных колец способна взаимодействовать с донорами электронов [276].

При изучении процесса взаимодействия бычьего сывороточного альбумина (БСА) с поли-1-винил-1,2,4-триазолом и поли-1-винилимидазолом, в водном растворе при различных pH и ионной силе обнаружено образование интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями. В системе с поли-1-винилимидазолом при pH 4-6 наблюдалось обратимое фазовое разделение системы с выделением комплекса в осадок, что может быть использовано для концентрирования и разделения сложных белковых смесей.

Наиболее вероятным представляется формирование водородных связей между карбоксильными группами, которые имеются в молекуле БСА и атомом азота в гетероцикле поливинилимидазола.



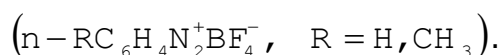
Для изучения биосовместимости гомополимеры и сополимеры были исследованы по действию на пролиферативно-репаративную функцию соединительной ткани. Эксперименты проведены на 16 лабораторных крысах массой 180 г. Использована модель открытого дефекта кожи с имплантированным кольцом из органического стекла для предотвращения контракции и эпителизации раны. Раневая поверхность у подопытных животных ежедневно обрабатывалась 1 % -ным линиментом на основе смеси ланолина с касторовым маслом в соотношении 1:1 и полимером, приготовленным на физиологическом растворе в концентрации 1 %. На восьмые сутки выделялась чистая грануляционно-фиброзная ткань, развившаяся внутри кольца, которая исследовалась общепринятыми биохимическими методами [277]. Исследования показали, что полимеры не увеличивают массу ткани в сравнении с контролем, а также не вызывают каких-либо значительных изменений соединительнотканевых биополимеров в грануляционно-фиброзной ткани, что свидетельствует о хороших биосовместимых свойствах полимеров с соединительной тканью.

Изучение антиоксидантных свойств полимеров по методике [278], показали, что антиоксидантные свойства проявляются уже при концентрации 0,03 мг/мл.

### **3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛАЗОЛОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ**

Создание и исследование новых физиологически активных синтетических полимеров, особенно биodeградируемых, остается актуальной современной задачей. Мы исследовали ПП на основе 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола и акриловой кислоты, полученные электрохимическим методом на железном и медном электродах [279]. Исходные мономеры были выбраны из-за биологической активности соединений, содержащих ди- и триазольные циклы [280], а также известного местного анестезирующего и кровоостанавливающего действия полимеров на основе акриловой кислоты [262].

На качество полученного покрытия влияют природа и состояние исходной поверхности, а также выбор иницирующей системы. В частности, активные свободные радикалы, иницирующие полимеризацию, удобно получать электрохимическим восстановлением солей арилдиазония. В данной работе, мы изучили возможность электрохимического синтеза полимерных покрытий на основе указанных выше мономеров в водных и водно-этанольных растворах на железном и медном электродах в присутствии тетрафторборатов арилдиазония

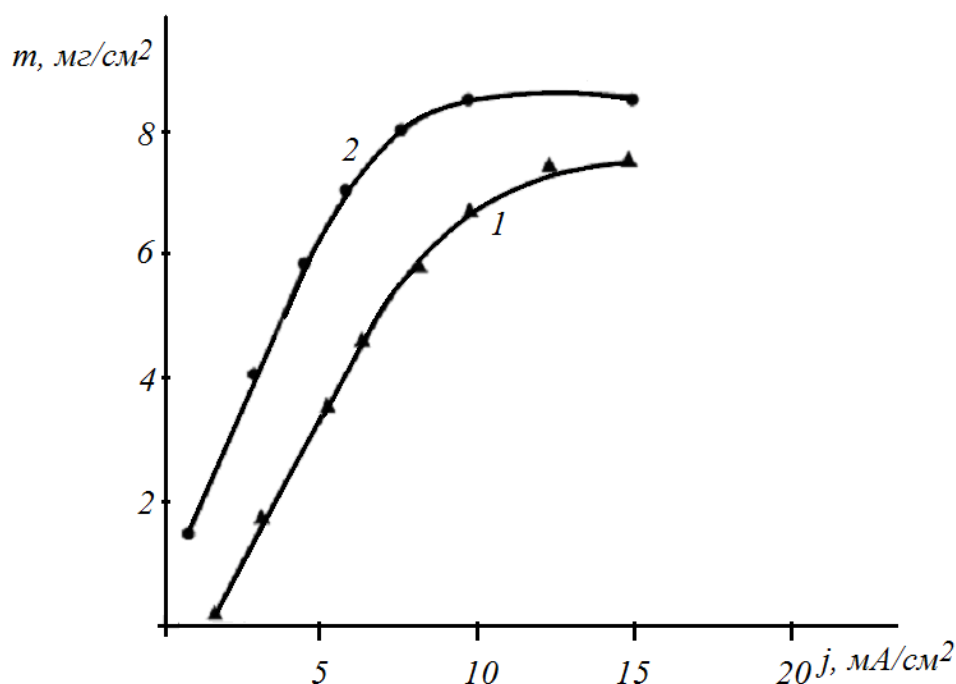


Иницированию полимеризации и росту полимерных цепей предшествует адсорбция на электроды нейтральных молекул мономеров и электроактивного вещества, на что указывают поляризационные и адсорбционные измерения [281, 282].

После образования на поверхности электрода адсорбированного активного аддукта, в зависимости от природы мономера и других факторов могут протекать различные химические процессы. В некоторых случаях цепи полимера растут на поверхности электрода, т. е. происходит гетерогенная полимеризация. Если аддукт не очень прочно связан с поверхностью электрода, он может переходить в раствор, где происходит гомогенная полимеризация, а пленка образуется при осаждении из раствора.

В изученных нами системах при увеличении плотности тока до 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  удельная масса образующегося покрытия возрастает (рис. 12), а дальнейшее повышение плотности тока почти не меняет массу покрытия, но его качество заметно ухудшается из-за наплывов. Кроме того, при увеличении

плотности тока на катоде усиливается побочный процесс выделения водорода вследствие электролиза воды, что также ухудшает качество покрытий.



**Рис. 12. Удельная масса полимерного покрытия на основе сополимера 1-винилимидазол-акриловая кислота в зависимости от плотности тока, полученного на железном (1) и медном (2) электродах. Время полимеризации 4 мин.**

Аналогично приведенным в работе [10] результатам, мы наблюдали более высокую конверсию мономеров на медном электроде (рис. 12, кр. 2).

Образование пленки начинается немедленно после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина (до 5-45 мкм) покрытий. Рост пленки сильно замедляется через 4–5 мин после начала полимеризации из-за блокировки поверхности электрода полимером.

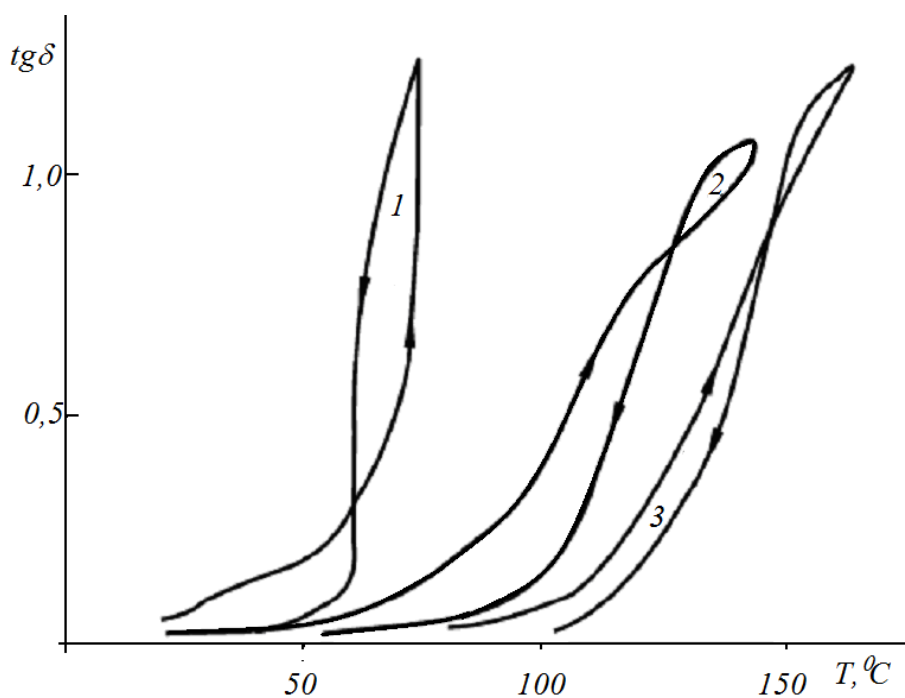
ИК спектры синтезированных пленок содержат полосы поглощения с максимумами при 870, 1140, 1215 и 1505 см<sup>-1</sup> (триазольный цикл); 625, 670, 790 и 900 см<sup>-1</sup> (плоскостные деформационные колебания имидазольного кольца); 1070, 1275, 1410 и 1540 см<sup>-1</sup> (скелетные колебания гетероцикла [283, 284]); 2500–3000 см<sup>-1</sup> (ОН, акриловая кислота), 1710 и 1720 см<sup>-1</sup> (C=O, акриловая кислота), а также 1460 и 1470 см<sup>-1</sup> (метиленовые и метиновые группы). Исчезновение полосы поглощения винильной группы при 1650 см<sup>-1</sup> свидетельствует о полимеризации по C=C двойным связям.

Повторные измерения диэлектрических потерь в зависимости от темпе-

ратуры выявили сильное влияние остаточной влаги на положение ветви дипольно-сегментальных потерь (рис. 13).

В ходе термообработки из полимера удаляется пластифицирующая его остаточная влага, при этом усиливается взаимодействие карбоксильных групп акриловой кислоты. Исходное эластичное полимерное покрытие при термообработке до 160 °С становится хрупким. Потеря влаги подтверждается также данными ИК спектров (уменьшение интенсивности полос поглощения связанной воды в области 3500-3600  $\text{см}^{-1}$ ) и ТГА. Согласно данным ТГА, выделение влаги продолжается до 280 °С, при этом теряется 8-10 мас. % образца.

Диэлектрические характеристики образца стабилизируются после третьего цикла термообработки, в частности,  $\text{tg}S_{20}$  снижается от 0.07 для исходного образца до 0.03 для термообработанного, а наблюдаемая температура стеклования повышается от 55-60 °С (цикл 1) до 114-128 °С (цикл 3). Наблюдаемый гистерезис (рис. 13) свидетельствует о быстром удалении поверхностной влаги, тогда как различия в наблюдаемых характеристиках между циклами связаны с перераспределением влаги во всем объеме образца. Диэлектрическая проницаемость изученных полимерных покрытий составляет 1,8-2,5.



**Рис. 13. Повторные циклические измерения тангенса угла**

**диэлектрических потерь в зависимости от температуры** ( $\uparrow$  – нагрев,  $\downarrow$  – охлаждение). Интервал между испытаниями 24 ч, при комнатной температуре. Номера соответствуют номерам циклов.

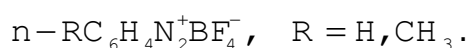
Дополнительные испытания *in vitro* показали, что железные электроды, покрытые сополимером на основе 1-винилимидазола и акриловой кислоты, начинают разрушаться на 20-ый день (помутнение раствора и его окрашивание в коричневый цвет). По сравнению с другими изученными сополимерами акриловой кислоты, биодеструкция сополимера на основе 1-винилимидазола происходит медленнее.

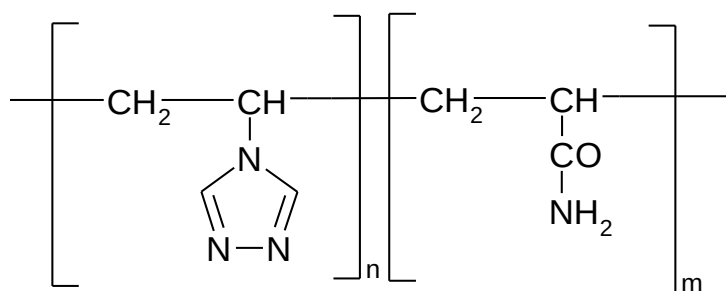
### **3.3. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛАМИДОМ**

Виниловые азотсодержащие гетероциклические полимеры перспективны для разработки материалов, обладающих тромборезистентными, антимикробными, противовирусными свойствами [123, 202]. Виналазолы, в частности 1-винил-1,2,4-триазол (ВТр), полимеры и сополимеры на их основе обладают уникальными свойствами-биосовместимостью, гидрофильностью [164-166]. Водорастворимые полимеры АА также находят широкое применение в медицине, в качестве коагулянтов и т.д. [72, 89, 91].

Сополимеризация ВТр с АА дает возможность получить многофункциональные сополимеры сочетающие ценные свойства обоих мономеров. Особенно перспективно формирование полимерных пленок на электродной поверхности электрохимическим методом инициирования.

Нами проведены исследования электрохимической радикальной (со)полимеризации ВТр с АА без и с добавкой формальдегида. Последняя осуществлялась на чисто железных, медных и стеклоуглеродных электродах в водных и водно-этанольных растворах, в присутствии тетрафторбората фенилдиазония (ТФФД) с заместителями в *n*-положении общей формулы

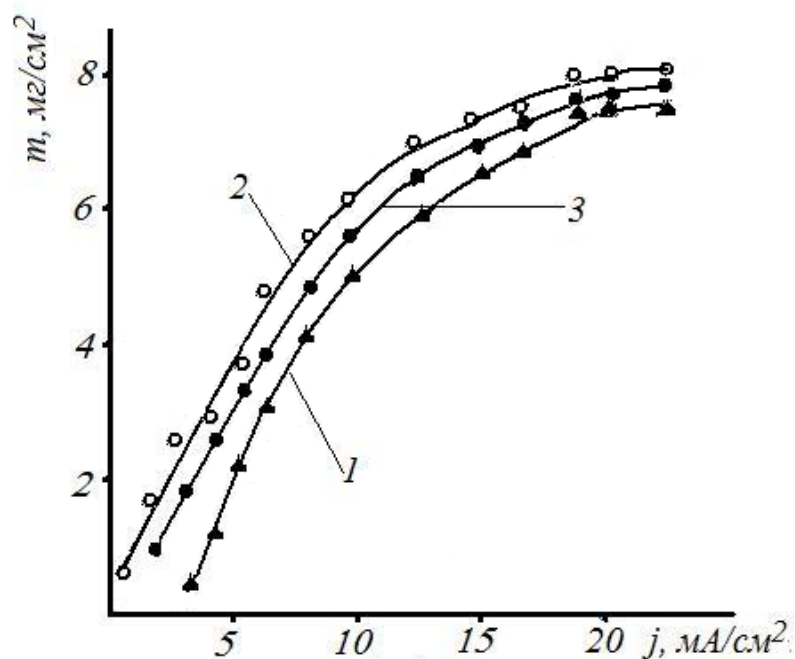




В результате реакции электровосстановления диазоний катиона по одноэлектронному механизму образуются свободные арильные радикалы [10], которые инициируют процесс полимеризации в поверхностном слое электрода. Электросополимеризацию проводили в неразделенной стеклянной ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j = 1 - 20 \text{ mA/cm}^2$ .

Образование полимерной пленки практически начинается после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина (5-50 мкм) покрытий, но при  $\tau_{\text{эл}} = 4 - 6 \text{ мин}$  увеличение массы и толщины, вследствие блокировки металла полимером, замедляется.

В изученных нами системах при увеличении плотности тока до  $18 \text{ mA/cm}^2$  удельная масса образующегося покрытия возрастает (рис. 14), а дальнейшее повышение плотности тока почти не меняет массу покрытия, но его качество заметно ухудшается. При увеличении плотности тока на катоде усиливается побочный процесс выделения водорода, что ухудшает качество покрытий.



**Рис. 14. Удельная масса полимерного покрытия на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазол – акриламид в зависимости от плотности тока, полученного на железном (1), с добавкой формальдегида (2) и медном (3) электроде. Время электрополимеризации 4 мин.**

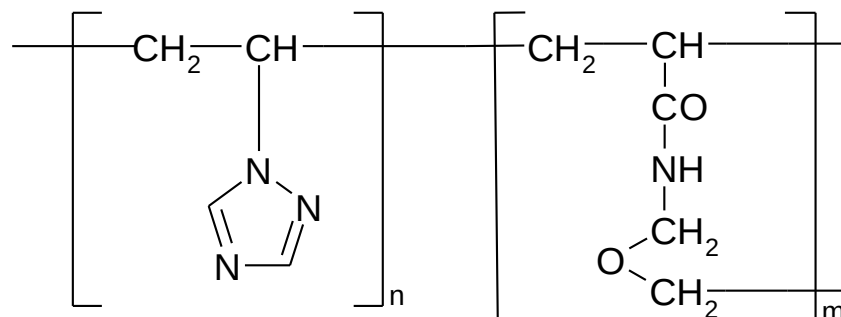
В аналогичных условиях более высокая конверсия мономеров наблюдается на медном электроде (рис. 14, кр. 3) который наблюдали и авторы работы [10]. Для модификации полученного полимера, в частности для увеличения времени биodeградации и физико-механических свойств, в качестве сшивающего агента нами был выбран формальдегид, поскольку известно [77, 79], что при электросополимеризации формальдегид реагирует с амидными группами АА или образующегося сополимера, увеличивая при этом количество поперечных связей и модифицируя сополимер.

Это приводит к уплотнению покрытия и по всей вероятности, последнее становится более гладким, что приводит к увеличению тромборезистентности.

В ИК-спектрах сополимерных пленок имеются полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебанием триазольного цикла ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1505 (C=N), 1430 (C-N), 1290 (N-N), 650 (C-H), а также группы –CO –NH<sub>2</sub> (1668) АА. Отсутствуют полосы поглощения винильной группы при 1654  $\text{cm}^{-1}$ . В модифицированных формальдегидом сополимерных покрытиях появляются новые полосы поглощения при 1045 и 1120  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о

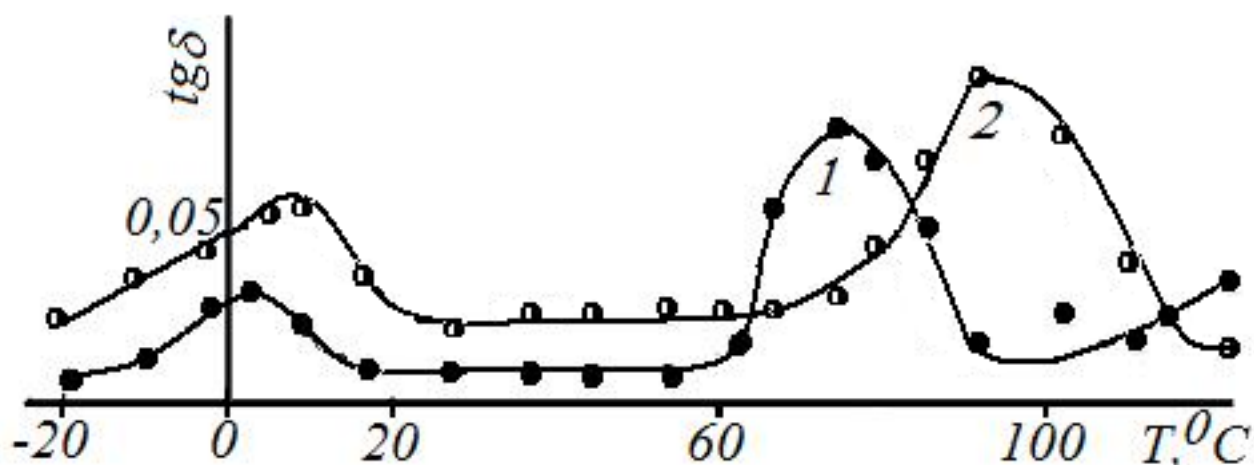


наличии  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  связи, образующейся в процессе поликонденсации за счет метилольных группировок. При добавлении формальдегида в раствор, содержащий ВТр и АА, образуется полимерный продукт, по всей вероятности, имеющий следующее строение.



Синтезированное полимерное покрытие, кроме медицины, может быть использовано в электротехнической промышленности в качестве диэлектриков, поэтому нами исследованы диэлектрические свойства покрытий. На рис. 15 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg} \delta$ ) от температуры.

Как видно, из рисунка при добавлении в раствор мономеров формальдегида интенсивность дипольно-групповых потерь растет и смещается. Это, по-видимому, обусловлено образующимися метилольными группами. Смещается также максимум дипольно-сегментальных потерь в области более высоких температур и повышается температура стеклования полимеров, которая связана с влиянием метилольных групп и с дополнительной сшивкой, приводящей к усилению взаимодействия между цепями.



**Рис. 15. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) от Температуры; 1-полимерные покрытия на основе ВТр-АА и 2- с добавкой формальдегида.**

Смещение максимума дипольно-сегментальных потерь в область более высоких температур является дополнительным доказательством метилолирования амидных групп и образованием дополнительных связей за счет поликонденсации. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) для этих полимеров находится в пределах от 1,8 до 2,6.

### **3.4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорБЦИИ ВИНИЛИМИДАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Электросинтез полимерных покрытий может происходить как в области низких, так и высоких анодных потенциалов, например при электроокислении сульфата в пероксодисульфат. Реакция протекает на платиновом электроде при высоких положительных потенциалах в концентрированных растворах серной кислоты через промежуточную стадию образования оксо-радикалов, что обуславливает возможность их радикального инициирования.

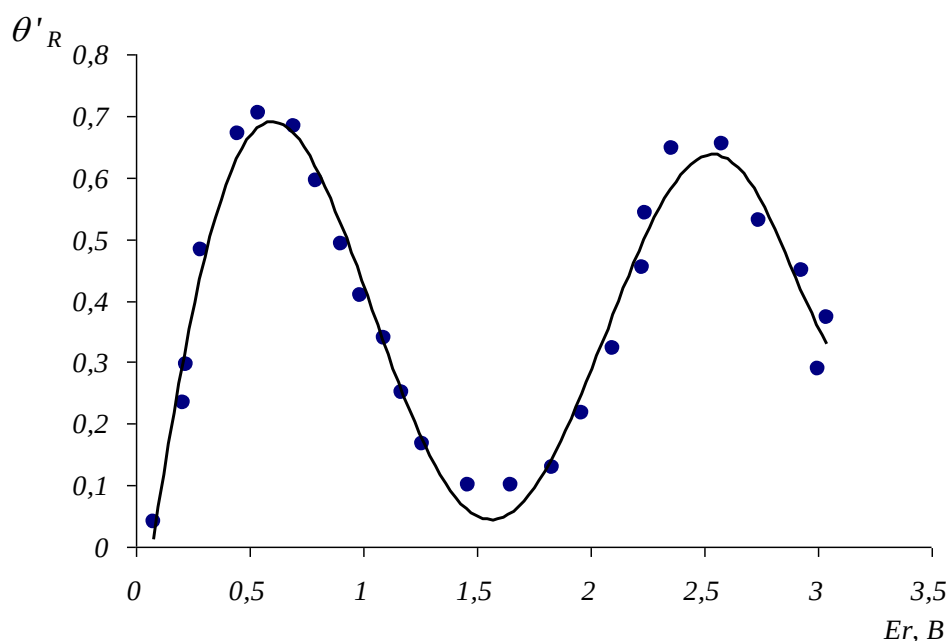
Для выяснения механизма электрохимически инициированной полимеризации мономеров необходимы данные по адсорбции этих мономеров. Для этого нами впервые было проведено исследование основных закономерностей адсорбции ВИМ на гладком платиновом электроде, который был использован как модельный электрод-подложка в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в широком интервале потенциалов [281].

Заполнение поверхности электрода ВИМ определялось в области низких анодных потенциалов по степени снижения адсорбции водорода, а в области высоких потенциалов – по степени уменьшения только второй формы адсорбированного кислорода, т. к. адсорбция ВИМ в этой области потенциалов не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода. При измерениях в области высоких анодных потенциалов электрод проверялся на отсутствие на его поверхности адсорбции кислорода [285, 286], а при его

наличии он подвергался высокотемпературному отжигу.

На рис. 16 приведена кривая зависимости стационарного заполнения поверхности платинового электрода хемосорбированными частицами от потенциала для ВИМ. Из нее видно, что, как и при адсорбции ряда других органических соединений [287, 288, 289], можно выделить две характерные области адсорбции.

Первая область – в интервале потенциалов 0-1,2 В – это адсорбция собственно на платиновом электроде, которая соответствует в значительной степени деструктированию хемосорбированных частиц, связанных с поверхностью С–Pt связью. В этой области происходит хемосорбция молекул ВИМ с разрывом связей C=C, C–H и с образованием новых связей C-Pt и H-Pt. Зависимость заполнения ( $\theta'_R$ ) от потенциала для ВИМ имеет вид неравнобочной колоколообразной кривой с максимумом при 0,4 В.



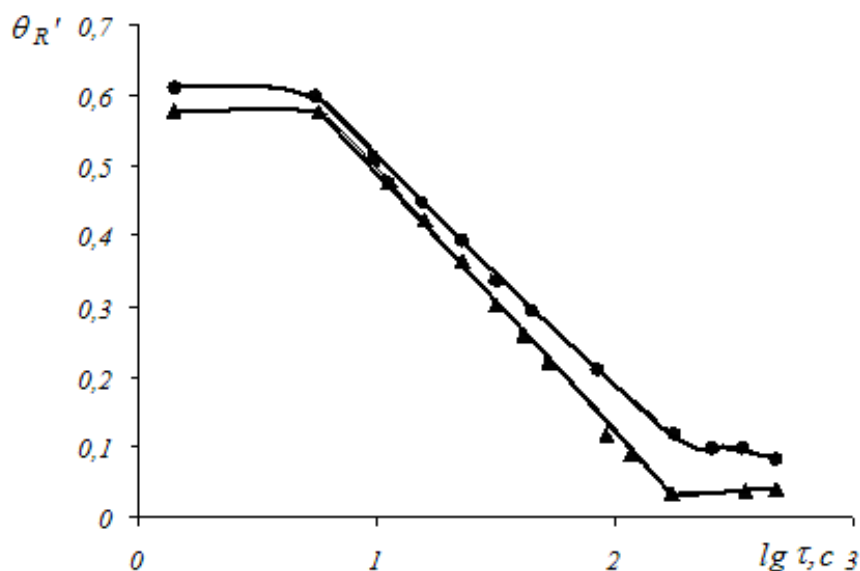
**Рис. 16. Зависимость стационарной величины адсорбции ВИМ при  $C=10^{-6}$  М от потенциала платинового электрода, находящегося в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Время адсорции 3 мин.**

При уменьшении потенциала от  $E_r=0,4$  В заполнение поверхности электрода резко падает вследствие того, что при этом наблюдается гидрирование хемосорбированных частиц и их удаление с поверхности электрода. Например, если провести адсорбцию при  $E_r=0,4$  В, т.е. при потенциале макси-

мальной адсорбции, а затем скачкообразно изменить потенциал до  $E_r < 0,1$  В, то заполнение поверхности электрода падает в средней части линейно с ростом логарифма времени (рис. 17, кр. 1) пока не достигнет соответствующего значения нового потенциала:

$$\Theta'_R = B - \frac{1}{f\beta} \ln \tau$$

При сдвиге потенциала от  $0,6$  В в анодную сторону, заполнение поверхности хемосорбированными частицами падает из-за их окисления и удаления с поверхности.



**Рис. 17. Кинетика гидрирования при  $E_r^{\text{гидр}} = 0,05$  В (1) и окисления при  $E_r^{\text{окс}} = 1,3$  В (2) хемосорбированных при  $E_r^{\text{адс}} = 0,4$  В частиц ВИМ.**

При скачкообразном изменении потенциала электрода от значения  $E_s = 0,4$  В, соответствующего потенциалу максимальной адсорбции, до значений потенциалов в области окисления, например при  $E_r = 1,3$  В (рис. 17, кр. 2), наблюдается уменьшение заполнения со временем в соответствии с выше приведенным выражением, вследствие окисления.

Вторая область адсорбции появляется при дальнейшем увеличении потенциала с максимумом при  $E_s = 2,3$  В. Увеличение потенциала вызывает глубокое изменение состояния поверхности платинового электрода: при потенциале  $1,75$  В заканчивается формирование оксидного слоя  $\text{PtO}_2$  [285] и начи-

нается образование нового кислородного соединения  $\text{PtO}_3$  (или  $\text{PtO}_2[\text{O}]_{\text{адс}}$ ), которое легко идентифицируется по появлению второго максимума на потенциодинамической кривой восстановления кислорода. Следует отметить, что ВИМ, адсорбируясь в области высоких анодных потенциалов, не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода, т.е. на образование слоя оксида  $\text{PtO}_2$ , а влияет только на количество второй формы адсорбированного кислорода.

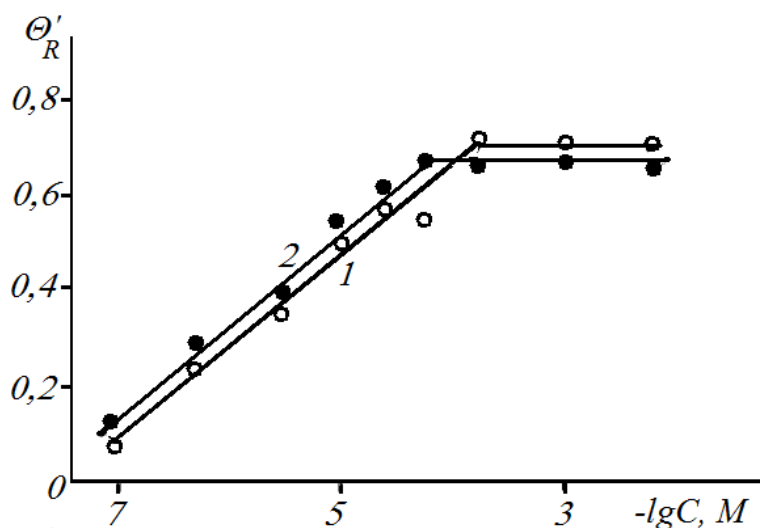
Таким образом, ВИМ адсорбируется на сформировавшемся слое первого кислородного соединения и препятствует дополнительной адсорбции на нем кислорода, т.е. его переходу в новое кислородное соединение. Следовательно, заполнение поверхности ВИМ в области высоких анодных потенциалов необходимо рассчитывать не по общему уменьшению количества кислорода, а только второй его формы.

Как следует из наших предварительных исследований, адсорбция ВИМ в этой области потенциалов носит хемосорбционный характер. По-видимому, происходит частичное или полное размыкание двойных связей с образованием новых связей  $\text{C-O-Pt}$ . Более глубокой деструкции адсорбирующей молекулы обычно не происходит, так как в полимерных продуктах не удалось обнаружить осколки молекул ВИМ. Зависимость стационарного заполнения поверхности от объемной концентрации как в области низких (рис. 18, кр. 1), так и высоких (рис. 18, кр. 2) анодных потенциалов удовлетворительно описывается логарифмической изотермой Темкина:

$$\Theta'_R = a + \frac{1}{f} \ln C$$

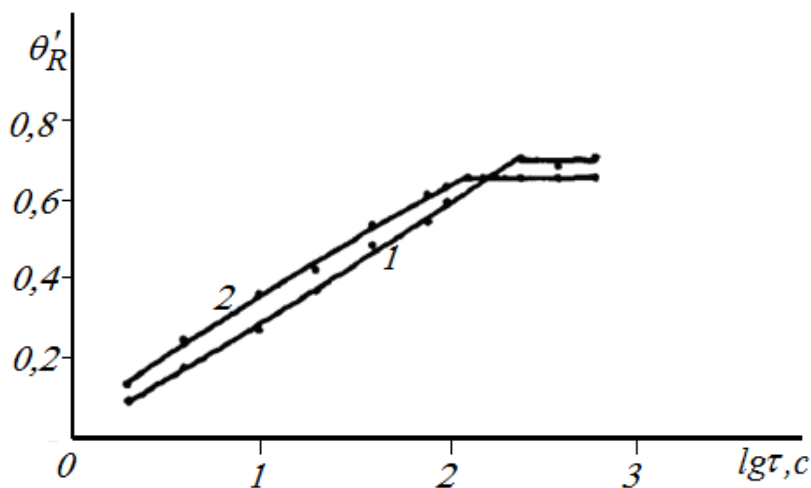
Адсорбция ВИМ происходит замедленно во времени и определяется кинетикой собственно процесса адсорбции. Как видно из рис. 19, заполнение поверхности хемосорбированными частицами в растворах ВИМ возрастает линейно с ростом логарифма времени адсорбции и затем выходит на стационарное значение заполнения. Кинетика адсорбции ВИМ хорошо описывается уравнением Рогинского-Зельдовича:

$$V_{\text{адс}} = K_{\text{адс}}^E \cdot c \exp(-\alpha f \Theta'_R)$$



**Рис. 18. Стационарные изотермы адсорбции ВИМ при различных потенциалах  $E_r^{адс}$  (1 - 0,4 В, 2 - 2,3 В).**

Следует отметить, что адсорбируемость при высоких анодных потенциалах выше (вероятно это связано с более сильным взаимодействием кратных связей с положительно заряженной поверхностью платины), а предельное заполнение ниже, т.е. адсорбционный слой менее плотно упакован.



**Рис. 19. Кинетика адсорбции ВИМ (из  $10^{-4}$  М раствора) в 0,5М  $H_2SO_4$  на платиновом электроде при различных потенциалах  $E_r^{адс}$  (1-0,4 В; 2-2,3 В).**

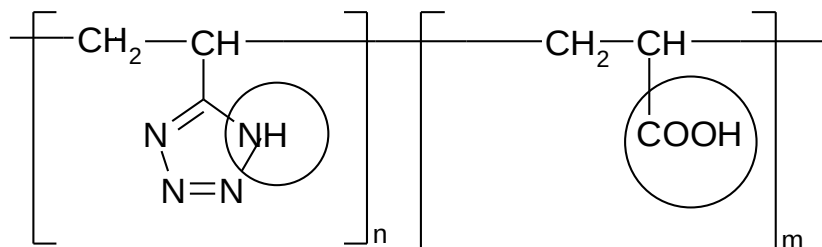
Таким образом, высокая адсорбируемость ВИМ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов позволяет предположить (как для платины, так и для других металлов восьмой группы), что стадия инициирования процесса полимеризации и роста цепи локализована на поверхности.

### 3.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА АНОДЕ

Полимеры, содержащие в своей структуре N-H незамещенные тетразольные циклы, наряду с высокой энергоемкостью, проявляют комплексобразующую, каталитическую и физиологическую активности [290], но их использование ограничено малой растворимостью в органических растворителях и водных средах. Повысить растворимость возможно путем сополимеризации 5-винилтетразола (ВТ) с другими мономерами. Соплимеры ВТ с АК могут представить интерес как потенциальные физиологически активные вещества, поскольку известен ряд препаратов медицинского назначения, содержащих тетразольные фрагменты или карбоксильные группы. Так, поли-5-винилтетразолат натрия проявляет гемостатическое действие [291], а полимерные продукты на основе АК, как уже было отмечено, обладают местным анестезирующим и кровеостанавливающим эффектом [262], антимикробными и противовирусными свойствами [263].

Одним из важных аспектов использования полимеров в медицине является разработка тромборезистентных полимерных покрытий для металлических имплантантов (стендов, кардиостимуляторов и т.д.) [280, 287].

С этой целью нами изучены основные закономерности электрохимической иницированной сополимеризации ВТ с АК, в водной и водно-органической средах на чисто железном и стальном электродах [292].



Электрополимеризация проводилась в нераздельной ячейке без продувки инертным газом при плотности тока 1-15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

В качестве инициатора и электролита был использован ПК, который с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , составляют ред-окс иницирующую систему. Полимеризация происходит на поверхности электрода с образованием плотной равномерной пленки толщиной 5-70 мкм [287].

Продукты сополимеризации в отличие от поли-5-винилтетразола растворимы в этаноле и в водно-этанольных смесях. После сушки полимерное покрытие становится нерастворимым, по-видимому, происходит дополнительная сшивка полимерной сетки.

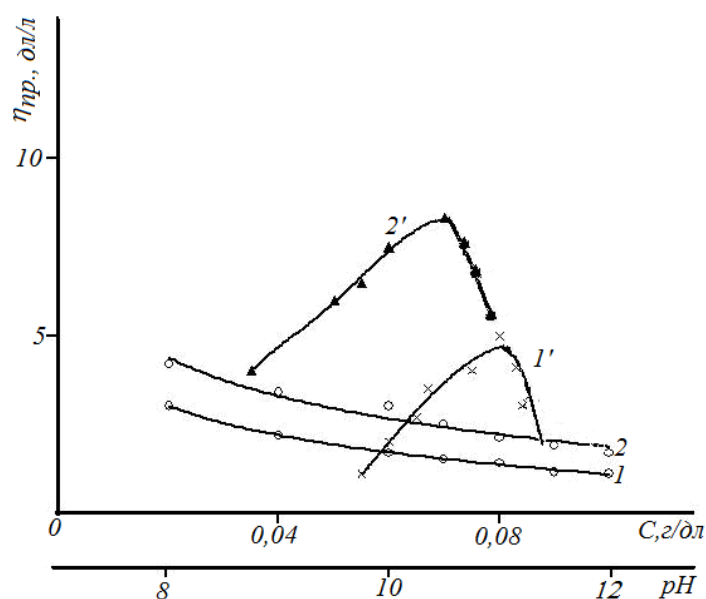
В ИК спектре присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям тетразольного кольца (1100, 1250, 1580  $\text{см}^{-1}$ ), а также полоса с характерным расщеплением в области 1700 – 1750  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная карбонильной группой, участвующей в образовании водородной связи.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот. Синтезированные сополимеры благодаря наличию в них звеньев с ионными –  $\text{COOH}$  и кислотными  $\text{>N-H}$  группами проявляют свойства полиэлектролитов, выраженными аномальным возрастанием приведенной вязкости их растворов в ДМФА с разбавлением и в экстремальном характере зависимости приведенной вязкости от pH среды. Нужно отметить, что причем с увеличением содержания ВТ в сополимере наблюдается сдвиг максимума кривой в сторону меньших значений pH (рис. 20).

Характеристическая вязкость, измеренная в условиях изоионного разбавления (0,05 М раствор NaCl), возрастает с увеличением содержания ВТ в сополимере.

Важное значение имеет исследование влияния плотности тока на качество и физико-механические свойства покрытий.

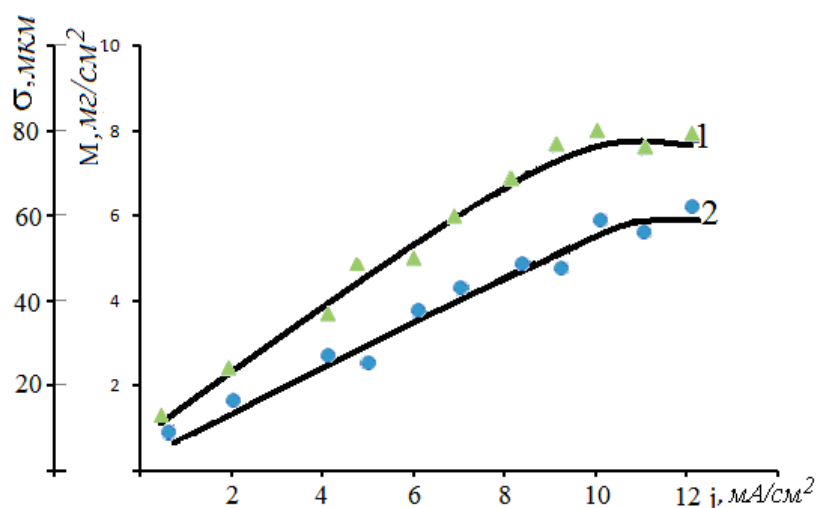




**Рис. 20. Зависимость приведенной вязкости сополимеров от концентрации (1-2) и от pH среды (1'-2'). Содержание ВТ в сополимере (мол. доли): 0,3(1, 1'), 0,4(2, 2').**

Как видно из рис. 21, при увеличении плотности тока  $j=10-12 \text{ A/cm}^2$ , как удельная масса, так и толщина покрытий на чисто железном электроде увеличиваются. При дальнейшем увеличении плотности тока оба параметра почти не меняются, при этом ухудшается качество покрытий из-за усиления газовой выделения под пленкой.

Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования инициаторов резко увеличивается, часть радикалов уходит с поверхности в раствор, где начинается процесс полимеризации, а для получения качественного полимерного покрытия процесс должен ограничиваться только полимеризацией на поверхности.



**Рис. 21. Зависимость удельной массы (1) и толщины (2) полимерных покрытий от плотности тока,  $\tau_{эл}=180$  сек. Состав раствора (моль/л): ВТ=0,3, АК=0,7, ПК=0,06 %.**

### 3.6. АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

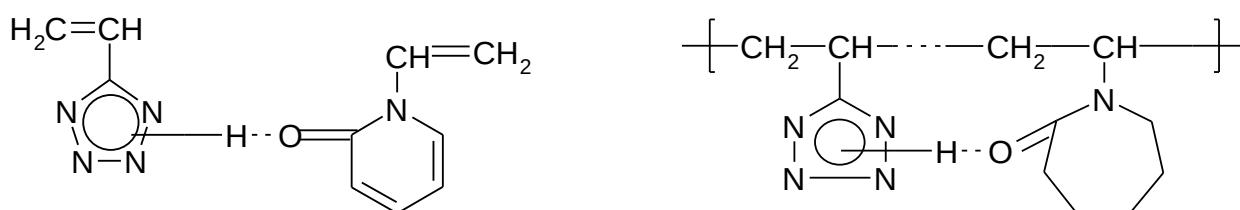
Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК), обладают такими свойствами, как биосовместимость, термочувствительность и комплексообразующая способность, что постоянно привлекает внимание исследователей [293]. Среди сополимеров ВК существуют, так называемые, рН термочувствительные полимеры, у которых температура фазового разделения ( $T_{ф.р.}$ ) их водного раствора зависит от рН среды. Термочувствительность указанных сополимеров определяется гидрофильно-гидрофобным балансом и степенью ионизации звеньев сомономеров в составе макромолекул. Термочувствительность проявляется также у сополимеров на основе ВТ ( $P^K=4,1$ ) [294]. Кроме того, тетразолсодержащие полимеры проявляют разнообразную физиологическую активность и комплексообразующую способность. Поэтому нахождение в одной макромолекуле капролактамных и тетразольных звеньев можно рассматривать как один из подходов создания дизайна биологически активных полимерных систем [295, 290].

Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостати-

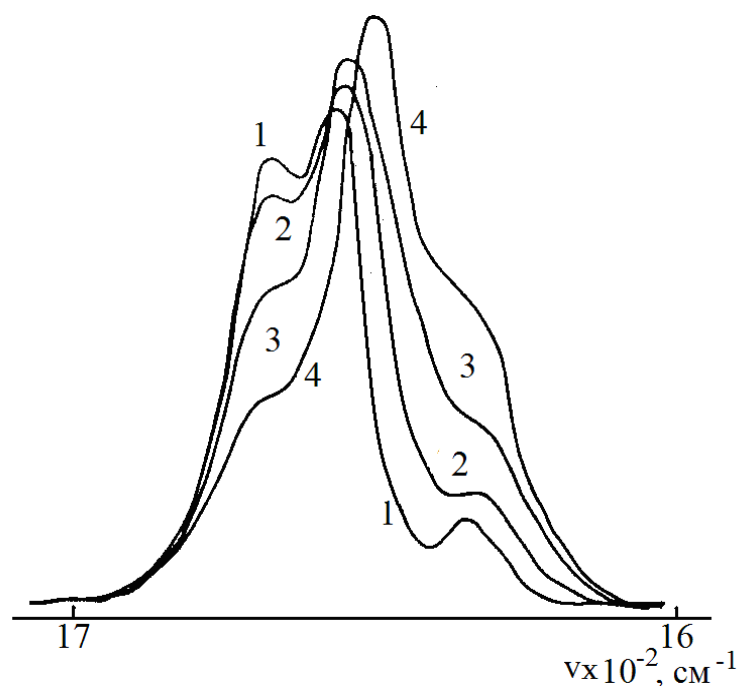
ческом режимах системы ВТ – ВК – (этанол – вода) – персульфат калия, а также ВТ – N-винилпиродон (ВП) на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные ПП, которые после термообработки становятся нерастворимыми [296]. Следует отметить, что при больших плотностях тока (20-30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) полимер образуется не только на поверхности электрода, но и в объеме раствора. Полимерные покрытия хорошего качества образуются при плотности тока (1-20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

Полимерные покрытия, полученные на чисто железном электроде, имеют высокие физико-механические показатели. Так, адгезионная прочность составляет 1 балл, прочность на удар – 4,7-4,8  $\text{H}\cdot\text{м}$ , пористость – 1 балл, водостойкость более – 25 сут.

В присутствии в полимерной цепи тетразольного кольца, содержащего N-H протонодонорную группу, и N-виниллактамов, имеющих в качестве протоноакцепторов карбонильные группы, происходит комплексообразование между сомономерами через образование водородных связей [297]:



В ИК спектрах системы ВТ-ВП уменьшается интенсивность полосы поглощения при  $1675\text{ см}^{-1}$ , относящейся к свободной карбонильной группе в молекуле ВП, и возрастает интенсивность полосы поглощения карбонильной группы при  $1657\text{ см}^{-1}$ , участвующей в образовании водородных связей (рис. 22). Для второй системы ВТ-ВК аналогичные изменения проявляются для соответствующих полос поглощения карбонильной группы ВК  $1162$  и  $1628\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 22. ИК спектры сополимеров ВП-ВТ в дихлорэтане. Мольное соотношение [ВП]: [ВТ] равно 1-[1:0]; 2-[1:0.5]; 3-[1:1]; 4-[1:2].**

В ИК спектрах сополимеров присутствуют характерные полосы поглощения звеньев обоих мономеров: в области  $1600 - 1680 \text{ см}^{-1}$  (полосы валентных - колебаний карбонильных групп лактамных циклов), при  $1570, 1250$  и  $1220 \text{ см}^{-1}$  (полосы деформационных колебаний тетразольных циклов, а также наблюдаются оба типа полос поглощения карбонильной группы – свободной и участвующей в образовании водородных связей. О комплексообразовании между вышеприведенными мономерными звеньями отмечено также в работе [298].

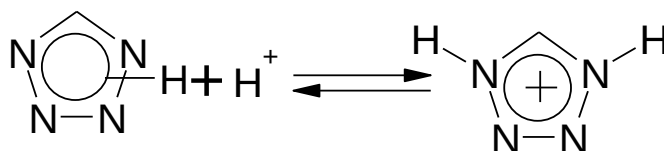
Существование в сополимерах как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между тетразольными и лактамными циклами сказывается на растворимости полученных сополимеров – все они нерастворимы в воде.

Присутствие гидрофобных капролактамных звеньев в сополимере, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению эффекта полиэлектролитного набухания в водной среде по сравнению с поливинилтетразолом. Отличие проявляется и в характере температурной зависимости вязкости для водных растворов образцов сополимеров ВТ-ВК, гомополимеров ВТ и ВК. Если приведенная вязкость полностью ионизированного водного раствора с повышением температуры увеличивается (рис. 23, кр. 1), а для поли-N-

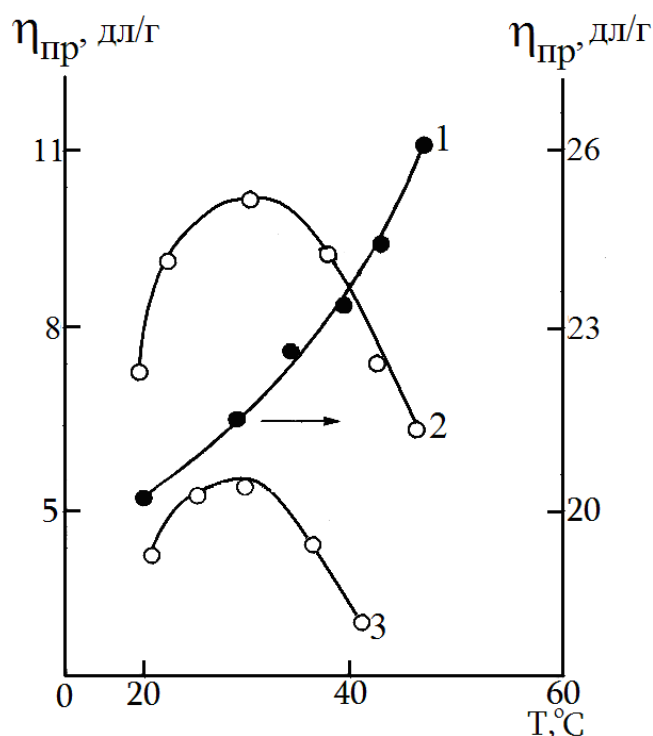
винилкапролактама уменьшается [293], то для водных растворов сополимеров ВТ-ВК разного состава температурная зависимость вязкости носит экстремальный характер (рис. 23, кр. 2, 3). Максимум разворачивания макромолекул происходит при температуре 28-33 °С.

Вследствие ухудшения качества растворителя при более высоких температурах, по-видимому, происходит компактизация макромолекулярных клубков сополимера.

Ионизация амфотерного тетразольного цикла осуществляется не только реализацией его N-H кислотных групп, но и путем протонирования цикла в сильноокислой среде:



Протонирование тетразольного гетероцикла приводит к растворению водонерастворимого поливинилтетразола. Минимальная концентрация водного раствора серной кислоты, при которой происходит растворение гомополимера поливинилтетразола, составляет  $C=36\%$  [295] (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при полном протонировании тетразола составляет  $\approx 37 \text{ мас.}\%$ ). Полученные данные согласуются с данными, приведенными в работах [217, 297]. Растворимостью в кислых средах обладают и сополимеры ВТ-ВК независимо от состава. Однако для этого требуется более высокая концентрация кислоты, возрастающая по мере обогащения сополимера звеньями ВТ.



**Рис. 23. Зависимость приведенной вязкости водных растворов полимеров от температуры: для поливинилтетразола -1, и сополимера ВТ-ВК с мольной долей ВТ 0,87-2 и 0,36-3.**

Таким образом, показана принципиальная возможность электрохимического синтеза сополимеров и сополимерных покрытий на основе 5-винилтетразола с N-виниллактамами на чисто железном и стальном электродах, которые могут найти применение в медицине и в различных областях техники.

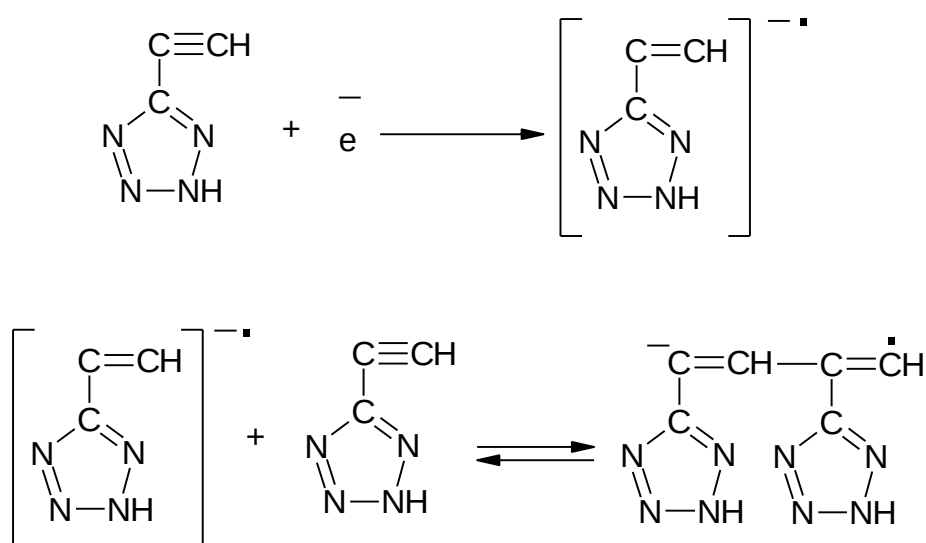
### **3.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Синтетические полупроводниковые полимерные материалы широко используются в электронике, химических источниках тока, катализе и др. [299-301]. В последние годы значительно возрос интерес к электрохимии проводящих полимеров [302-306]. Это обусловлено относительной простотой электрохимического синтеза, в ходе которого полимер одновременно допируется, возможностью существенного влияния на морфологию полимера или пленок за

счет варьирования условий электросинтеза, отсутствием осложнений с удалением катализаторов после завершения химического синтеза. С этой точки зрения особый научный и практический интерес представляет С-этинилтетразол (ЭТ), который имеет два [ацетиленовая и иминная (NH)] электрохимически активных центра.

Электроиницированная полимеризация по ацетиленовой связи протекает в ДМФА и ацетонитриле на стеклоуглеродном платиновом и палладиевом электродах в присутствии  $\text{NaNO}_3$  и перхлората четвертичных солей аммония. Первоначально полимер образуется на катоде в виде сплошной пленки, затем в ходе увеличения плотности тока до  $10\text{--}20 \text{ мА/см}^2$  переходит в раствор и окрашивается в темно-красный цвет, характерный для раствора карбанионов.

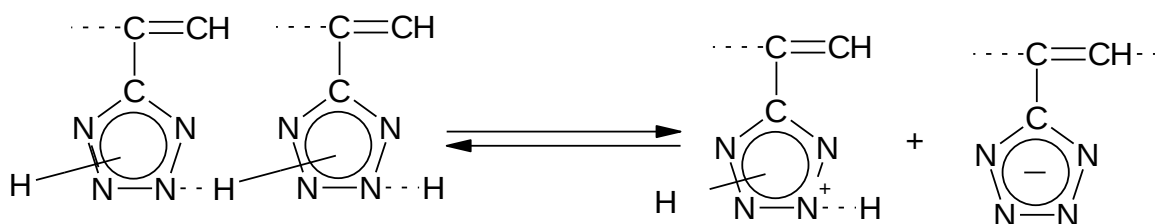
Нами была замечена миграция цвета от катодного раствора в анодное отделение [307]. Кроме того полимеризацию подавляют протонодонорные добавки ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), в то время как радикальные ингибиторы не влияют на процесс. Предполагается механизм электрополимеризации, согласно которому на катоде происходит электровосстановление ЭТ с образованием анион-радикалов, взаимодействие которых с молекулами мономера приводит к образованию анион-радикального димера, через который происходит рост полимерной цепи.



На анионный характер полимеризации указывает и тот факт, что полимер образуется и на аноде, вследствие того, что анионные макрочастицы отталкиваются от катода и мигрируют в анодное отделение.

В ИК спектре полиэтинитетразола (ПЭТ) отсутствуют полосы поглощения терминальной ацетиленовой группы  $2100, 3290 \text{ см}^{-1}$ , но присутствуют полосы поглощения, характерные для полисопряженных  $-\text{C}=\text{C}-$  связей в области  $1610-1630 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах ЭТ и ПЭТ, наряду с полосами деформационных колебаний связей N-H ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдается широкая полоса в области  $2200-3700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям ассоциированных связей  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ , а также поглощению четвертичного атома азота  $\text{N}^+-\text{H}$  [308].

Полученные данные указывают на существование, как в мономере, так и в полимере, наряду с обычной молекулярной структурой, еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизированной (вследствие полного переноса протона).



В полимерах возможно как внутри-, так и межмолекулярное  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  связывание, приводящее к структурированию макромолекул и нерастворимости. Важнейшим свойством ПЭТ является способность к допированию. В отличие от неорганических полупроводников допирующие агенты не становятся для полимеров частью структуры, а входят (внедряются) в полимерные цепи, откуда могут быть выведены при приложении электрического поля, созданного внешним источником. Следовательно, допирование ПЭТ является обратимым и его можно контролировать в процессе ЭХИП непосредственно в электрохимической ячейке [309].

Нами установлено, что при допировании ПЭТ йодом или бромом электрическая проводимость ( $\sigma$ ) полимера или пленки достигает  $\approx 10^2-10^4 \text{ См/см}$  [310].



Термогравиметрические исследования показывают, что ПЭТ термически стабильны до 260-270 °С, после чего наблюдается их интенсивное разложение.

Следует отметить, что пленка хорошего качества формируется на палладиевом электроде.

Таким образом, нами показана возможность электросинтеза полимеров и полимерных покрытий в стеклоуглеродном (Су-20), платиновом и палладиевом электродах на основе этинилтетразола в разных растворителях.

### **3.8. АДсорбция 5-ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ**

Возможность использования 5-этинилтетразола (ЭТ) в качестве мономера для получения полимерных покрытий, имеющих полупроводниковые свойства, и акцепторов в анодных реакциях присоединения предопределяет необходимость изучения закономерностей адсорбции этого чрезвычайно интересного вещества. Изучение адсорбции ЭТ необходимо также для выяснения роли заместителей тетразольного кольца при адсорбции на платине.

Исследования проводились на гладком платиновом электроде, впаянном в стекло, с использованием метода катодных и анодных сложных потенциодинамических импульсов.

Сложный потенциодинамический импульс состоял из трех частей: очистительной, адсорбционной и измерительной. Очистительная часть импульса, подбиралась таким образом, чтобы в изученном диапазоне концентраций данного вещества обеспечить получение воспроизводимой чистой поверхности и обычно состояла из двух ступеней потенциала: выдержки при достаточно анодных значениях потенциала ( $E_r = 1.5 \text{ В}$ ) – для удаления с поверхности окисляющихся частиц и выдержки при достаточно катодных значениях потенциала ( $E_r = -0.05 \text{ В}$ ) – для десорбции восстанавливающихся примесей и для восстановления поверхности. Скорость наложения измерительного импульса

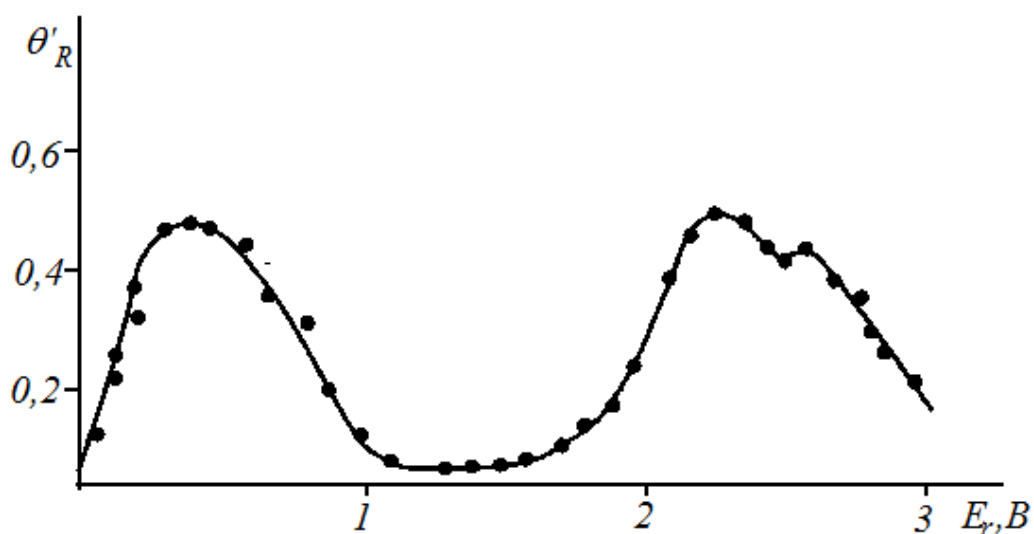
потенциала составляла  $10 \text{ В/сек}$ . Все потенциалы даны относительно обратимого водородного электрода в том же растворе ( $E_r$ ).

Все измерения проводились при концентрациях мономеров ниже  $10^{-3} \text{ М}$ , т.е. в условиях, когда на поверхности электрода было полностью исключено образование полимерных пленок, что в каждом опыте проверялось по полноте десорбции мономеров при их восстановлении и окислении. Образование ПП при  $C \geq 10^{-4} \text{ М}$  необратимо, при такой обработке с поверхности они не удалялись.

Как видно из рис. 24, для адсорбции ЭТ на платине, так же как и для адсорбции других органических соединений [95, 282, 288, 289], можно выделить две области.

Первая область при потенциалах  $0,0\text{-}1,1 \text{ В}$  – адсорбция собственно на платиновом электроде, соответствует в значительной степени деструктивной хемосорбции ЭТ на чистой поверхности с образованием хемосорбированных частиц, связанных с поверхностью С-Рt связью. Зависимость заполнения от потенциала для ЭТ имеет вид куполообразной кривой с плоским максимумом в области потенциалов  $0,3\text{-}0,5 \text{ В}$ .

При сдвиге потенциала от  $E_r=0,4 \text{ В}$  в сторону катодных потенциалов заполнение поверхности хемосорбированными частицами почти линейно падает вследствие как восстановления хемосорбированных частиц (гидрирование ЭТ), так и, видимо, за счет конкуренции водорода за поверхность платинового электрода.

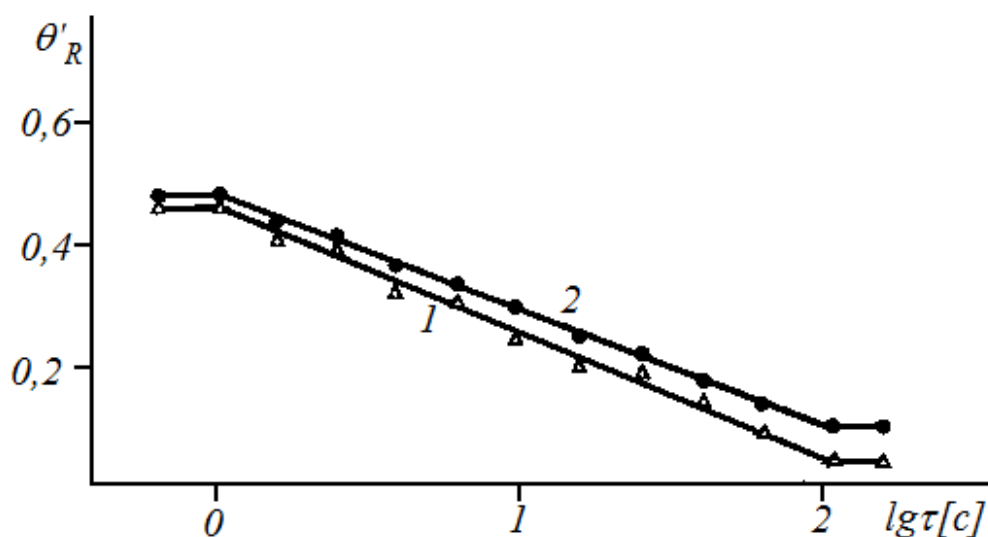


**Рис. 24. Зависимость величины адсорбции ЭТ при  $c = 10^4$  М от потенциала платинового электрода в  $0.5$  М  $H_2SO_4$ . Время адсорбции 3 мин.**

Если провести адсорбцию при  $E_r = 0.4$  В, т.е. при потенциале максимальной адсорбции, а затем потенциал электрода скачкообразно изменить до  $E_r < 0.0$  В, то заполнение поверхности электрода органическими частицами падает линейно с ростом логарифма времени вследствие гидрирования хемосорбированных частиц (рис. 25, кр. 1)

$$\Theta'_R = B - \frac{1}{\beta f} \ln \tau$$

При сдвиге потенциала от  $0.6$  В в сторону анодных потенциалов заполнение поверхности падает вследствие окисления хемосорбированных частиц. При скачкообразном изменении потенциала электрода от значения, соответствующего потенциалу максимальной адсорбции  $E_s = 0.4$  В, до значения потенциалов в области окисления, например  $E_r = 1.25$  В (рис. 25, кр. 2), наблюдается линейное уменьшение заполнения от логарифма времени по вышеприведенному уравнению вследствие окисления.



**Рис. 25. Кинетика гидрирования при  $E_r^{гидр} = 0,05$  В (1) и окисления при  $E_r^{окс} = 1,25$  В (2) хемосорбированных при  $E_r^{адс} = 0,4$  В частиц ЭТ.**

При дальнейшем увеличении потенциала появляется вторая область

адсорбции с максимумом при  $E_r=2,3$  В. Кроме экстремума при  $E_r=2,3$  В, наблюдается еще небольшой пик при  $E_r=2,6$  В. Увеличение потенциала вызывает глубокое изменение состояния поверхности платинового электрода: при потенциале 1,75 В заканчивается формирование оксидного слоя  $PtO_2$  [285] и начинается формирование нового поверхностного кислородного соединения  $PtO_3$  (или  $PtO_2[O]_{адс}$ ). Образование этого нового кислородного соединения идентифицируется по появлению второго максимума на быстрой потенциодинамической кривой восстановления кислорода (появление "второй формы адсорбированного кислорода").

Отметим, что как ВТ [282], так и 5-этинилтетразол, адсорбируясь в области высоких анодных потенциалов, не влияют на количество первой формы адсорбированного кислорода, т.е. на образование слоя оксида  $PtO_2$ , а влияют только на количество второй формы адсорбированного кислорода.

Таким образом, ЭТ адсорбируется, вероятно, на сформировавшемся слое первого кислородного соединения и препятствует дополнительной адсорбции на ней кислорода, т.е. переходу его в новое соединение. Следовательно, заполнение поверхности ЭТ в области высоких анодных потенциалов необходимо рассчитывать не по общему снижению кислорода, а только по снижению второй его формы.

Учитывая сказанное, можно считать, что вторая область адсорбции – адсорбция на оксидно-платиновом электроде с образованием хемосорбированных частиц, связанных с поверхностью через кислород оксидного слоя. Об этом свидетельствует тот факт, что восстановление оксидного слоя приводит к полной десорбции с поверхности всех хемосорбированных частиц, образовавшихся из растворов ЭТ при высоких анодных потенциалах.

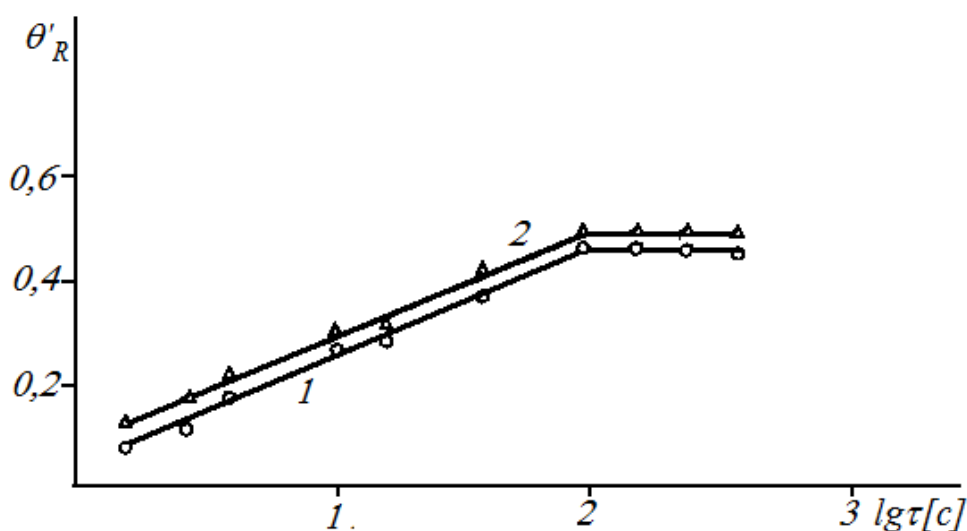
Величина адсорбции ЭТ как для низких, так и для высоких анодных потенциалов значительно ниже адсорбции, наблюдающейся для растворов ВТ той же концентрации [282]. Этот факт является несколько неожиданным с точки зрения представлений комплексно-адсорбционной модели и  $\pi$ -электронного взаимодействия [311], так как ЭТ – предельно ненасыщенное соединение и с платиновыми металлами должно образовывать прочные комплексы [312].

Аналогичное явление наблюдали и авторы работы [313] при изучении адсорбции ацетилена на платиновом электроде.

Адсорбция ЭТ происходит замедленно во времени и определяется кинетикой собственно процесса адсорбции.

Как видно из рис. 26 заполнение поверхности хемосорбированными частицами в растворах ЭТ возрастает линейно с ростом логарифма времени адсорбции и затем выходит на стационарное значение заполнения (рис. 26). Кинетика адсорбции ЭТ хорошо описывается уравнением Рогинского-Зельдовича.

$$V_{\text{адс}} = K_{\text{адс}}^E \cdot c \exp(-\alpha f \Theta'_R)$$



**Рис. 26. Кинетика адсорбции из  $10^{-4}$  М раствора ЭТ в  $0.5$  М  $H_2SO_4$  на платиновом электроде при различных потенциалах адсорбции  $E_r^{адс}$ , В: 1 – 0,4; 2 – 2,3.**

Зависимость стационарного заполнения поверхности от объемной концентрации как в области низких, так и в области высоких анодных потенциалов удовлетворительно описывается соотношением типа логарифмической изотермы Темкина (рис. 27)

$$\Theta'_R = a + \frac{1}{f} \lg c$$

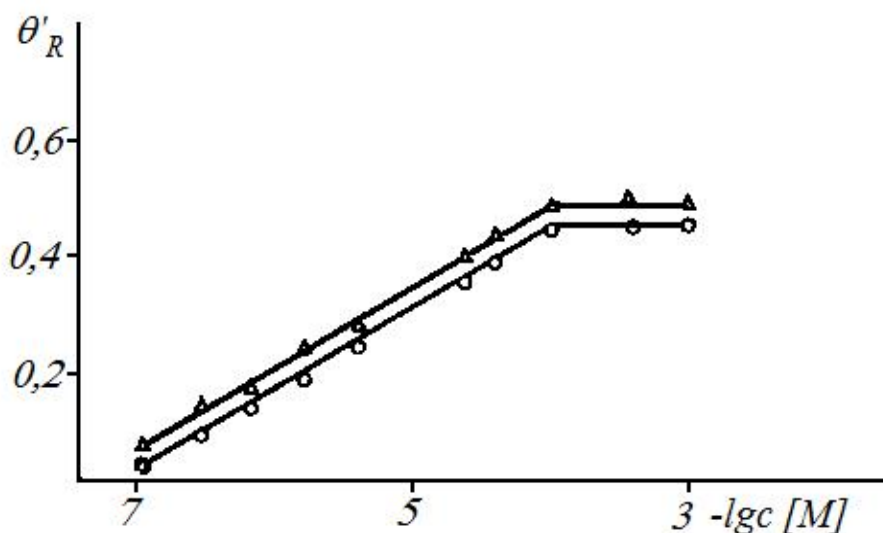


Рис. 27. Стационарные изотермы адсорбции ВТ при различных потенциалах адсорбции  $E_r^{adc}$ , В: 1 – 0,4; 2 – 2,3.

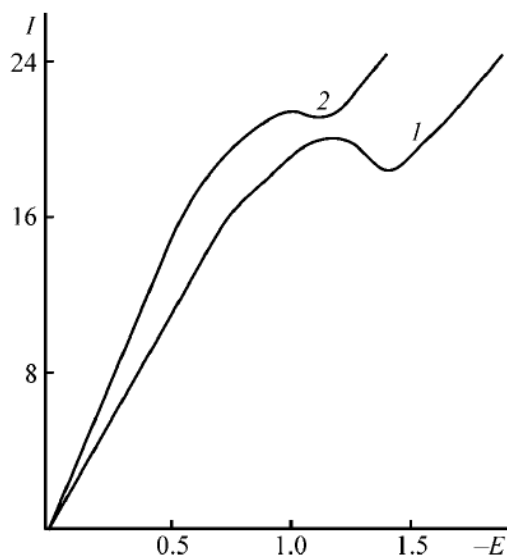
### 3.9. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

Радикальная полимеризация аллиловых мономеров обычно протекает с низкими скоростями с образованием олигомеров. Причиной этому является де-градационная передача цепи через мономер с отрывом  $\alpha$ -водорода метиленовой группы аллильной системы. В то же время установлено, что полимеризация мономеров, закомплексованных по месту функциональных групп с галогенидами Li, Zn, Mg, Al, протекает с изменением ряда кинетических и молекулярных параметров (скорость полимеризации, молекулярная масса, микроструктура макромолекул, состав сополимеров). Это относится не только к винильным, но и к аллильным мономерам [315], в частности к комплексно-радикальной полимеризации аллилацетата и аллилового спирта в присутствии  $ZnCl_2$ , где обнаружено возрастание скорости полимеризации и молекулярных масс полимеров [316, 317].

Радикальная полимеризация триаллилцианурата (ТАЦ) и триаллилизотиоцианурата [318] приводит к пространственно-сшитым, неплавким и нерастворимым полимерным продуктам, дальнейшая переработка которых практически невозможна. С учетом того, что на основе указанных мономеров можно получить термостойкие ПП, в работе изучены возможности электрохимиче-

ской (со)полимеризации триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и винилимидазолом на платиновом и чисто железном электродах. Реакционной средой служила водно-органическая (хлороформ, бензол) среда, в качестве комплексообразователя использовали  $\text{ZnCl}_2$ , в качестве инициатора пероксидного типа – 4-*трет*-бутилперокси-4-оксибутиловую кислоту. Из использованных галогенидов Li, Zn, Mg и Al, ТАЦ комплексуется только с хлористым цинком. Этот факт, по всей вероятности, связан с большой доступностью, неподеленной электронной пары атома азота *симм*-триазинового кольца ТАЦ при образовании комплекса с переносом заряда на *d*-орбиталь атома цинка. При комплексообразовании ТАЦ с хлористым цинком увеличиваются интенсивности полосы поглощения  $\text{C}=\text{N}$ -связи триазинового кольца при  $1570\text{ см}^{-1}$ , и связи  $-\text{C}=\text{C}-$  аллильной группы при  $1660\text{ см}^{-1}$ .

В пользу координации ТАЦ с хлористым цинком свидетельствуют поляризационные измерения в присутствии и в отсутствие  $\text{ZnCl}_2$ . Как видно из рис. 28 (кр. 2), при наличии хлористого цинка электровосстановление координированного мономера облегчается (смещение максимума кривой в анодную сторону).



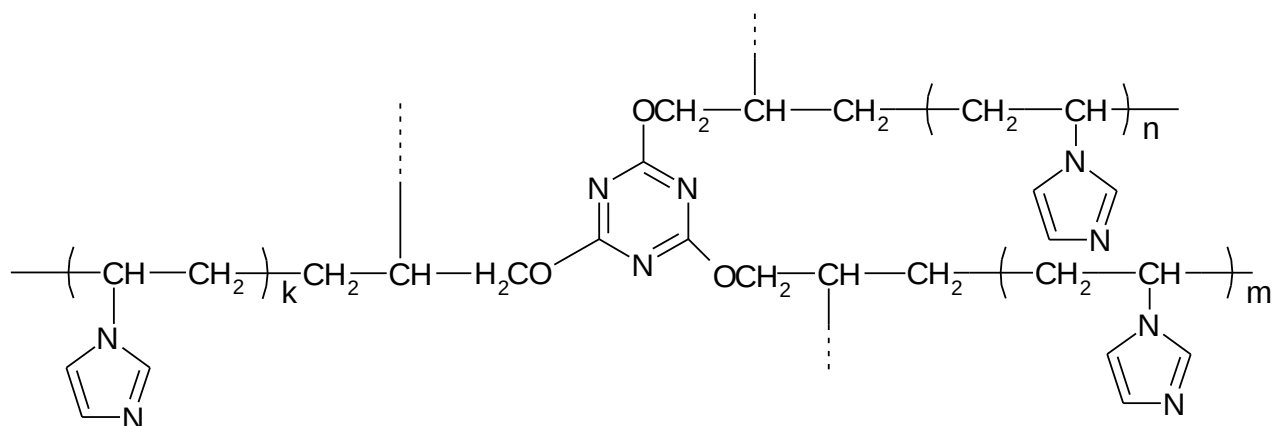
**Рис. 28. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления**

**ТАЦ в  $0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе в бензоле в присутствии  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (1) и хлористого цинка  $c=0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (2) на чисто железном катоде.**

***I* – сила тока (мА), *E* – потенциал, В (н.в.э.).**

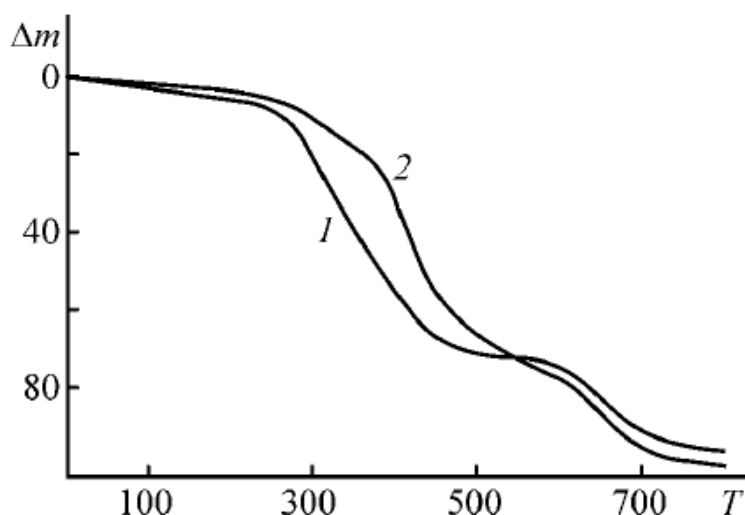
Полимерные покрытия, полученные на чисто железном электроде только на основе ТАЦ, очень хрупкие и при сушке растрескиваются. При электросополимеризации с вышеуказанными сомономерами при плотностях тока  $j=1-25 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  на поверхности электрода образуются плотные, равномерные пленки толщиной 5–50 мкм.

В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях 1500–1600 и  $1380 \text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний триазинового цикла; 1070, 1280, 1420,  $1540 \text{ см}^{-1}$  – скелетное колебание имидазольного гетероцикла [319], 2500-3000  $\text{см}^{-1}$  (ОН, акриловая кислота), 1715,  $1720 \text{ см}^{-1}$  (C=O). По всей вероятности образуется трехмерный полимер следующей структуры.



Почти полностью (90-95%) исчезают полосы поглощения C=C связи аллильной группы при  $1660 \text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют о почти полном расходовании аллильных групп в процессе полимеризации в отличие от обычной химической полимеризации [320].





**Рис. 29. Термогравиметрические кривые полимерных пленок на основе поли-ТАЦ (1) и сополимера ТАЦ с винилацетатом (2) при содержании последнего 20% ,  $\Delta m$  – потеря массы (%),  $T$  – температура (°C).**

Термогравиметрические исследования, как и следовало ожидать, свидетельствуют о том, что синтезированные полимерные пленки довольно термостойкие (рис. 29). Температурный предел эксплуатации полимерных пленок составляет 250–310 °C при одновременном уменьшении потерь массы на 20–25 % при более высоких температурах

### **3.10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОТИАЗОЛА**

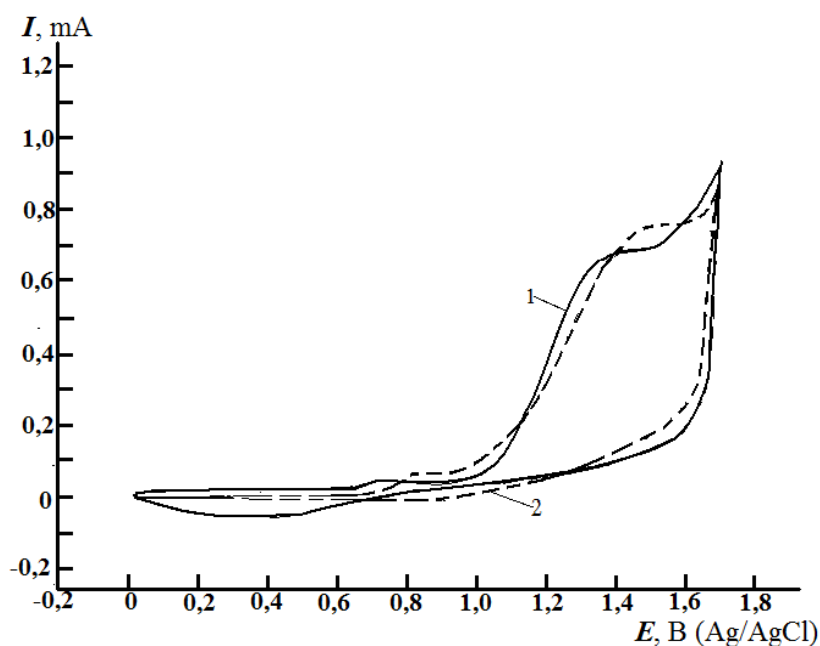
Неоднородные электроды с распределением электрохимических свойств по поверхности в последнее время все чаще являются объектами электрохимических исследований. К числу таких электродов относятся как осажденные на поверхности электрода-подложки частицы металлов или другие электроактивные соединения, так и пленки проводящих полимеров с включениями частиц металлов [321, 322].

К числу электроактивных полимеров, которые могут служить в качестве модификаторов свойств электродной поверхности, можно использовать полиаминотиазол (ПАТА). Об использовании аминопроизводных тиазола в медицине, электронике и т.д. к настоящему времени известно мало [323, 324]. В

приведенных работах показано, что тиазольная система электрохимически активна, устойчива к действию агрессивных реагентов, образует интермедиаты с эффективной электронной делокализацией в реакциях, протекающих по катионному, анионному и радикальному механизмам [325, 326].

Учитывая вышеизложенное нами сделана попытка формирования полиаминотиазольных пленок на платиновом и стеклоуглеродном электродах [327].

Циклические вольтамперограммы, снятые на платиновом и стеклоуглеродном электроде в диапазоне потенциалов  $E=0.2-1.8$  В, указывают на то, что АТА подвергается электроокислительной полимеризации. Как видно из рис. 30, электрохимическое окисление АТА является необратимым процессом, начинающимся при  $E_1 > 0.7-0.9$  В и характеризующимся наличием двух последовательных волн анодного тока как на платине, так и на стеклоуглероде.



**Рис. 30. Циклические вольтамперограммы, полученные на платиновом (1) и стеклоуглеродном (2) электродах для растворов 2-аминотиазола: фон – 0,1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле, C<sub>АТА</sub>=0,01 М.**

Первая волна может быть приписана процессу образования резонансно-стабилизированного катион-радикала, инициирующего полимеризацию. Вторая анодная волна в области  $E_2=1.35-1.5$  В связана, по всей вероятности, с дальнейшим электроокислением образующихся продуктов сочетания кати-

он-радикалов. Следует отметить, что на стеклоуглеродном аноде оба максимума перемещаются в более высокие анодные области. Следует отметить также, что процесс электроокисления АТА легко протекает в ацетонитрильных растворах. Устойчивая полимерная пленка, охарактеризованная ИК и УФ спектрами была получена в гальваностатическом режиме электролиза при плотности тока  $j=0,6-0,7 \text{ мА/см}^2$  в течение 30-50 мин в ацетонитриле.

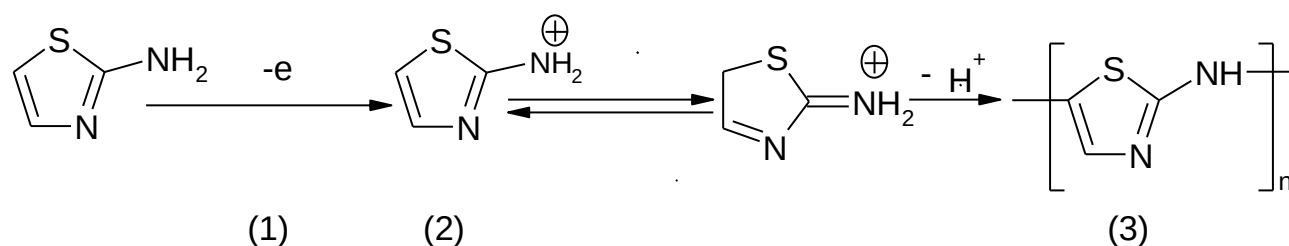
В ИК спектре полиаминотиазольных пленок обнаружены широкая полоса валентных ( $3150-3500 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1600-1650 \text{ см}^{-1}$ ) сопряженных амино- и иминогрупп, свойственные полиаминоаренам [321], а также размытая полоса валентных колебаний тиазольного кольца средней интенсивности ( $1250-1400 \text{ см}^{-1}$ ).

В электронных спектрах ПАТА полученных в ацетонитриле, проявляется резкая интенсивная полоса при 360 нм, отнесенная к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу в цепи сопряжения и проявляющая значительный батохромный сдвиг по сравнению со спектром мономера (257 нм, этанол), а также размытая (связанная с возбуждением в биполярную зону) полоса поглощения в области 550-700 нм.

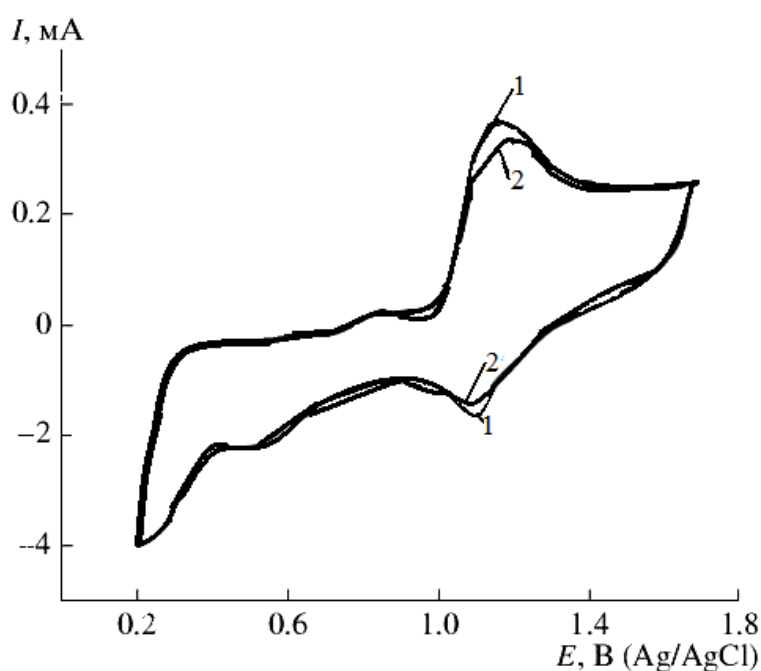
Для изучения электрохимической активности ПАТА пленки нами сняты циклические вольтамперограммы пленок на платиновом и стеклоуглеродном электродах. Как показывают исследования (рис. 31) электрохимическая активность тонких пленок ПАТА достаточно велика.

Волна при  $E=1,0-1,3 \text{ В}$ , судя по разности потенциалов катодного и анодного пиков ( $E=40-60 \text{ мВ}$ ) проявляет значительную степень обратимости, которая не так четко выражена относительно редокс-максимумов в интервале потенциалов  $E=0.5-0.8 \text{ В}$  (рис. 31). Поведение в сходных условиях битиазол-содержащих олиготиофенов [321] значительно менее воспроизводимо, пики окисления плохо разрешены.

Учитывая вышеизложенное, а также литературные данные [328, 329], более вероятный механизм при электродных реакциях можно описать схемой:



Первая стадия представляет собой одноэлектронное окисление 2-аминотиазола с образованием катион-радикала (1), способного вступить в реакцию окислительного сочетания по типу «голова-хвост» с продуктом собственной изомеризации (2), как в случае первичных ариламинов [321], образуя полиаминотиазол (3).



**Рис. 31. Циклические вольтамперограммы ПАТА на платиновом (1) и стеклоуглеродном (2) электродах. Условия электросинтеза:  $j=0,67 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau=40 \text{ мин}$ , фон –  $0,1 \text{ M LiClO}_4$  в ацетонитриле.**

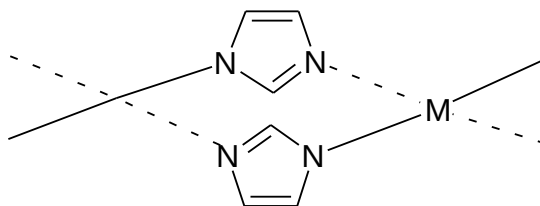
## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ

### 4.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В литературе приведены работы по электрохимическому синтезу имидазольных металлокомплексов в органических растворителях [330]. Однако электролизы проведены с помощью переменного тока, и непонятно, какие процессы происходят при этом. Кроме того, выходы продуктов низкие.

С целью упрощения процесса, расширения ассортимента полихелатов на основе имидазола (поскольку они обладают каталитическими, магнитными и другими ценными свойствами) и выяснения некоторых вопросов комплексообразования, обсуждаются полученные нами данные по электрохимическому синтезу и строению имидазольных полихелатов ряда металлов и изучены их свойства [331].

Установлено, что электролиз водных растворов имидазола (ИА) в присутствии индифферентных электролитов [хлориды щелочных металлов или  $\text{Et}_4\text{NCl}(\text{Br})$ ] при плотностях анодного тока  $1\text{--}20\text{ мА/см}^2$  приводит к образованию имидазольных полихелатов с количественными выходами.



$\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}.$

Электросинтез полихелатов (ПХ) осуществлен как в бездиафрагманных электролизерах, так и в электролизерах с катионообменными диафрагмами. В водных растворах комплексообразование имидазола происходит в анодном пространстве в результате электрорастворения анода в присутствии ИА. Пер-

воначально, происходит адсорбция имидазола на поверхности электрода, последующее депротонирование которого приводит к образованию полихелатов, выпадающих из растворов аналогично триазолу [190].

В абсолютных органических растворителях (ацетонитрил, этанол, метанол, ди-метилфюрмамид и др.) комплексообразование однозначно происходит в катодном пространстве, что требует дальнейшего исследования.

Результаты элементного анализа синтезированных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротонированного имидазола и разное количество связанной (причем, чрезвычайно трудно удаляемой) воды. Синтезированные соединения, выходы и некоторые свойства которых приведены в таблице (табл. 6). Они представляют собой окрашенные, неплавкие порошки, нерастворимые в воде и других органических растворителях, что не позволило нам определить молекулярные массы полихелатов.

Состав и строение полученных полихелатов подтверждены данными ИК спектров, а также элементного и термогравиметрического (ТГ) анализов.

В ИК спектре исходного лиганда ИА наблюдаются полосы поглощения, характерные для имидазольного кольца: 623, 665, 755, 900  $\text{см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания гетероцикла, 1070, 1273, 1403, 1500, 1530  $\text{см}^{-1}$  – скелетное колебание гетероцикла, валентное (3230  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационное (1560  $\text{см}^{-1}$ ) колебания N-H связи [274]. При комплексообразовании полосы поглощения имидазольного кольца претерпевают сдвиг на 10-30  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную область: 665 → 680, 1403 → 1420, 1500 → 1525, 1530 → 1550  $\text{см}^{-1}$ . В ИК спектрах полихелатов I-III появляется новая уширенная полоса в области 1650  $\text{см}^{-1}$ , что характерно для деформационных колебаний связанной воды [332].

В отличие от спектра ИА, в ИК спектрах полихелатов полностью отсутствуют полосы поглощения валентных (3230  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационных (1560  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний N-H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной (200-350  $\text{см}^{-1}$ ) области, что согласно данным, приведенными в работе [333], характерно для связи Me-N.

В отличие от пиразола [161], триазола [190] и тетразола [334], которые

при комплексообразовании образуют шестичленный хелатный узел, имидазол не имеет соседних «пирольных» и «пиридиновых» атомов азота, и поэтому имеет место образование восьмичленного хелатного узла. Образование шестичленного узла более предпочтительно [190], чем восьмичленного, с чем, по-видимому, и связаны более низкие выходы полихелатов на основе имидазола.

Синтезированные полихелаты термостойки (табл. 6), плавятся с разложением. Их термораспад за исключением соединений IV-VII имеет четко выраженный стадийный характер. На первой стадии полихелаты теряют в весе 8-17%, а во второй – 50-60 %. Началу интенсивной потери массы полихелатов предшествует 8-17 % потери, что по расчетным данным должно соответствовать количеству связанной воды. Действительно, при изотермическом нагревании образцов в температурной области 140-180 °С и последующим анализом установлено, что единственным выделяющимся продуктом при этом является вода.

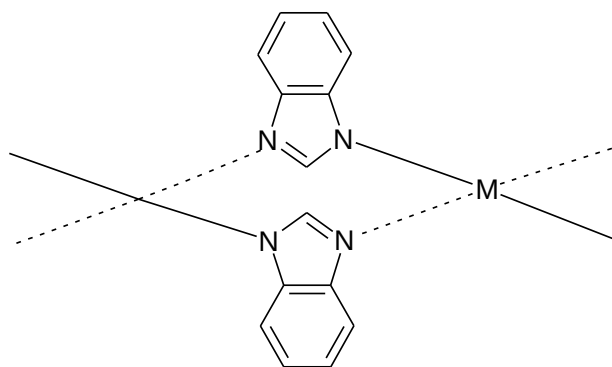
Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полихелатов. Удельная объемная электропроводность ( $\sigma$ ) полихелатов составляет  $3,7 \cdot 10^{-13} - 6,3 \cdot 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что характерно для диэлектриков.

## **4.2. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

В работе [331] электрохимическим методом были синтезированы имидазольные полихелаты некоторых двухвалентных металлов. В продолжение этих исследований, для выяснения влияния, конденсированного бензольного кольца на процесс комплексообразования и учитывая ценные свойства полимерных хелатов на основе азолов, нами обсуждаются данные по электрохимическому синтезу и строению бензимидазольных полихелатов ряда металлов и по изучению их свойства [335].

Электросинтез полихелатов в электролизере с катионообменной диафрагмой показал, что в водной среде комплексообразование бензимидазола (БИМ) происходит в анодном пространстве в результате электрорастворения

анода в присутствии БИМ. При введении БИМ в раствор фона анодная поляризационная кривая растворения никеля и других металлов параллельно смещается в сторону более низких значений токов.



M = Fe, Co, Ni, Мп, Си, Zп, Cd.

Смещение происходит параллельно по всей поляризационной кривой. Как видно из рис. 32, снижение скорости растворения металлов происходит в результате адсорбции БИМ. Введение БИМ в раствор фона приводит к снижению скорости растворения металла, но не тормозит полностью этот процесс, который уже происходит с участием БИМ, адсорбированного на поверхности металла.

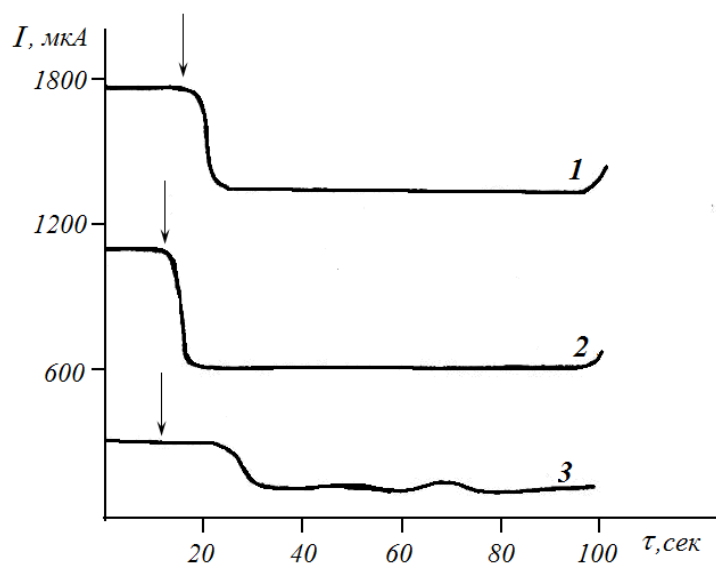
Таким образом, полученные данные дают нам основание предполагать, что первоначально происходит адсорбция БИМ на поверхности электрода, последующее депротонирование которого приводит к образованию полихелатов, выпадающих из растворов.



Таблица 6

## Выходы и некоторые свойства полихелатов на основе имидазола

| N   | Элементарное звено<br>Полихелата                                                  | Цвет<br>полихелата    | Нач.<br>темп.,<br>разлож.,<br>°C | Количество свя-<br>занной, воды |                   | Выход, %    |         | Элементный анализ         |                     |                       |                       |  |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------|---------|---------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--|
|     |                                                                                   |                       |                                  | Найдено,<br>% по ТГА            | Вычис-<br>лено, % | по<br>азолу | по току | Найдено, % / Вычислено, % |                     |                       |                       |  |
|     |                                                                                   |                       |                                  |                                 |                   |             |         | C                         | H                   | N                     | M                     |  |
| I   | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe·H <sub>2</sub> O  | коричневый            | 360                              | 9,00                            | 8,67              | 80,20       | 92,50   | <u>34,23</u><br>34,61     | <u>3,52</u><br>3,85 | <u>26,41</u><br>26,92 | <u>26,73</u><br>26,92 |  |
| II  | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co·H <sub>2</sub> O  | фиолетовый            | 430                              | 8,20                            | 8,65              | 82,40       | 94,00   | <u>33,79</u><br>34,13     | <u>3,48</u><br>3,79 | <u>25,96</u><br>26,55 | <u>27,32</u><br>27,93 |  |
| III | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni·2H <sub>2</sub> O | Желтый                | 400                              | 17,30                           | 16,47             | 87,00       | 99,20   | <u>31,25</u><br>31,48     | <u>4,18</u><br>4,37 | <u>24,15</u><br>24,48 | <u>24,34</u><br>25,66 |  |
| IV  | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mn                   | светло-ко-<br>ричевый | 380                              | -                               | -                 | 90,00       | 95,70   | <u>37,89</u><br>38,12     | <u>3,00</u><br>3,18 | <u>29,12</u><br>29,65 | <u>28,59</u><br>29,05 |  |
| V   | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu                   | Серый                 | 260                              | -                               | -                 | 79,00       | 96,80   | <u>36,00</u><br>36,36     | <u>3,25</u><br>3,03 | <u>28,10</u><br>28,28 | <u>31,12</u><br>32,32 |  |
| VI  | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn                   | Белый                 | 390                              | -                               | -                 | 80,00       | 93,60   | <u>35,92</u><br>36,18     | <u>2,93</u><br>3,01 | <u>27,91</u><br>28,14 | <u>31,73</u><br>32,18 |  |
| VII | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cd                   | Белый                 | 280                              | -                               | -                 | 72,50       | 98,50   | <u>28,82</u><br>29,27     | <u>2,20</u><br>2,44 | <u>22,21</u><br>22,76 | <u>45,00</u><br>45,53 |  |



**Рис. 32. Влияние  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора БИМ на ток растворения металлов. 1-Ni, 2-Zn, 3-Fe, при постоянном потенциале электрода, (фон – 5 %-ный раствор NaCl).**

В безводных органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) хелатообразование однозначно происходит в катодном пространстве. Исследования показали, что в этих условиях БИМ подвергается электровосстановлению с образованием соответствующих анионов, которые с катионами металлов образуют полихелаты. Синтезированные полихелаты, выходы и некоторые свойства которых приведены в табл. 7, представляют собой окрашенные, неплавкие порошки, нерастворимые в воде и органических растворителях, что не позволило нам определить молекулярные массы полихелатов.

Состав и строение полихелатов подтверждены данными ИК спектров, а также результатами элементного и термогравиметрического (ТГА) анализов. Результаты рентгенофазового анализа показали, что эти соединения рентгеноаморфны. В отличие от исходного лиганда БИМ, в ИК спектрах полихелатов полностью отсутствуют полосы поглощения валентных ( $3250 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний N-H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной ( $200\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ ) области, что согласно данным приведенным в работе [333], характерно для связи M-N.

В ИК спектрах полихелатов наблюдается повышение частот колебаний бензимидазольного лиганда:  $1520 \rightarrow 1535 \rightarrow 1540$  и  $1560 \rightarrow 1575 \text{ см}^{-1}$ . Наблюда-

ется также повышение частот валентных колебаний азольного кольца  $1525 \rightarrow 1545$ ,  $1565 \rightarrow 1575 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

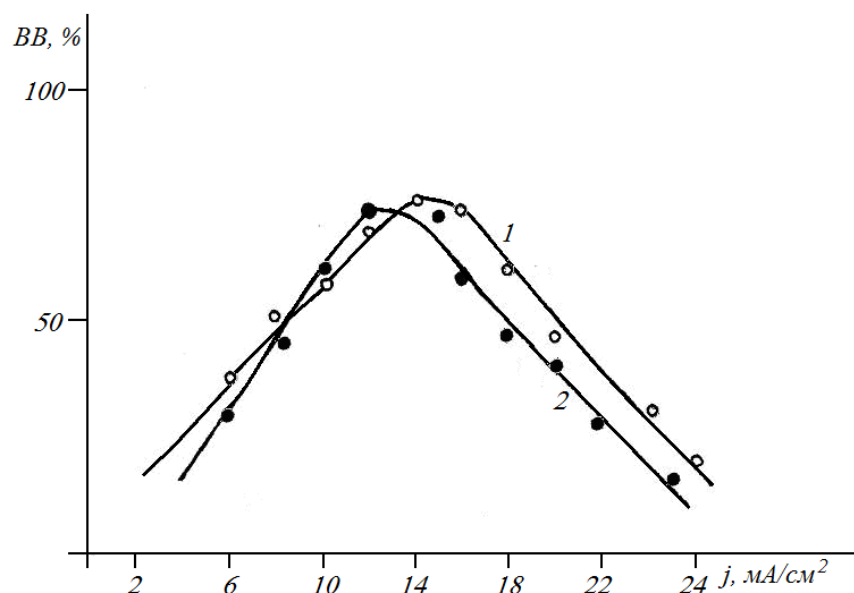
Комплексообразование БИМ вызывает незначительные смещения, что может быть связано, в частности, с меньшей основностью этих молекул по сравнению с ИМ [336].

Смещение валентных колебаний гетерокольца ( $1500\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ ) к высоким частотам при одновременном изменении интенсивности полос его деформационных колебаний свидетельствует об участии неподеленной пары электронов атома азота «пиридинового» кольца в донорно-акцепторном взаимодействии.

Таким образом, М-N ковалентная  $\sigma$ -связь образуется за счет азота иминной группы бензимидазольного кольца [331], а координационная связь – в результате донорно-акцепторного взаимодействия "пиридиновых" атомов азота с атомом металла. Такая координационно-ненасыщенная молекула, как в случае других азолов [161, 190, 334], имеющая открытый донорный "пиридиновый" атом азота и акцепторный атом металла, способна к автополимеризации и к образованию олиго-полимерных координационно-насыщенных структур, т.е. полимерных хелатов.

Выходы полихелатов на основе БИМ несколько понижены по сравнению с выходами полихелатов на основе ИМ [331], что, по-видимому, связано со стерическим влиянием конденсированного бензольного кольца. ИК спектроскопическое исследование полихелатов показывает, что они представляют собой тип полихелатов, сочетающих ковалентное связывание с донорно-акцепторным.

Для нахождения оптимальных параметров электросинтеза полихелатов на основе БИМ, нами исследовано влияние плотности тока на выход (ВВ) продуктов. Как видно из рис. 33, оптимальной плотностью тока для синтеза бензимидазольных полихелатов цинка и кобальта является  $10\text{-}20 \text{ мА/см}^2$ .



**Рис. 33. Зависимость выхода по веществу (ВВ) от плотности тока. полихелаты цинка (1), кобальта (2).**

Все полученные вещества термостойки (табл. 7), плавятся с разложением, что, видимо, связано с их полимерным строением.

При нагревании до  $\sim 100^\circ\text{C}$  они меняют окраску, но при охлаждении восстанавливают ее, т.е. они термохромны. Их термораспад, за исключением соединений IV-VII, имеет четко выраженный стадийный характер. На первой стадии полихелаты теряют в весе 5-7 %, а во второй – 50-70 %. Предположение о том, что на первой стадии термического разложения отщепляется именно связанная вода, подтверждено изотермическим нагреванием соединений I-III с последующим анализом продуктов деструкции. Предположение о том, что на первой стадии термического разложения отщепляется именно связанная вода, подтверждено изотермическим нагреванием соединений I-III с последующим анализом продуктов деструкции. Исследованы электрофизические характеристики полученных полихелатов. Удельная объемная электропроводность (а) полихелатов составляет  $4.6 \cdot 10^{-13}$ - $8.3 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что характерно для диэлектриков.

Таблица 7

## Выходы и некоторые свойства полихелатов I-VII на основе бензимидазола

| №   | Элементарное звено полихелата | Цвет полихелата   | Нач. темп., °C<br>разлож., °C | Количество связанной воды |              | Выход, % |         | Найдено %, / Вычислено, % |              |                |                |
|-----|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------|----------|---------|---------------------------|--------------|----------------|----------------|
|     |                               |                   |                               | Найдено, % по ТГА         | Вычислено, % | по азолу | по току | C                         | H            | N              | M              |
| I   | $(C_7H_5N_2)_2Fe \cdot H_2O$  | красно-коричневый | 370                           | 6,30                      | 5,84         | 75,60    | 91,40   | 53,96<br>54,54            | 3,82<br>3,57 | 18,93<br>18,18 | 18,42<br>18,80 |
| II  | $(C_7H_5N_2)_2Co \cdot H_2O$  | синие-фиолетовый  | 410                           | 6,80                      | 5,78         | 73,40    | 92,10   | 53,97<br>54,00            | 3,78<br>3,54 | 18,32<br>18,00 | 18,99<br>18,97 |
| III | $(C_7H_5N_2)_2Ni \cdot H_2O$  | светло-коричневый | 400                           | 6,50                      | 5,80         | 81,00    | 94,60   | 53,27<br>54,07            | 3,64<br>3,54 | 18,92<br>18,02 | 18,89<br>18,93 |
| IV  | $(C_7H_5N_2)_2Mn$             | Коричневый        | 350                           | -                         | -            | 84,20    | 100     | 58,36<br>58,13            | 3,98<br>3,92 | 19,27<br>19,37 | 19,23<br>19,03 |
| V   | $(C_7H_5N_2)_2Cu$             | Розовый           | 330                           | -                         | -            | 73,40    | 96,70   | 56,67<br>56,37            | 3,67<br>3,35 | 19,00<br>18,79 | 21,83<br>21,47 |
| VI  | $(C_7H_5N_2)_2Zn$             | Белый             | 290                           | -                         | -            | 76,30    | 89,60   | 56,73<br>56,18            | 3,48<br>3,34 | 18,93<br>18,72 | 21,90<br>21,74 |
| VII | $(C_7H_5N_2)_2Cd$             | Серый             | 300                           | -                         | -            | 69,60    | 93,60   | 48,63<br>48,55            | 2,83<br>2,89 | 16,28<br>16,18 | 32,19<br>32,37 |

Синтезированные полихелаты были испытаны в качестве отвердителей эпоксиолигомеров. Содержание бензимидазольных полихелатов кобальта и цинка в композиции (ЭД-20) составляло 3-14 вес %. Установлено, что предельная продолжительность нагрева для отверждения составляет 5-10 ч при 180-200 °С. Диэлектрические характеристики отвержденных образцов находятся в допустимых пределах, а в некоторых случаях даже улучшаются по сравнению с *изо*-МТГФА.

При этом значительно понижается требуемое количество отвердителя с поглощением рабочей жизнеспособности композиции. Благодаря нерастворимости в эпоксидной смоле и тонкодисперсности, бензимидазольный полихелат цинка до 100-110°С фактически проявляет латентную отверждающую способность. Проведенные исследования показывают целесообразность применения таких координационных полимеров в качестве отвердителей эпоксиолигомеров.

#### **4.3. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ. КАТОДНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-N СВЯЗИ**

Как уже было отмечено, электрохимическим методом нами были синтезированы ИМ и БИМ полихелаты ряда двухвалентных металлов [331]. Учитывая практическую значимость синтезированных полихелатов интересно было изучить механизм их образования. Исходя из общих представлений можно предложить несколько путей протекания реакции, а именно: окисление азолов до радикалов или катион-радикалов и их химическое взаимодействие с материалом анода, взаимодействие двухвалентного металла, генерируемого на аноде с лигандом, и наконец, взаимодействие катионов металлов с азольными анионами, образующимися на катоде при электровосстановлении азолов.

Исходя из конечных продуктов и результатов препаративного синтеза в апротонных растворителях можно предположить, что синтез полихелатов осуществляется в результате катодного восстановления ИМ и БИМ по N-N связи и взаимодействия, образующихся при этом имидазолат- или бензимидазолат-

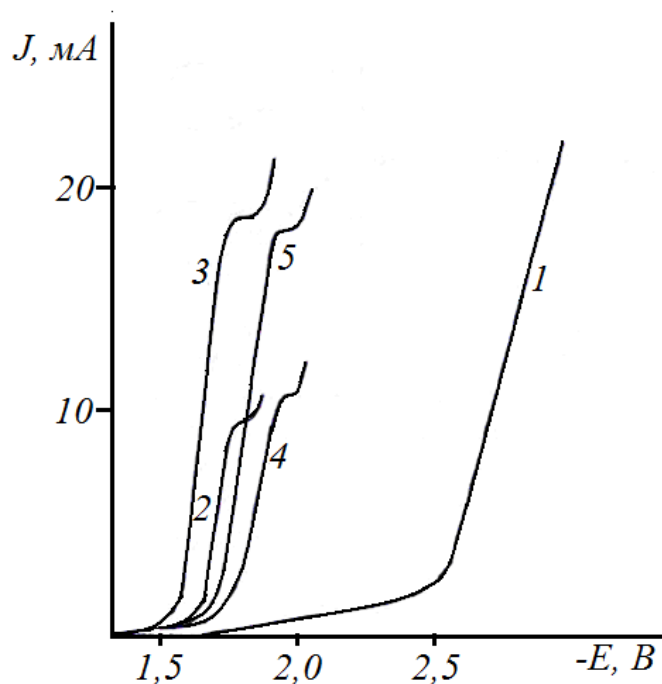
ионов с генерируемыми на аноде катионами двухвалентных металлов.

Опыты по препаративному электросинтезу имидазольных или бензимидазольного полихелатов в электролизере с катионообменной диафрагмой в обезвоженных апротонных органических растворителях ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА, ДМСО) в присутствии хлоридов щелочных металлов или тетраалкиламмония показали, что комплексообразование однозначно протекает в катодном пространстве, что говорит в пользу предполагаемого механизма. Однако этот механизм нельзя признать окончательным, поскольку азольный анион может образоваться и за счет взаимодействия катиона фонового электролита с имидазолом и бензимидазолом.

В связи с этим нами было исследовано катодное поведение ИМ и БИМ в обезвоженном ацетонитриле в присутствии солей тетраалкиламмония на переходных (Fe, Co, Ni, Cu) и непереходных (Cd, Sn, Pb) металлах, а также на стеклоуглероде (СУ-12) [337].

Вольт-амперные исследования катодного поведения рассматриваемых гетероциклов в 0,1 М растворе  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ацетонитриле на железном катоде показали, что на поляризационных кривых наблюдается четкая волна восстановления ИМ и БИМ при  $-E_{1/2} = 1,80 - 1,82$  и  $-E_{1/2} = 1,93 - 1,96$  В, соответственно, высота которой растет с увеличением концентрации деполяризаторов (рис. 34).

Восстановление гетероциклических соединений на переходных металлах сопровождается интенсивным выделением водорода с поверхности катода. Аналогичные процессы протекают и в случае других переходных металлов, а также в 0,1 М растворах  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ДМФА (табл. 8).



**Рис. 34. Поляризационные кривые электрохимического восстановления имидазола и бензимидазола в 0,1 М растворе в  $\text{Et}_4\text{NCl}$  ацетонитриле на железном катоде; 1 – раствор фонового электролита; 2 –  $[\text{ИМ}]=1,1 \cdot 10^{-2}$  М; 3 –  $[\text{ИМ}]=2,5 \cdot 10^{-2}$  М; 4 –  $[\text{БИМ}]=1,7 \cdot 10^{-2}$  М; 5 –  $[\text{БИМ}]=3,6 \cdot 10^{-2}$  М.**

Кулонометрические измерения свидетельствуют об одноэлектронном процессе восстановления ИМ и БИМ.

**Таблица 8**

**Значения потенциалов полуволны восстановления ( $E_{1/2}$ ) ИМ и БИМ на переходных металлах в присутствии 0,1 М  $\text{Et}_4\text{NCl}$**

| Соединение | Растворитель           | Потенциалы полуволны восстановления, $E_{1/2}$ , В |           |           |           |
|------------|------------------------|----------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|            |                        | Fe                                                 | Co        | Ni        | Cu        |
| ИМ         | $\text{CH}_3\text{CN}$ | 1,80-1,82                                          | 1,98-2,02 | 1,76-1,78 | 2,04-2,06 |
|            | ДМФА                   | 2,20-2,22                                          | 2,26-2,28 | 2,18-2,20 | 2,30-2,32 |
| БИМ        | $\text{CH}_3\text{CN}$ | 1,93-1,96                                          | 2,06-2,09 | 1,86-1,89 | 2,10-2,14 |

Вольт-амперные исследования катодного поведения имидазола и бен-

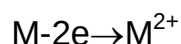


имидазола на непереходных металлах (Cd, Sn) и стеклоуглероде в ацетонитриле в присутствии 0,1 М  $\text{Et}_4\text{NCl}$  показали, что в этих условиях восстановление не происходит.

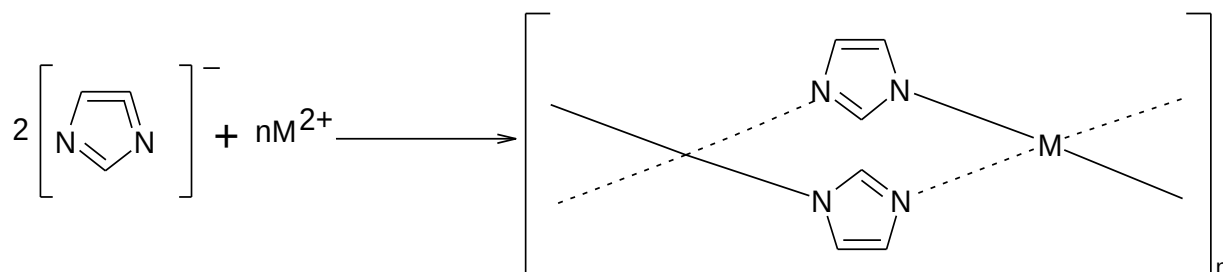
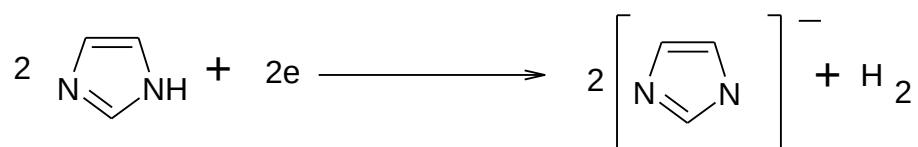
Из полученных данных следует, что на непереходных металлах в абсолютных апротонных растворителях в присутствии солей тетраалкиламмония происходит электрохимическое восстановление ИМ и БИМ с разрывом N-H связи и образованием соответствующих анионов.

При сопоставлении полученных данных по поляризационным измерениям и по препаративному электросинтезу с катионообменной диафрагмой, представляется очевидным следующий механизм электрохимического синтеза полихелатов в этих растворителях.

АНОД



КАТОД



Таким образом, имидазол и бензимидазол, аналогично пиразолу [161, 163] и триазолу [189], в растворах солей тетраалкиламмония в абсолютных апротонных органических растворителях на переходных металлах подвергаются электрохимическому восстановлению с расщеплением N-H связи. Возможность разрыва N-H связи при электрохимическом восстановлении на переходных металлах, по всей вероятности, можно объяснить адсорбцией азолов на поверхности электрода и образованием  $\sigma$ - или  $\pi$ -комплексов с переносом заряда. Наличие таких комплексов приводит к активации N-H связи в молекулах ИМ и БИМ, что создает благоприятные условия для катодного расщепле-

ния.

Другая картина наблюдается в протонных растворителях ( $\text{H}_2\text{O}$ , метанол, этанол). Исследования по электролизу 0,1 М водного раствора  $\text{Et}_4\text{NCl}$  и  $\text{LiC}$  в электролизере с катионообменной диафрагмой с содержанием в обеих камерах ИМ показали, что после электролиза полихелат образуется только в анодной камере.

Попытки получить волны восстановления ИМ и БИМ в 0,1 М водных растворах  $\text{Et}_4\text{NCl}$  или  $\text{LiC}$  на Fe, Co, Cu, Cd и СУ-12 катодах не увенчались успехом. Исходя из полученных результатов можно предположить, что по-видимому, либо сначала происходит адсорбция ИМ и БИМ с последующим дегидрированием на поверхности металла и образованием полихелата, переходящего в раствор, либо в результате окисления ИМ образуется имидазольный катион-радикал, который взаимодействует с материалом анода.

Предложенный нами механизм реакции в водных растворителях в корне отличается от механизма, предложенного в работе [163], где предполагается, что алкилпиразольный анион образуется в результате взаимодействия продуктов электровосстановления протонных растворителей с алкилпиразолом. Если бы процесс протекал по такому механизму, то полихелат должен образоваться в катодной камере, чего нами не обнаружено.

Иная картина наблюдается при использовании в качестве фонового электролита  $\text{LiC}$  и  $\text{NaCl}$ . Поляризационные исследования катодного поведения ИМ или БИМ на железе, кобальте и СУ-12 в абсолютном ацетонитриле в присутствии 0,1 М  $\text{LiC}$  показали, что указанное соединения в этих условиях не подвергаются восстановлению. Единственная волна восстановления на железном катоде в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в присутствии 0,1 М  $\text{LiC}$  наблюдается при  $E_{1/2} = -3,2$  В, что, по литературным данным [163] соответствует волне электрохимического восстановления катионов  $\text{Li}^+$ . Однако электролиз ацетонитрильного раствора, содержащего 0,1 М  $\text{LiC}$ , показал, что полихелат образуется только в катодном пространстве.

Из полученных результатов можно заключить, что механизм электрохимического синтеза полихелатов на основе ИМ и БИМ в ацетонитрильных

растворах  $LiC$  заключается в катодном восстановлении катионов  $Li^+$  до металлического лития, который химически взаимодействует с ИМ или БИМ с образованием соответствующих анионов. Последние в свою очередь реагирует с катионами металла, электрохимически генерируемыми на аноде.

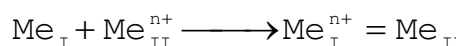
#### 4.4. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА

Материалы, получаемые из металлополимеров, находят самые разные, подчас довольно неожиданные применения, во многом стимулирующие исследования в этой области [338]. Вышесказанное в равной степени относится и к металлополимерным покрытиям, которые, по сравнению с обычным полимерным покрытием такого же состава, обладают рядом преимуществ, например, повышенной износостойкостью, прочностью к удару и т.д. [339].

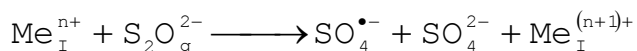
Анализ литературных данных показало, что методом контактного обмена металлов можно получить металлополимерные покрытия [340]. Однако полученные таким способом покрытия имеют линейное строение; они по своим физико-механическим свойствам уступают полимерам пространственного строения.

Нами синтезированы металлсодержащие ПП трехмерного строения окунанием металлической (стальной) пластинки в водный раствор 5-винилтетразола и ТГГТ, содержащий в качестве активатора соли металлов переменной валентности –  $CuCl_2, CuSO_4, Hg(NO_3)_2, SnCl_2$  и персульфата щелочного металла в качестве инициатора [341].

Необходимым условием получения эффективной редокс-системы является использование металлической фазы с ионами активаторов в растворе. При этом происходит реакция, известная как контактный обмен или цементация:



Образующиеся катионы из подложки не только катализируют реакцию разложения пероксосоединения, образуя активные центры полимеризации, но и участвуют в активации мономеров.



В качестве компонента можно использовать соединения, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ir}^{2+}$ , а металлическая фаза может применяться в виде пластинок из железа, нелегированной стали, меди. Скорость реакции контактного обмена определяется, при прочих равных условиях, площадью контакта металл – раствор. Это дает возможность увеличения скорости реакции контактного обмена и, в целом, скорости полимеризации.

При контактном обмене одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы образуются полимерные молекулы, которые равномерно обволакивают частички металла, образуя агрегаты металл-полимер, приводящие к образованию прочно сцепленных с поверхностью материала подложки металлсодержащих ПП.

Полученные таким образом ПП толщиной  $3-6 \cdot 10^{-5}$  м имеют ровную, окрашенную цветом металла, входящего в состав полимера, поверхность. Их адгезионная прочность, определенная методом решетчатых надрезов, соответствует одному *баллу*. Прочность покрытий при ударе превышает  $4,8 \text{ Н} \cdot \text{м}$ , а прочность при износе  $4,2 - 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ Н/м}$ . Пористость, определенная химическим методом, равняется одному *баллу* и обладает химической стойкостью (табл. 9). Процесс получения покрытия протекает в нейтральной или близкой к ней среде (рН 6-8) в отсутствие механического перемешивания реакционной смеси. В качестве растворителя пригодны как водные, так и водно-органические смеси с содержанием органического компонента 0-95 %.

В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях  $1380$  и  $1500-1600 \text{ см}^{-1}$  характерных для валентных колебаний триазинового цикла,  $1075$ ,  $1250$ ,  $1450 \text{ см}^{-1}$ , характерных для тетразольного кольца, отсутствуют полосы деформационных колебаний кратной связи при  $980 \text{ см}^{-1}$ ,

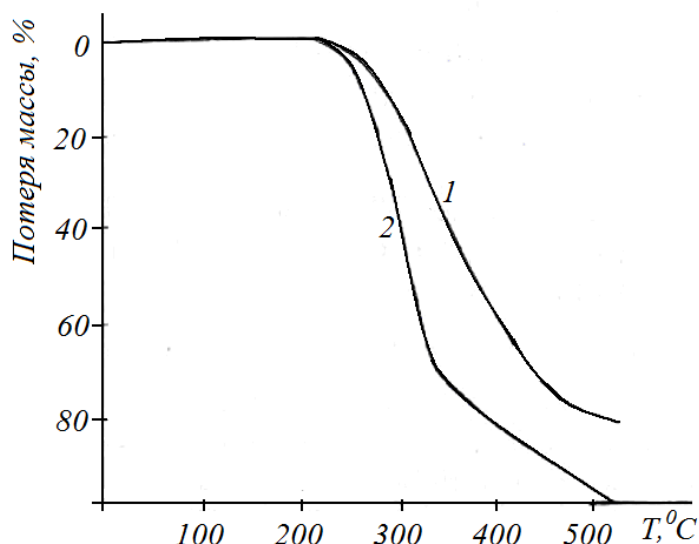
1710, 1720  $\text{см}^{-1}$  – для C=O группы, а также 1460 и 1470  $\text{см}^{-1}$  – для  $\text{CH}_2$ -группы. Эти результаты указывают на то, что при полимеризации получается сополимер этих мономеров. Содержание металла составляет 2-25 % и определяется концентрацией вводимой соли.

Полимерные покрытия, получаемые полимеризационным нанесением, обладают комплексом ценных физико-механических и эксплуатационных свойств. Их коррозионная стойкость связана не только с ингибирующими и протекторными свойствами металлов, но и с затруднением доступа электролитов вследствие экранирования поверхности покрытий образующимися соединениями. При этом степень замедления процесса коррозии определяется составом покрытия. Исследование термических свойств полученных ПП показывает, что они более термостабильны, чем ПП такого же состава без содержания металла (рис. 35).

Получение ПП безэлектролизным способом перспективно не только с точки зрения экономичности, но и с точки зрения получения покрытий с особыми свойствами.

**Таблица 9**  
**Состав растворов и некоторые физико-механические свойства полученных металлосодержащих полимерных покрытий**

| Состав раствора, масс. % |      |                                           |                                                       |                 |              |    |   |     |   | Толщина,<br>мкм | Адгезия,<br>балл | Прочность на<br>удар,<br>Н·м | Пористость,<br>балл | Прочность при<br>износе, 10 <sup>5</sup> ,<br>Н/м |
|--------------------------|------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|--------------|----|---|-----|---|-----------------|------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|
| 5-ВТ                     | ТГТТ | Неорг. соль                               | Инициатор                                             | Растворитель    | Подложка     |    |   |     |   |                 |                  |                              |                     |                                                   |
| 2,9                      | 0,4  | CuCl <sub>2</sub><br>0,12                 | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,003 | остаточная вода | Fe           | 35 | 2 | 4,6 | 2 | 4,2             |                  |                              |                     |                                                   |
| 12                       | 1,38 | CuCl <sub>2</sub><br>0,18                 | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18  | — // —          | Fe           | 52 | 1 | 4,7 | 1 | 4,4             |                  |                              |                     |                                                   |
| 17,5                     | 2,5  | CuCl <sub>2</sub><br>0,4                  | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18  | — // —          | Fe           | 58 | 1 | 4,9 | 1 | 4,5             |                  |                              |                     |                                                   |
| 1,96                     | 2,5  | Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>0,18 | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18 | — // —          | Нелег. сталь | 31 | 2 | 4,5 | 2 | 4,3             |                  |                              |                     |                                                   |
| 17,5                     | 0,3  | AgNO <sub>3</sub><br>0,4                  | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18  | — // —          | Cu           | 33 | 1 | 4,5 | 1 | 4,3             |                  |                              |                     |                                                   |
| 17,5                     | 2,14 | SnCl <sub>2</sub><br>0,4                  | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18  | — // —          | Cu           | 58 | 1 | 4,9 | 1 | 4,8             |                  |                              |                     |                                                   |
| 17,5                     | 2,5  | CuSO <sub>4</sub><br>0,4                  | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18 | — // —          | Fe           | 60 | 1 | 4,8 | 1 | 4,9             |                  |                              |                     |                                                   |
| 17,5                     | 2,5  | Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>0,3  | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>0,18  | — // —          | Fe           | 57 | 1 | 4,9 | 1 | 4,9             |                  |                              |                     |                                                   |



**Рис. 35. Термогравиметрическая кривая медьсодержащих (16 масс. %) (1) и без металла (2) ПП на основе 5-ВТ и ТГГТ.**

#### **4.5. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА**

Металлсодержащие (со)полимеры находят самые различные применения в медицине, катализе, электронике, энергетике и т.д. [338]. Обычно такие полимеры получают химической полимеризацией или сополимеризацией металлсодержащих мономеров.

Полимеризация мономерного хелатного соединения для метилвинилтетразолов в этаноле описана в работе [220], для других производных тетразола синтез металлосодержащих полимеров описан в работах [218-221].

Однако в ходе химической полимеризации может происходить элиминирование металла [338]. В этом отношении, более благоприятные условия для формирования металлосодержащих полимеров можно создать, при прямом электрохимическом синтезе [218, 342].

В настоящей работе рассматривается возможность получения никель- и кобальтсодержащих полимеров на основе 5-винилтетразола (ВТ) в виде порошков и покрытий, так как эти металлы в высокодисперсном состоянии способны катализировать разложение персульфата калия с образованием активных центров полимеризации.

5-Винилтетразол как мономер, с электрохимической точки зрения, представляет значительный теоретический и практический интерес. Помимо кратной  $C=C$  связи, имеется  $N-H$  связь, которая способна к хелатообразованию. Исходя из этого, можно осуществить три типа электрополимеризации на основе 5-винилтетразола: электросинтез обычного поли-5-винилтетразола [218], где в реакции полимеризации участвуют только кратные связи  $C=C$ ; электросинтез обычных полихелатов за счет электровосстановления  $N-H$ -связи, при котором двойные связи винильной группы в реакцию полимеризации не вступают; и, наконец, электросинтез полимерного полихелата при котором реакционноспособные связи ( $N-H$  и  $C=C$ ) вступают в полимеризацию [342]. Возможности синтеза полихелата вышеописанным способом далеко не исчерпаны.

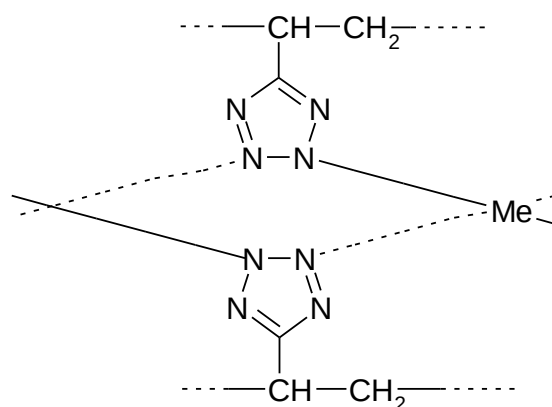
По всей вероятности, полимеризация и хелатообразование происходят одновременно, так как образующийся поливинилтетразол и полихелат нерастворимы в воде. Из этого следует, что процесс последовательно не может происходить.

В настоящей работе нами была проведена электрополимеризация в присутствии персульфата калия с использованием инертных неметаллических стеклоуглеродных катодов. Электрохимическая полимеризация происходит только с участием кратных  $C=C$  связей.

Без электролиза в присутствии только хлорида кобальта и никеля, полимер вообще не образуется. Полимеризация ВТ в присутствии солей кобальта и никеля при температуре разложения персульфата калия (60-70 °C) приводит к образованию металлосодержащего композита.

При электролизе водного раствора ВТ в присутствии персульфата калия на металлических анодах из  $Co$  и  $Ni$  наблюдалось образование полимерных полихелатов с бисазохелатным узлом [343, 344]. Следовательно, при электролизе без нагревания происходит электровосстановление  $K_2S_2O_8$  с образованием активных центров полимеризации.





Me=Co, Ni.

В случае применения других электролитов, например, хлоридов щелочных металлов или  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , происходит образование обычных полихелатов без участия  $\text{C}=\text{C}$  связи.

При плотности тока  $j > 5 \text{ mA/cm}^2$  в растворе образуются полимерные полихелаты, представляющие собой мелкодисперсные окрашенные порошки, не растворимые в воде и органических растворителях. При более низкой плотности тока ( $j < 5 \text{ mA/cm}^2$ ) на поверхности металлических анодов образуется окрашенная пленка, которая препятствует подходу к поверхности металла новых молекул 5-винилтетразола и высвобождению ионов металла в объем растворителя. Механически отделенная от поверхности электрода пленка растрескивается при сушке, как в случае этинитетразола [344].

Полученные полимерные полихелаты были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. На ИК спектрах полимерного полихелата отсутствуют деформационные и валентные ( $980, 1650 \text{ cm}^{-1}$ ) колебания  $\text{C}=\text{C}$  связи. Отсутствуют также полосы поглощения колебаний  $\text{N}-\text{H}$  связи ( $1570, 3200 \text{ cm}^{-1}$ ). Полосы поглощения ВТ ( $1080, 1270$  и  $1475 \text{ cm}^{-1}$ ) при хелатообразовании смещаются в коротковолновую область на  $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ , что указывает на координацию тетразолат-аниона с катионом металла. ИК спектры пленок и порошков полученных полимеров не отличались друг от друга.

По данным ТГА и элементного анализа, в каждом мономерном звене соотношение металла и лиганда составляет 1:2, а также содержится связанная вода. Термостойкость полихелатов с полимеризованными винильными группами на  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  выше, чем для полихелатов [342].

Так поли-[бис-(5-винилтетразолато) кобальт (II) гидрат] теряет 10 % мас-

сы при 120 °С, а поли-[бис-(5-винилтетразolato)никель (II) гидрат] – при 145 °С. Термогравиметрические исследования полимерных полихелатов показывают, что их термическое разложение происходит в две стадии. На первой стадии в интервале температур 80-170 °С, потеря массы полихелатов составляет 6,7-7,5 %, что по расчетным данным, соответствует одной молекуле связанной воды на одно полимерное звено.

Следует отметить, что при нагревании до 140-160 °С полимерные полихелаты меняют окраску, но при охлаждении окраска восстанавливается, т.е. они термохромны. Синтезированные окрашенные полихелаты, как уже указывалось выше, не растворяются в воде и органических растворителях, поэтому для оценки молекулярной массы использовали специальную методику, заключающуюся в удалении ионов металла из полимера и определении степени полимеризации. Так, при удалении ионов металла из полимера выделяется поли-5-винилтетразол, на что указывают данные ИК спектроскопии и элементного анализа. Характеристическая вязкость полученного образца в ДМФА составляет 2-2,5 *дл/г* в зависимости от плотности тока, используемой для получения образцов, что соответствует степени полимеризации  $N \approx 2300$  ( $MM\ 2,0-2,2 \times 10^5$ ). Это указывает на то, что синтезированный металлосодержащий полимер имеет сравнительно высокую молекулярность ( $MM\ 3 \cdot 10^5$ ).

#### **4.6. ПОЛИМЕРНЫЕ ХЕЛАТЫ Fe, Co И Ni НА ОСНОВЕ 5-ЭТИНИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛА**

Металлополимерные материалы широко применяются в катализе, медицине, электронике и других областях науки и техники [338]. Ранее нами осуществлен электрохимический синтез хелата поли-5-винилтетразола с ионами железа [342]. Учитывая общий интерес к применению полимерных производных тетразола, нами изучена возможность электрохимического синтеза хелатов железа, кобальта и никеля на основе 5-этинил-2Н-тетразола [343]. В структуре 5-этинил-2Н-тетразола имеются два активных центра ( $N-H$  и  $C \equiv C$ ), способных к электрополимеризации.

При электролизе водных, водно-этанольных и ацетонитрильных растворов 5-этинил-2Н-тетразола в гальваностатическом режиме ( $j=1-30\ mA/cm^2$ ) на

железном, кобальтовом или никелевом электроде образуются соответствующие полимерные хелаты.

Образующиеся в результате электролиза полимерные хелаты тетразолов обладают высокой адгезией к металлу, по-видимому, вследствие образования поверхностного соединения. Эта поверхностная пленка, утолщающаяся по мере протекания электролиза, препятствует подходу к поверхности металла новых молекул этинитетразола и высвобождения ионов металла в объем раствора, что значительно замедляет электрохимический процесс. Механически отделенная от поверхности электрода пленка растрескивается при сушке. При низких плотностях тока (до  $5 \text{ мА/см}^2$ ) образуется сплошная однородная пленка металлического цвета, которая после сушки до постоянной массы не растворяется в воде и органических растворителях. При нарушении целостности пленки и повышения плотности тока полимерный хелат переходит в раствор.

Агрегатное состояние гидратированных полимерных хелатов определяется концентрацией иона металла в реакционной среде и температурой. Например, в случае хелата с  $\text{Co}^{2+}$  при увеличении плотности тока до  $15\text{--}18 \text{ мА/см}^2$  (т. е. Повышении концентрации  $\text{Co}^{2+}$ ) и охлаждении раствора вязкость последнего растет, и при определенных условиях система может переходить из жидкого в гелеобразное состояние.

После удаления воды полимерные хелаты теряют способность к растворению. Аналогичные явления наблюдались в работе [344].

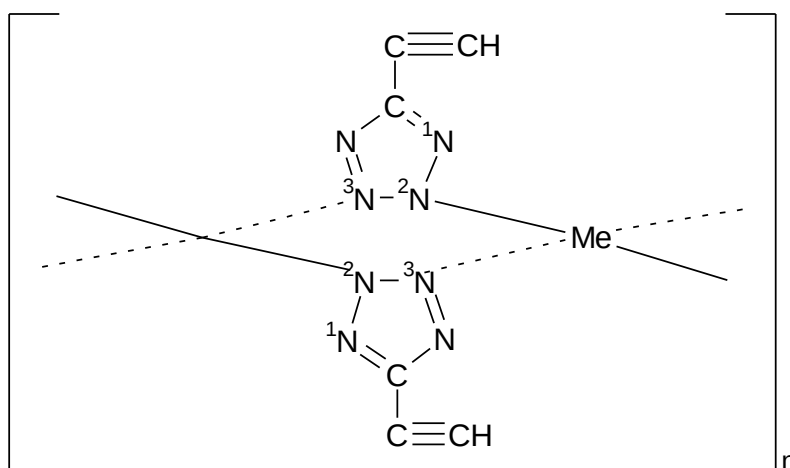
Известно, что тетразолат-анионы могут являться монодентантными или мостиково-бидентантными лигандами, причем координация ионов металла может осуществляться через атом(ы) азота в положениях 1 – [344], 2 – [345, 346], 1,2 – [347] или 2,3 – [348].

В ИК спектрах полимерных хелатов отсутствует полоса поглощения при  $1570 \text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний N-H связи. Полосы поглощения гетероароматического кольца ( $1075$ ,  $1260$  и  $1470 \text{ см}^{-1}$ ) при образовании комплекса смещаются в коротковолновую область на  $10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию иона  $\text{Me}^{2+}$  с тетразолат-анионом. Смещение полос поглощения колебаний терминальной ацетиленовой группы ( $2100$  и  $3290 \text{ см}^{-1}$ )

свидетельствует о взаимодействии иона металла и с этим фрагментом. Кроме того, наличие в спектре хелатов колебательных полос фрагмента  $C\equiv C-H$  говорит о том, что эта группа не участвует в электрохимической полимеризации. Интерпретация полосы валентных колебаний связи  $N-H$  ( $2500-3700\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах синтезированных хелатов затруднительна из-за перекрывания с колебательными полосами связанной воды.

На основании литературных данных [190, 342-348] и результатов данной работы мы предполагаем, что 5-этинил-2Н-тетразол является мостиковым лигандом, способствующим образованию полиядерных координационных соединений.

В полимерных хелатах связь  $M-N$  образуется с иминным атомом азота ( $N^2$ ) кольца, координационная же связь может образоваться в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов  $N^3$  с ионом металла.



Такая структура комплексов обсуждалась ранее в работах [349, 350].

По данным ТГА и элементного анализа, полученные полимерные хелаты содержат различное количество связанной воды, хотя мольное соотношение лиганда и металла во всех комплексах равно двум (табл. 10).

Хелатообразование с тетразольными анионами в протонных ( $H_2O$ ,  $MeOH$ ,  $EtOH$ ) и апротонных (ацетонитрил, ДМФА) растворителях сопровождается расщеплением связи  $N-H$  гетероцикла. Если принимать, что в протонных растворителях расщепление связи  $N-H$  происходит при взаимодействии с ионами щелочных металлов [163, 351, 352] или с анионами  $RO^-$  и  $OH^-$ , образующимися при катодном восстановлении алифатических спиртов или воды [353, 355],

то не вполне ясно, почему полимерный хелат образуется непосредственно на поверхности анода. Механизм комплексообразования в апротонных растворителях также неочевиден.

Для выяснения механизма комплексообразования нами исследовано элек-трохимическое поведение 5-этинил-2H-тетразола в безводном ацетонитриле в присутствии хлорида тетраэтиламмония на катоде из переходных металлов (Fe, Co, Ni).

**Таблица 10**

**Некоторые свойства полимерных хелатов на основе 5-этинил-2H-тетразола**

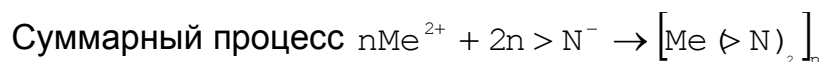
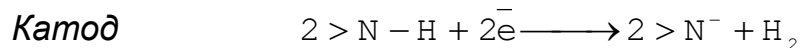
| N  | Элементарное звено хелата  | Цвет хелата        | Количество связанной воды |                             | Выход по току, % | Элементный анализ                     |                       |                       |
|----|----------------------------|--------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|    |                            |                    | Вычислено, масс. %        | Найдено (ТГА), масс. % (°C) |                  | Найдено, масс. % / Вычислено, масс. % |                       |                       |
|    |                            |                    |                           |                             |                  | C                                     | N                     | M                     |
| Fe | $(C_3N_4H)_2Fe \cdot H_2O$ | Темно - коричневый | 6,07(140)                 | 6,05                        | 91,0             | <u>27,71</u><br>27,38                 | <u>43,10</u><br>42,30 | <u>21,47</u><br>21,38 |
| Co | $(C_3N_4H)_2Co \cdot H_2O$ | Светло-розовый     | 12,10(150)                | 12,80                       | 95,0             | <u>25,63</u><br>25,12                 | <u>39,87</u><br>39,18 | <u>20,97</u><br>20,42 |
| Ni | $(C_3N_4H)_2Ni \cdot H_2O$ | Светло-голубой     | 11,90(155)                | 12,80                       | 90,0             | <u>25,47</u><br>24,92                 | <u>39,61</u><br>39,22 | <u>20,61</u><br>20,15 |

На полярограммах 5-этинил-2H-тетразола в 0,1 моль/л растворе  $Et_4NCl$  в ацетонитриле на железном катоде наблюдается четкая волна электрохимического восстановления 5-этинил-2H-тетразола при  $-E_{1/2}=1.93-1.95\text{ В}$ , высота которой растет с увеличением концентрации гетероцикла (рис. 36).

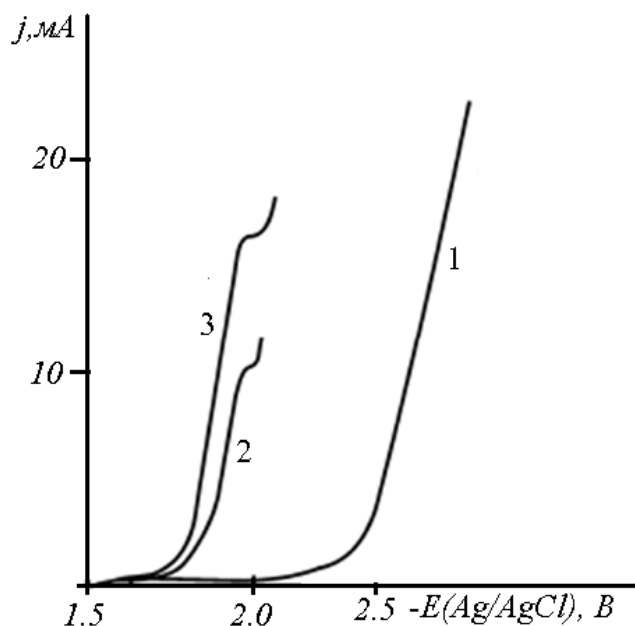
В отличие от катодов из не переходных металлов (Sn, Cd) и стеклоуглерода, электрохимическое восстановление 5-этинил-2H-тетразола Fe, Co и Ni сопровождается интенсивным выделением водорода с поверхности катода.

На основании полученных данных мы предлагаем следующую схему об-

разования хелатов полимеров 5-этинил-2Н-тетразола в апротонных растворителях на катоде из переходного металла Me.



Таким образом, 5-этинил-2Н-тетразол, аналогично пиразолу [13, 337] и триазолу [189], подвергается электрохимическому восстановлению с расщеплением связи N-H в растворах солей тетраалкиламмония в безводных апротонных растворителях на катоде из переходных металлов



**Рис. 36. Полярограммы электрохимического восстановления 5-этинил-2Н-тетразола в 0,1 М в растворе  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ацетонитриле на железном катоде. Концентрация 5-этинил-2Н-тетразола, моль/л: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{-2}$  (3).**

Иная картина наблюдается в протонных растворителях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ). Например, при электролизе 5-этинил-2Н-тетразола в 0,1 М. водном растворе  $\text{Et}_4\text{NCl}$  и  $\text{LiCl}$  в ячейке с катионообменной диафрагмой (5-этинил-2Н-тетразол в обеих камерах) полимерный хелат образуется только в анодной

камере. Можно предположить, что при электролизе 5-этинил-2Н-тетразол, вещество адсорбируется на поверхности металла с последующим дегидрированием, при этом образуется полимерный хелат; либо в результате окисления 5-этинил-2Н-тетразола образуются катион-радикалы, которые взаимодействуют с материалом анода.

#### **4.7. ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ**

Материалы, получаемые из композитов, находят самые разные, подчас довольно неожиданные применения, во многом стимулирующие исследования в этой области [338].

В частности, установлено, что нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы серебра, обладают уникальными свойствами и перспективны для медицины, нанофотоники и катализа [300, 301, 355]. Свойства наночастиц серебра (размерность, распределение, стабильность и др.) существенно зависят как от природы стабилизирующей полимерной матрицы, так и от условий формирования наночастиц в композите.

В этом отношении *поли*-(1-винил-1,2,4-триазол) является оригинальным нетоксичным ( $LD_{50} > 3000 \text{ мг/кг}$ ), водорастворимым полимером, проявившим себя в качестве эффективного стабилизатора наночастиц серебра и других металлов [356, 357]

В работе [358] представлены сведения о синтезе композитов, содержащих наночастицы серебра, с использованием различных восстановителей. Синтез композитов был проведен восстановлением нитрата серебра в водном растворе в присутствии *поли*(1-винил-1,2,4-триазола). В качестве восстановителя использованы боргидрид натрия, глюкоза и формальдегид.

Нами исследована возможность формирования металлополимерных композитов и покрытий на чисто железном и стальном электродах при совмещении ЭХИП 1-винил-1,2,4-триазола с катодным выделением металлов [359].

Электролиз водно- или водно-этанольных растворов 1-винил-1,2,4-триа-

зола и акриламида, а также смесей указанных мономеров в присутствии  $\text{AgNO}_3$  (в некоторых опытах – KI) приводит к формированию нанокomпозиционных покрытий с содержанием серебра 5-35 масс. % только при наличии инициатора пероксидного типа (например, 4-*трет*-бутилпероксид-4-оксобутановой кислоты), потенциал электровосстановления которого близок к потенциалам выделения металлов (-0.6-1.2 В/х.с.э.).

Полученные нанокomпозитные покрытия на электродах после сушки становятся нерастворимыми в воде и в обычных органических растворителях. Содержание наночастиц серебра, их размеры и характер распределения в полимерной матрице зависят от природы мономеров, плотности тока или потенциала электрода.

В УФ спектрах композитов появляются полосы поглощения с максимумами при 412 нм для гомополимерных (I) и при 414 нм для сополимерных композитов (II), что характерно для систем с изолированными частицами серебра в наноразмерном нольвалентном состоянии [300, 301, 358, 360].

В ИК спектрах нанокomпозитов присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний триазольного кольца в полимере (3110, 1505, 1275, 1138, 1005, 661  $\text{см}^{-1}$ ). В ИК спектрах сополимеров с акриламидом кроме вышеуказанных полос поглощения, присутствуют также полосы поглощений амидной группы в области 1665  $\text{см}^{-1}$  и метиленовой группы в областях 1430-1455 и 2930  $\text{см}^{-1}$ .

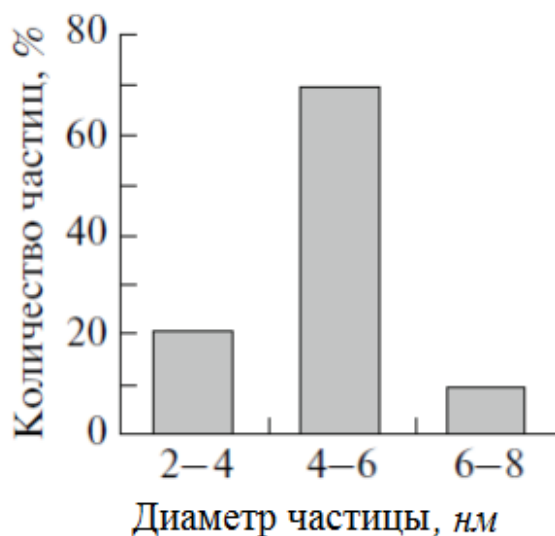
Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 37, 38), более равномерное распределение наночастиц серебра в полимерной матрице наблюдается в гомополимерных нанокomпозитах (I).

Размеры металлических наночастиц находятся в пределах 2-8 нм и 2-12 нм для нанокomпозитов (I) и (II) соответственно.

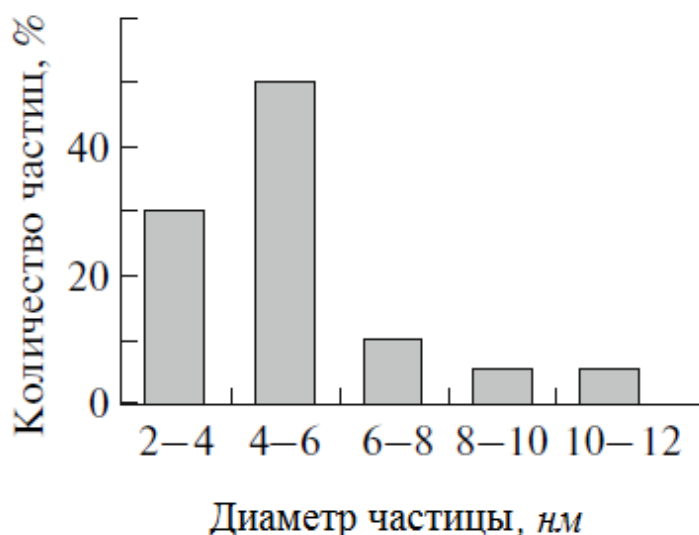
Данные термогравиметрического анализа показывают, что полученные нанокomпозиты обладают высокой термической стабильностью: температура начала разложения 255 °С (I) и 270 °С (II) соответственно. Таким образом, электрохимическим методом синтезированы нанокomпозиты, содержащие наночастицы серебра в матрице гомополимера поли(1-винил-1,2,4-триазола) и сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с акриламидом с достаточно рав-



номерным и узкодисперсным распределением.



**Рис. 37. Диаграмма распределения частиц серебра по размерам в нанокompозите I.**



**Рис. 38. Диаграмма распределения частиц серебра в нанокompозите II.**

#### **4.8. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(2-АМИНОТИАЗОЛА)**

Уникальные свойства электроактивных полимеров, особенно металлсодержащих, обуславливают возрастающий интерес к их синтезу и изучению для потенциального применению в медицинских устройствах, приборах экспресс-контроля окружающей среды и преобразователях солнечной энергии

[303, 361, 362]. В последнее время для модификации поверхности электродов все шире используется органический проводящий полимер на основе 2-аминотиазола.

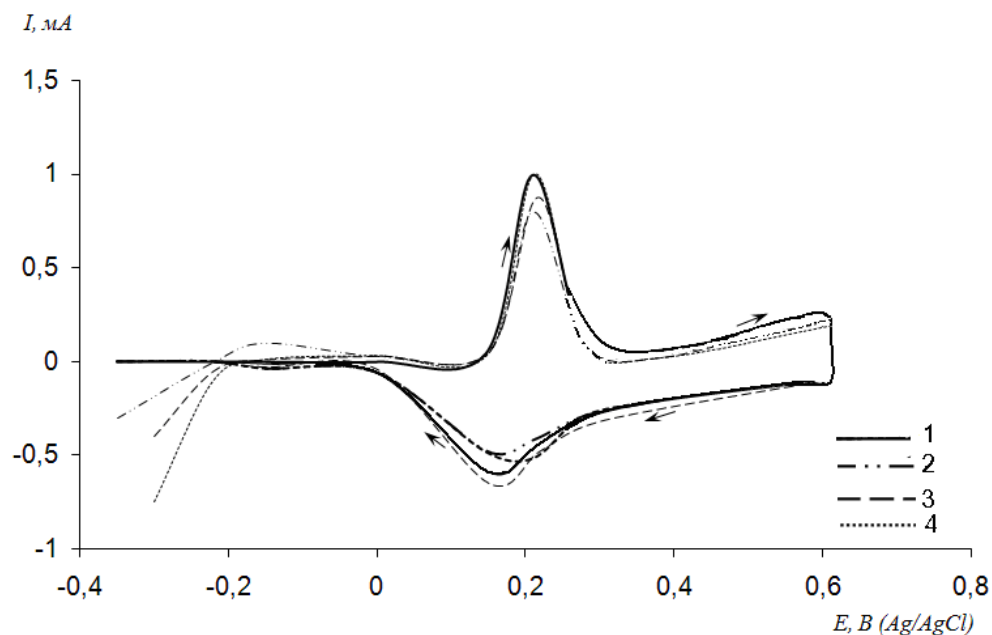
Было показано, что тиазольная система электрохимически активна, и легко образует на различных электродных поверхностях слои, устойчивые к действию агрессивных сред [324, 363]. Структура полимера позволяет использовать 2-аминотиазол как проводящую матрицу для включения частиц металлов из растворов их солей и конструировать, таким образом, новые нанокompозитные материалы [361, 364]. Образующиеся кластеры металлов стабилизируются в полимере за счет взаимодействия с азотсодержащими группами.

Нами проводилась электрополимеризация 2-аминотиазола при циклировании потенциала в диапазоне 0,2-1,8 В (Ag/AgCl) либо в гальваностатическом режиме [365]. Металлосодержащие нанокompозитные ПП формировали путем осаждения Rh(III) из азотнокислого водного раствора  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ , в предварительно полученную пленку 2-аминотиазола с одновременным восстановлением Rh(III) до металла при приложенном отрицательном потенциале. Образующиеся атомы металла, вероятно, стабилизируются взаимодействием с донорными атомами азота в объеме и на поверхности полимерной матрицы [361].

Электровосстановление родия проводили в течение 180, 300 или 420 сек., после чего цепь ячейки размыкали. С помощью кварцевых электрохимических микровесов было показано, что количество осаждённого родия зависит не только от времени выдерживания электрода, модифицированного 2-аминотиазолом, в растворе соли родия при потенциале -0,4 В, но и от времени последующего выдерживания при разомкнутой цепи, что указывает на восстановление соли родия полимером.

Образование металлосодержащих покрытий подтверждается также сравнением циклических вольтамперограмм (ЦВА) исходных пленок и пленок после электроосаждения (рис. 39). В области отрицательных потенциалов в случае металлосодержащих пленок фиксируются изменения, соответствующие характерному для платиновых металлов электровосстановлению водо-

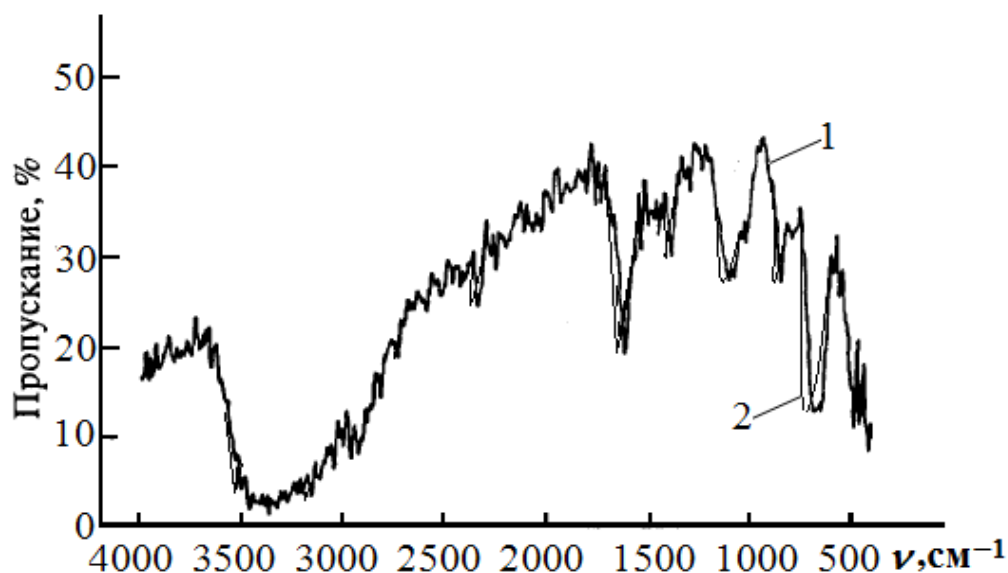
рода.



**Рис. 39. ЦВА пленок ПАТА (1) и ПАТА/Rh на стеклоуглеродном электроде в 1 М  $\text{HNO}_3$  при  $V=30 \text{ мВ с}^{-1}$ . Пленки ПАТА/Rh получены методом окунания готовой ПАТА, при -0,4 В, сек: 2 – 180, 3 – 300, 4 – 420.**

Как видно из рис. 39, чем больше время выдержки пленке при -0,4 В в процессе электроосаждения, тем выше токи выделения водорода (при  $E < -0,20 \text{ В}$ ), т.е. тем выше содержание родия в пленке. В случае исходной пленки 2-аминотиазола выделения водорода при этих потенциалах не наблюдается.

В ИК спектрах металлосодержащих пленок 2-аминотиазола (рис. 40) обнаружены широкая полоса валентных ( $3170\text{--}3530 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1630\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний сопряженных амино- и иминогрупп, а также полоса средней интенсивности ( $1260\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие валентным колебаниям тиазольного кольца. Следует отметить, что при наличии родия в пленке все характерные полосы поглощения сдвигаются в более высокие частоты на  $10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, из-за взаимодействия металла с активными центрами полимера.

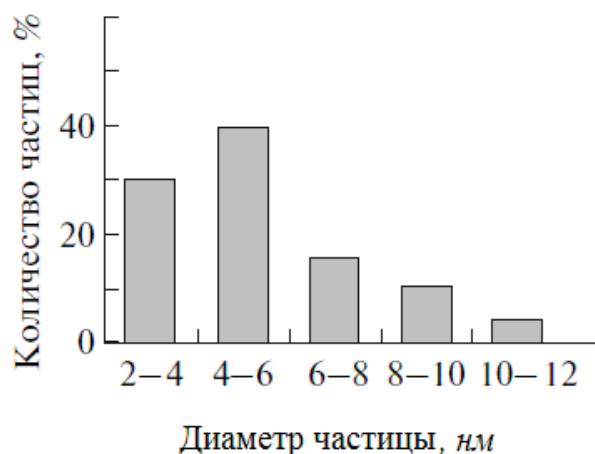
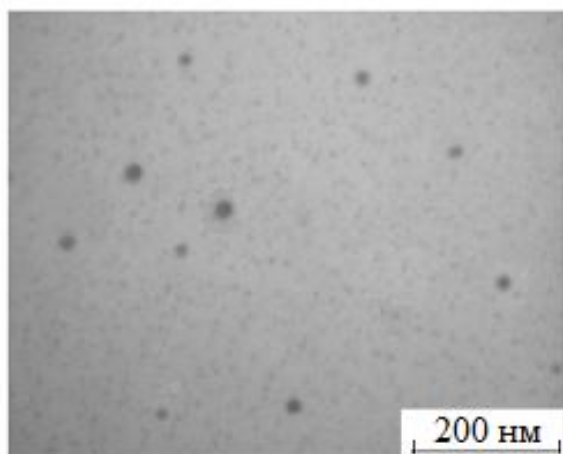


**Рис. 40. ИК спектры чистого ПАТА (1) и металлсодержащих ПАТА (2) в таблетке с KBr.**

Распределение частиц родия, осажденных в пленку полимера, по размерам было оценено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 41). Согласно рис. 41, частицы родия равномерно распределяются в полимерной матрице. Размеры наночастиц находятся в пределах 2-12 нм.

По данным термогравиметрического анализа, полученные металлсодержащие полимерные пленки обладают высокой термической стабильностью – температура начала разложения 265 °С.

Таким образом, нами синтезированы металлсодержащие полимерные пленки на основе полиаминотиазола с равномерным и узкодисперсным распределением наночастиц металлического родия.



***Рис. 41. ПЭМ микрофотография металлосодержащий ПАТА и диаграмма распределения частиц родия.***

#### **4.9. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИАМИНОТИАЗОЛА**

Потенциальные возможности практического применения пленок электроактивных полимеров в источниках тока, катализе, медицине, сенсорах и других областях продолжает поддерживать значительный интерес исследователей к этой области [221, 224, 302]. Материалом, применяемых в качестве модификаторов электродной поверхности может служить полиаминотиазол (ПАТА). Об использовании в этой области аминопроизводных тиазола к настоящему времени известно мало [323, 324, 327]. Структура полимера позволяет использовать ПАТА как проводящую матрицу для включения частиц металлов из растворов и формированию на этой основе композитные материалы.

Для создания металл-полимерного композита на основе золота и ПАТА на золотом электроде предварительно синтезировали ПАТА по методу, описанном в [327]. Затем полимерную пленку с подложкой погружали в раствор HCl различной концентрации (0,2; 0,6; 1М) и выдерживали при высоком анодном потенциале (1,0 В) в течении различного времени (0-300 сек.). Полученные при этом хлоридные комплексы золота, по-видимому, диффундировали в пленку ПАТА и частично в прилегающий раствор. После снятия циклических вольтамперограмм в направлении катодных потенциалов в 1М HCl при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (рис. 42), обнаружен новый катодный пик при  $E \approx 0,64$  В, ( $\tau=50$  сек), соответствующий восстановлению хлоридного комплекса золота [366].

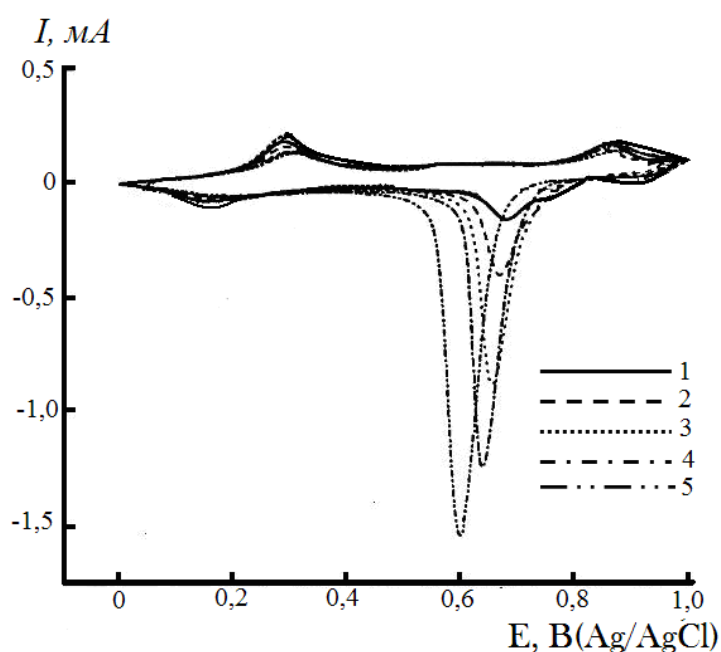
При увеличении времени выдержки электрода с пленкой при потенциале 1,0 В интенсивность пика возрастает и смещается в более отрицательную область. Причиной этому, по всей вероятности, является необратимость электродного процесса приводящая к росту перенапряжения (и, соответственно, к смещению потенциала пика) с ростом силы тока, связанным с участием все

больших количеств вещества в электродном процессе, которые и отметили авторы работы [361]).

В этом случае, нельзя исключить, что образующиеся аддукты окисления (хлоридные комплексы золота) преимущественно локализуются на электродной (металлической) поверхности.

В этих условиях на формирующемся слое аддуктов окисления может возникнуть скачок потенциала, т.е. происходит своеобразная пассивация процесса окисления.

Из полученных данных можно заключить, что при потенциале максимальной скорости восстановления получаемых хлоридных комплексов  $E=0,6$  В ( $\tau = 300$  сек.) полиаминотиазол находится в проводящей (эмеральдиновой) форме. Следовательно, можно заключить, что восстановления протекает не столько на золотом электроде, сколько на поверхности ПАТА, имеющую развитую поверхность. Данный процесс изучался ранее в [366] и было показано, что получающиеся хлоридные комплексы золота сначала сорбируются в пленке полианилина (за счет электростатического взаимодействия аниона тетрахлораурата (III) с положительно заряженной сеткой эмеральдинового ПАТА), а затем восстанавливаются до металла в ходе катодного процесса.



**Рис. 42. ЦВА пленки ПАТА на золотом электроде в 1М HCl при потенциале**

**1В, сек.: 1 – 2; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 300.**

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Электрохимическую полимеризацию проводили с помощью потенциостатов марки “П5827М” импульсного потенциостата “ПИ-50.1”, импульсного гальваностата “ТЭС-23” и “В544” в электролизерах двух типов: с диафрагмой и без диафрагмы. В качестве диафрагмы использовали катионообменную диафрагму марки “МК-ИСК” и “МФ-ЧСК”. В качестве анода и катода использовали материалы с различной поверхностью. Электросинтезы полихелатов проводили в бидистиллированной воде и в абсолютных органических растворителях. Используемые электролиты LiCl, четвертичные аммониевые соли предварительно перекристаллизовывали из безводного этилового спирта и сушили при 80-90 °С, использовали NaCl и KCl марки “х.ч.”.

Препаративные электросинтезы проводили в электролизёрах различных конструкций, изготовленных из стекла или тефлона без и с диафрагмой, было предусмотрено подключение как двух-, так и по трехэлектродной схеме.

Опыты проводили с дегазацией и без дегазации. Дегазацию растворов проводили азотом или аргоном “высший сорт”, который с целью дополнительной очистки кислорода пропускали через раствор пирогаллола и концентрированную серную кислоту.

Расстояние между электродами выбрали таким образом, чтобы предотвратить их соприкосновение при технологических операциях и свести к минимуму сопротивление. В литературе нет обоснованных критериев для выбора оптимального расстояния между электродами.

Однако напряженность электрического поля, зависящая от расстояния между электродами, может влиять как на формирование ПП, так и на кинетику полимеризации. Соотношение площадей рабочего электрода и противоэлектрода оказывает влияние на равномерность ПП по толщине. Оно зависит от состава системы и определяется экспериментально.

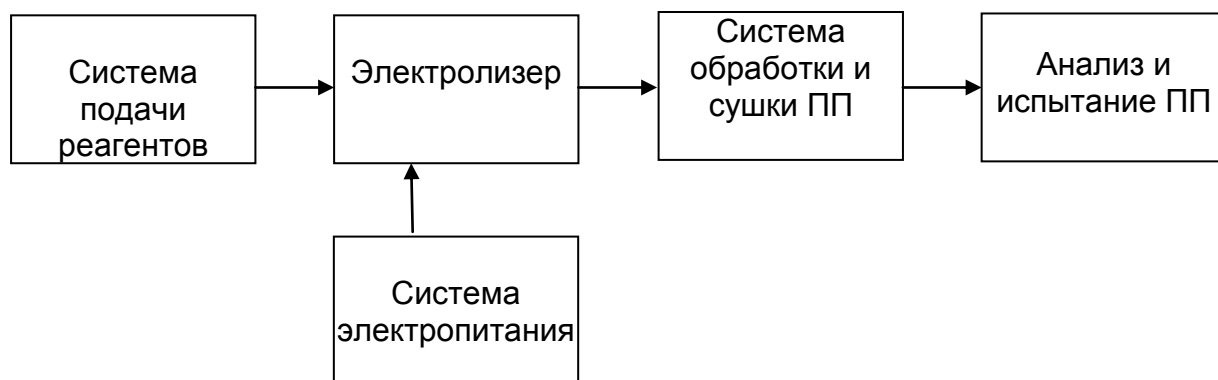
Для проведения ЭХИП при различных температурах применяли ячейки с



рубашкой.

В качестве электродов сравнения применяли каломельный, хлорсеребряный и другие электроды.

Общая схема для получения и испытания, электрохимических ПП включает систему подачи реагентов, источник питания, электролизер, система обработки и анализа, полученных ПП, которая представлена на рис. 43.



**Рис. 43. Общая схема получения ПП.**

После получения ПП для удаления следов растворителя, мономера и электролита из полученной смеси, последний тщательно промывают в соответствующих растворителях и подвергаются ступенчатой сушки. Метод сушки зависит от природы полимера и содержания в нем растворителя.

При обработке и сушке протекают различные физические и химические процессы, которые определяют качество покрытий.

**ИК спектры** синтезированных полимеров и полихелатов снимали на спектрометрах “UR-10”, “UR-20”, “Specord UV-VIS”, “Specord 80”, в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  с применением свободных пленок или мелкодисперсных порошков, запрессованных в таблетки с KBr или в вазелиновом масле.

**Спектры поглощения** регистрировали на спектрофотометре “Perkin Elmer LAMBDA 35 UV/Vis”.

**Исследование пленок** методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены на микроскопе “LIBRA 200 FE” (Carl Zeiss, Германия), а также на “Leo 906 E” (Германия). Образцы для ПЭМ – исследований были приготовлены путем переноса фрагментов пленок на медную сетку.

Исследование пленок методом сканирующей электронной микроскопии проводились на сканирующем электронном микроскопе “Zeiss SUPRA 40 VP” (Carl Zeiss, Германия). Для исследования элементного состава пленок ПАТА И ПАТА/Rh, Au на сканирующем электронном микроскопе был проведен рентгеновский микроанализ с помощью энергодисперсионного спектрометра “Oxford Instruments X-act”. Для микроскопических исследований пленки синтезировались напылением на поверхностях полированных кварцевых и платиновых электродов, используемых в микрогравиметрии.

**Содержание металла** в пленках и в композитах определяли методом элементного и атомно-абсорбционного анализов на спектрометре “Perkin Elmer Analyst E”.

**Динамический термогравиметрический анализ (ТГА)** проводили на воздухе на дериватографе “МОМ” (Венгрия) системы “Паулик-Паулик-Эрдей”. Навеска образцов составляла 20-80 мг, скорость повышения температуры 3-10 °C/мин. Путем соответствующих подсчетов термограмм строили кривые зависимости потери массы полихелатов и полимеров от температуры.

**Поляризационные исследования** с участием имидазола, бензимидазола, винилимидазола, винил-, этинил- тетразола и триаллилцианурата проводили с помощью потенциостата марки “П-5827М” и импульсного потенциостата “ПИ-50-І” с программатором ПР-8, скорость развертки потенциала – 10-40 мВс<sup>-1</sup> аналогичной описанной в работе [368, 369] в бездиафрагменной электрохимической ячейке объемом в 20-50 мл, имеющую рубашку охлаждения. В качестве рабочего электрода использовали пластину, изготовленную из исследуемого металла площадью 1 см<sup>2</sup>, а в качестве вспомогательного электрода – платину.

Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод или платиновая проволока, погруженная в раствор фонового электролита (в 0,1М растворах Et<sub>4</sub>NCl в CH<sub>3</sub>CN – 0,09 В, ДМФА – 0,06 В, EtOH – 0,35 В относительно Ag/AgCl, водный насыщенный KCl). Значение потенциалов представлены относительно Ag/AgCl, водный насыщенный KCl.

Для измерений использовали стандартные трехэлектродные электрохимические ячейки, гальваностат потенциостат “AUTOLAB 30” (Ecochemie Ни-

дерланды).

**$T_{пл}$  и  $T_{разм}$**  мономеров и полимеров определяли на микронагревателе “Boetius” с наблюдательным устройством РНМК-0,5.

**Теплостойкость по Вика** определяли на приборе FWV (Лейпциг) при нагрузке 5 кг и сечении иглы IMM. Скорость нагрева 50 °С/ч.

**Твердость по Бринеллю** определяли на приборе типа “ХП-50/250” при нагрузке 31,25 кг.

**Определение прочности на статический изгиб и удельную ударную вязкость** проводили на приборе Динстат-дис Лейпциг.

**Определение модуля упругости** проводили на пластомере Вильямса под весом груза 5 кг на образцах цилиндрических форм с диаметром 10 мм.

**Измерение вязкости** разбавленных растворов синтезированных полимеров проводили в капиллярном вискозиметре Убелода при 20 °С. В качестве растворителя использовали ДМФА.

**Предел прочности при сдвиге** клеевых соединений определяли на разрывных машинах “УММ-5” и “Р-5” с дополнительно оборудованной термокамерой, позволяющей проводить измерения при температурах 20-250 °С.

**Тонкослойная хроматография** проводили на пластинках “Silufol UV-254”, проявление парами йода.

**Для определения горючести** отвержденных композиций готовили образцы цилиндрической формы длиной 15 см и диаметром 5 мм.

**Спектры ЭПР** радикалов регистрировали на спектрометре “Varian E-9” с высокой чувствительностью.

**Диэлектрические характеристики** полимеров и полимерных покрытий исследовали на термостатируемой ячейке ЯД-4 (диаметр электродов 10мм) при помощи универсального моста Е7-4 при частоте переменного тока 1000 Гц.

**Удельную электропроводность** запрессованных под давлением 14-15 МПа образцов полихелатов определяли на омметре “Ш-34” с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки.

**Толщину покрытий** определяли микрометрическим и магнитным мето-

дами [370, с. 106], на микрометре “МК-0,25”, толщиномерах ТЛКМ, ИЧ-10МН и на приборе “ИТП-1”, а также расчетными методами.

**Адгезионную прочность** определяли методом решетчатых надрезов [370, с. 123], параллельных надрезов, причем линии надрезов вначале наносятся редко, а затем расстояние между ними сокращается. Адгезия оценивалась расстоянием между двумя линиями, при котором, покрытие начинает отслаиваться.

**Ударную прочность** покрытий определяли на приборе “У-1А”, по [370 с. 133].

**Водостойкость, солестойкость** (5%-ый раствор хлорида натрия) и стойкость к действию органических растворителей (ацетон, ДМФА, бензол, гексан и т.д.) характеризовали продолжительностью выдержки, до появления дефектов на покрытии при погружении испытуемых образцов на 2/3 в воду, раствор соли или в органический растворитель [370, с. 161].

**Прочность покрытий к абразивному износу** определяли по массе или времени воздействия абразива, вызывающего разрушение полимерного покрытия. В качестве абразива применялся кварцевый песок или электрокорунд по [370, с.135].

**Пористость покрытий** оценивали химическим и электрохимическим методами [370, с.149]. Сущность этих методов заключается в погружении металла с покрытием в раствор солей меди, висмута и красной кровяной соли.

**Содержание геля и золь фракций** трехмерных покрытий определяли в аппарате Сокслета соответственно методике, описанной в [370, с. 60].

**Химическую устойчивость** покрытий определяли в 15-25 %-ных растворах кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) и щелочи до появления дефектов на покрытии – согласно соответствующей методике, описанным в [370, с. 172].

**Устойчивость покрытий к УФ-излучению** определяли на воздухе облучением полным светом УФ-лампы (прибора ОПУ-73). Источник излучения устанавливали на высоте 0,36 м от поверхности покрытий.

## **2. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА**

## ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Адсорбция акриламида, триакрилоилгексагидро-симм-триазина и С-винилтетразола в области низких и высоких анодных потенциалов была исследована с помощью метода быстрых потенциодинамических импульсов, который ранее применялся для исследования адсорбции различных органических веществ в области как низких [371, 372], так и высоких анодных потенциалов [373-375].

Для адсорбционных измерений большое значение имеет чистота исходных реактивов, поэтому все растворы готовили из реактивов высокой чистоты, дважды перегнанных или дважды перекристаллизованных в бидистиллированной воде. По необходимости исходные фоновые растворы подвергали дополнительной электрохимической и адсорбционной доочистке. Чистоту растворов фона контролировали в каждом опыте по снижению адсорбции водорода, после выдержки электрода при  $E=0,4$  В. Раствор считали чистым, если за самое большое время эксперимента снижение  $\Theta'_H$  не превышало 5 % от исходной величины.

Для исследования адсорбции 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-этинилтетразола использовалась обычная трехэлектродная электрохимическая ячейка.

Исследования проводили на гладком платиновом электроде, который представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 0,1-0,2 мм, впаянной в стекло.

Перед измерениями поверхность электрода подвергалась механической полировке микронной наждачной бумагой и вместе со всей ячейкой промывалась смесью концентрированной серной кислоты с перекисью водорода, а затем многократно бидистиллированной водой. После этого в чистом растворе фона, который готовили на бидистиллированной воде из серной кислоты марки "ос.ч.", электрод подвергали импульсной катодно-анодной активации в течение 30 мин. в диапазоне потенциалов 1,2-0,0 В. Такая обработка позволяла получать хорошо воспроизводимую поверхность.

Исследования адсорбции винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-

этинилтетразола в широкой области потенциалов от 0-3,0 В в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проводили на импульсном осциллографическом потенциостате "ПО-5122" (модель 04) специально приспособленном для исследований в области высоких анодных потенциалов, путем наложения сложного потенциодинамического импульса, обычно состоящего из трех частей: подготовительной, адсорбционной и измерительной.

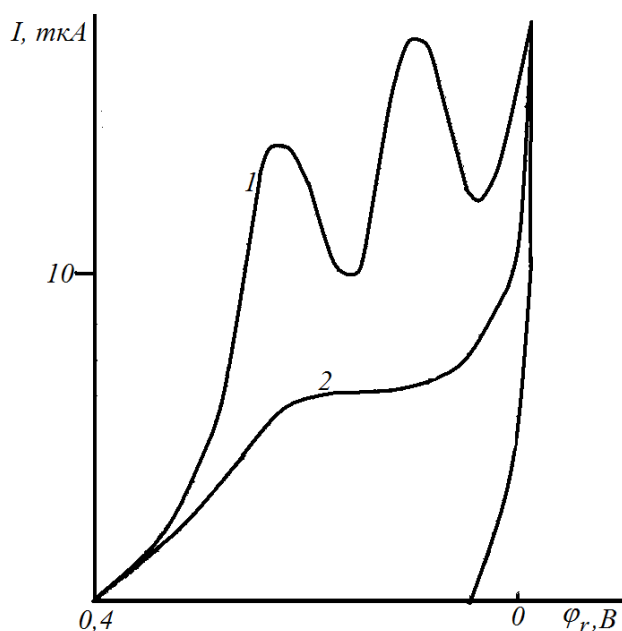
Подготовительная часть импульса состояла из двух ступеней. Сначала электрод выдерживали в течение 20 сек. при потенциале 1,6 В для очистки поверхности электрода от окисляющихся органических примесей. При этом потенциале происходит окисление хемосорбированных на поверхности платины углеродсодержащих частиц и адсорбция на поверхности платины кислорода. Затем потенциал электрода скачкообразно меняли до  $E_r=0-0,01$  В и выдерживали при этом значении в течение 10 сек. При этом с поверхности удаляются гидрирующиеся органические микропримеси, не удалившиеся в окислительной части импульса: анионы, адсорбированный кислород, а также органические вещества. Поверхность электрода при этом покрывается монослоем водорода.

После подготовительной части импульса потенциал скачкообразно изменяли до изучаемого значения  $E_r^{adc}$ . Адсорбированный водород при этом моментально подвергается ионизации и на поверхности электрода происходят процессы адсорбции, соответствующие исследуемому значению потенциала. В тех случаях, когда при хемосорбции органическое вещество могло вступить в реакцию с адсорбированным водородом, восстановительная часть импульса пропускалась или вводилась ступень 1-2 сек. выдержки при потенциале 0,4 В для удаления с поверхности электрода хемосорбированного водорода. После этого через заранее заданное время адсорбции  $\tau_{adc}$  на электрод накладывали быстрый катодный или анодный пилообразный импульс.

Скорость наложения измерительного импульса для исследований в области высоких анодных потенциалов, подбирали исходя не только из обычных требований, предъявляемых к измерительному импульсу, но также учитывали скорость импульса таким образом, чтобы за время импульса весь кислород,

адсорбированный на поверхности электрода в области высоких анодных потенциалов, успел восстановиться. Этим условиям отвечала скорость  $10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , использовавшаяся нами во всех опытах. Эта скорость была достаточной для того, чтобы на катодной кривой происходило разделение двух форм адсорбированного кислорода так, чтобы можно было бы судить о влиянии исследованных органических веществ на первую и вторую формы адсорбированного кислорода.

Влияние адсорбции нейтральных органических соединений на адсорбцию водорода (рис. 44) и кислорода на гладком платиновом электроде было использовано для количественного определения заполнения поверхности электрода адсорбированными органическими веществами.



**Рис. 44. Потенциодинамическая  $I-E_r$  - кривая и схема расчета адсорбции органического вещества на гладком платиновом электроде по уменьшению адсорбции водорода: 1 – в растворе фона ( $0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ ); 2 – в присутствии органического вещества.**

Заполнение поверхности определяли по снижению адсорбции водорода в области потенциалов  $E_r = 0,4 \div 0,0 \text{ В}$  по формуле:

$$\Theta'_R = \frac{Q_H^\Phi - Q_H^R}{Q_H^\Phi}$$

где  $Q_H^\Phi$  – количество электричества, израсходованное на адсорбцию водорода в растворе фона,  $Q_H^R$  – количество электричества, израсходованное на адсорбцию водорода в растворе органического вещества. Для определения количества электричества, израсходованного на адсорбцию водорода, интегрировали площадь под J-E кривой с помощью планиметра ПП-I. Заполнение поверхности электрода мономерами в области высоких анодных потенциалов определяли по уменьшению только второй формы адсорбированного кислорода по формуле

$$\Theta_R^{II} = \frac{II Q_O^\Phi - II Q_O^R}{II Q_O^\Phi}$$

где  $II Q_O^\Phi$  – количество электричества, израсходованного на восстановление кислорода второй формы в фоне,  $II Q_O^R$  – количество электричества, израсходованное на восстановление кислорода второй формы в присутствии органического вещества.

В тех случаях, когда адсорбция какого-либо вещества не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода, а влияет на количество второй формы адсорбированного кислорода, который имеет место в случае адсорбции 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-этинилтетразола, то правильнее рассчитать адсорбцию только по снижению второй формы адсорбированного кислорода. Данные по снижению второй формы адсорбированного кислорода дают информацию об адсорбции данного вещества на окисном слое, то есть на первой форме адсорбированного кислорода.

Большое значение для получения правильных значений заполнений в области высоких анодных потенциалов, как показано в работе [374], имеет сведение об адсорбции кислорода электродом. Адсорбированный кислород восстанавливается в области потенциалов восстановления второй формы кислорода. Влияние органического вещества на адсорбцию кислорода непропорционально заполнению поверхности органическим веществом. Поэтому



электроды подвергались высокотемпературной обработке в пламени стеклосдувной горелки для того, чтобы свести к минимуму адсорбцию кислорода. Перед каждым опытом отсутствие адсорбции электродом кислорода проверялось по соотношению первой ( $I_{Q_o}^{\Phi}$ ) и второй ( $I_{Q_o}^{\Phi}$ ) форм кислорода при  $2,2B$ , которое должно составлять  $\frac{I_{Q_o}^{\Phi}}{I_{Q_o}^{\Phi}} \approx 2$ .

### 3. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Поляризационные кривые снимались на осциллографическом потенциостате "ПО-5122" (модель 04) и потенциостате "П-5827М", на импульсном потенциостате "ПИ-50.1" с программатором ПР-8 по точкам, путем измерения максимального нестационарного тока после активации электрода и перескока потенциала к заданному значению при  $\tau \longrightarrow 0$ , записи изменения тока во времени (т.е. —  $J-\tau$  кривой) и измерения стационарного значения тока при заданном потенциале или путем наложения линейного возрастающего потенциала со скоростью развертки  $0,0125 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , обеспечивающей получение стационарных поляризационных кривых. Снятие каждой точки или каждой кривой начинали с предварительной очистки поверхности электрода катодно-анодной активации сначала 40 сек. при катодном значении потенциала  $E_1$  для очистки поверхности от анионов и гидрируемых примесей, а затем 40 сек. при анодном значении потенциалов  $E_2$  для очистки поверхности электрода от окисляющихся примесей. После этого потенциал электрода скачком изменялся до заданного значения  $E_{изм}$ , при котором записывалась  $J-\tau$  кривая, или до значения  $E_{нач}$ , от которого записывалась  $J-\tau$  кривая. При начальном значении потенциала  $E_{нач}$  электрод выдерживали 2 мин для того, чтобы стабилизировать поверхность и получить хорошо воспроизводимые данные.

Исследование кинетики электродных процессов на платиновом, золотом, чистом стеклогуглеродом, железном, медном электродах проводили следующим образом: сначала рабочую поверхность электрода полировали микронной наждачной бумагой, обезжиривали в концентрированной щелочи и мно-

гократно промывали бидистиллированной водой. Электроды были впаяны в стекло, а стеклоуглерод был впрессован в тефлон.

В качестве электродов сравнения использовали хлор-серебрянный, а также ртутно-сульфатный и водородный электроды. Через  $E$  обозначены потенциалы относительно нормального водородного электрода, а через  $E_r$  относительно водородного электрода в том же растворе. Все величины токов на стали и стеклоуглероде отнесены на видимую поверхность.

#### **4. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ**

ТромбореЗИстентность полученных полимерных покрытий определяли в опытах *in vitro* по адгезии (сорбции) тромбоцитов поверхности материалов по принятым методикам [369, 372] на приборе “Picoscale”, который в настоящее время применяется в клиниках для определения количества тромбоцитов в плазме крови.

Адгезию тромбоцитов определяли статически на приборе “Picoscale” следующим образом: в стандартные стаканы объемом 50 мл помещали по 3,5-4,0 мл плазмы крови и определяли исходное количество тромбоцитов. Затем отдельно погружали туда изготовленные пластинки без покрытий (контроль), пластинки с известным (этанол) и с новым покрытиями и выдерживали в плазме крови при медленном равномерном перемешивании и при температуре 30 °С в течение 1 ч. После извлечения пластинок определяли остаточное количество тромбоцитов. Опыты пятикратно повторяли и использовали усредненные результаты, которые представлены в соответствующих актах испытаний.

Дальнейшее увеличение времени не приводило к заметным изменениям остаточного количества тромбоцитов, поэтому выбрано оптимальное время – 1 ч.

Для опытов использовали плазму крови, полученную путем центрифугирования свежеприготовленной цитратной крови в течение 10 мин при 1000 об/мин с декантацией полученной плазмы.

Испытуемые пластинки перед опытами выдерживали в течении 10 мин в бидистиллированной воде и 5 мин в стерильном физиологическом растворе.

## 5. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ, АЛЛИЛОВЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ И ИХ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Все использованные исходные соединения, непосредственно перед употреблением очищали перекристаллизацией или перегонкой в вакууме. Акриламид получили гидролизом акрилонитрила в присутствии серной кислоты и очищали перекристаллизацией из этанола (т. пл. 83,5-84,5 °С). По лит. данным т.пл. 84,55 °С [376]. Акриловую кислоту перегоняли при пониженном давлении в атмосфере CO<sub>2</sub> в присутствии ингибитора полимеризации п-метоксифенола [377]. Применяли хлорид цинка марки “х.ч.”. Гидрохинон очищали возгонкой. Формальдегид использовали в виде 30 или 40 %-ного водного раствора. Персульфаты калия, натрия или аммония перекристаллизовывали из воды.

**Триакрилоилгексагидро-симм-триазин (ТГГТ)** синтезировали по видоизмененной методике на основе акрилонитрила и параформа ( $n \approx 10$ ) по [378]. Полученный ТГГТ очищали перекристаллизацией из бензола или этилацетата.

**Триаллилцианурат** синтезировали по методике [379], к суспензии, полученной из 100 мл аллилового спирта и 12 г (0,3 моля) порошкообразного едкого натрия при температуре 25-30 °С прибавляли 18,5 г (0,1 моля) цианурхлорида, перемешивали 2-3 ч., отфильтровали от хлористого натрия, а фильтрат упаривали. Остаток подвергали вакуум-перегонке, отбирали фракцию 140°С/0,5 мм. рт.ст. Получили вязкую жидкость с  $d_4^{30} = 1,113$ ;  $n_D^{25} = 1,5049$ .

**Винил- и этинитетразолы** синтезировали и перекристаллизовывали из обсалютного этанола согласно [290, 380].

**Аминотиазол** Представляющий собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 91-92 °С, синтезировали и очищали по известной методи-

ке, описанной в [381].

**Соли диазония** получали согласно методике, описанной в работе [382].

**1-Винил-1,2,4-триазол.** Смесь 6,9 г (0,1 моля) 1,2,4-триазола, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ в 50 мл диоксана нагревали до 80 °С в течение 0,5 ч. Затем добавили 39,6 г (0,4 моля) дихлорэтана. Нагрев продолжали при интенсивном перемешивании в течение 5 ч. После чего добавляли еще 11,2 г (0,2 моля) едкого калия и продолжали перемешивание еще 2 ч. Затем смесь охлаждали до 20 °С, отфильтровывали и после удаления диоксана остаток разгоняли в вакууме. Получили 6,5 г (68 %) 1-винил-1,2,4-триазола с т.кип. 58-60/10 мм,  $n_D^{20} = 1,5100$  [172]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1512 (кольцо), 1640 (C=C), ЯМР  $^1\text{H}$  спектр  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , (б, м.д.): 8,38 с (1H, 5-H), 7,93 с (1H, 3-H) 7,12 дд (1H, N=C-H,  $J=15,8$  и  $9,0$  Гц), 5,78 д, (1H=CH,  $J=15,8$  и  $1,6$  Гц), 5,00 д (1H,=CH,  $J=9,0$  и  $1,6$  Гц).

**N-винилимидазол.** Смесь 6,8 г (0,1 моля) имидазола, 156,8 г (1,6 моля) дихлорэтана, 8,0 г (0,2 моля) едкого натра, 6,0 г ТЭБАХ при 70-80°С перемешивали в течение 1 ч. Затем в течение 2 ч по каплям добавляли 40,0 г (1 моля) едкого натра в 50 мл воды и продолжали перемешивание в течение 5 ч. К смеси добавили 60 мл воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили хлоридом кальция и после удаления растворителя остаток разогнали в вакууме. Получили 4,7 г (50%), N-винилимидазола, т. кип. 71°С /3 мм. *рт.ст.*,  $n_D^{20} 1,5300$  [125].

## 6. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ

**6.1. Электролизу подвергали 50 мл водных растворов, содержащих 5 моль/л акриламида, 0,3 моль/л ТГГТ и 0,05 масс. % ПК.** Электрополимеризацию проводили в течении 1-6 мин при температуре 22-25 °С, плотность тока 5-60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . В качестве анода использовали чисто железные или стальные пластинки, площадью 0,5-3  $\text{cm}^2$ , а в качестве катода платиновые или стеклеуглеродные пластинки такого же размера. Анод перед употреблением зашкурива-

ли, обезжиривали эфиром или ацетоном, протравливали последовательно в течении 1-6 мин в концентрированной соляной и ледяной Уксусной кислотах и тщательно промывали дистиллированной водой.

Электродный пакет с обработанным анодным анодом погружали в ячейку с исходным раствором и включали постоянный электрохимический ток. На аноде сразу образуется полимерное покрытие. Через определенное время ток выключали, электродный пакет вынимали из ячейки, снимали анод с образовавшимся покрытием и тщательно промывали водой, после чего подвергали ступенчатой сушке.

**6.2. В стеклянной электролитической ячейке** проводили электролиз 50 мл водного раствора, содержащего 3 моль/л акриламида, 0,3 моль/л ТГГТ, 4 моль/л формальдегида (6 г или 15 мл 40 %-ный водный раствор) и 0,05 масс. % ПК.

Электролиз проводили при плотности тока  $j=5-60 \text{ мА/см}^2$  в течении 1-5 мин. В качестве анода использовали стальные и чисто железные пластинки площадью 0,5-3 см<sup>2</sup>, а в качестве катода – стеклоглеродные или платиновые пластинки.

Стальные и чисто железные пластины обрабатывали аналогично примеру 1. После окончания электрополимеризации снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали водой и сушили сначала при комнатной температуре в течении 0,5-2 ч., затем, при необходимости, в сушильном шкафу при 50-70 °С до постоянной массы или УФ- облучением.

**6.3. В электролитической ячейке** проводили электролиз 50 %-ного водного раствора, содержащего 2,5 моль/л акриламида, 2,5 моль/л акриловой кислоты, 1,5 моль/л формальдегида и 0,02 моль/л хлорида цинка. Электролиз проводили при комнатной температуре, при плотности тока 30-60 мА/см<sup>2</sup> в течение 5-7 мин. В качестве катода использовали чисто железную пластину, а в качестве анода – стеклоглеродную или платиновую пластины. После электролиза снимали электродный пакет, отделяли катод, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при температуре 50-70 °С до постоянной массы или подвергали УФ-облучению. Получили равномерные, имеющие глянцевую повер-

хность покрытия, которые далее использовались в различных опытах.

**6.4. В стеклянной электрохимической ячейке** емкостью 50 мл проводили электроосаждение 7%-ного водно-щелочного раствора сополимера винилацетата с кротоновой кислотой на чисто железном электроде различной формы, при плотности тока  $10-14 \text{ мА/см}^2$ . Время электроосаждения 0,5-6 мин. После прекращения подачи тока, снимали электрод с образовавшимися покрытиями, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы (физико-механические показатели приведены в табл. 5).

**6.5. В электрохимической ячейке проводили** электролиз 50 мл водно-этанольного раствора, содержащего 1,5-2 моль/л винилацетата, 1-1,5 моль/л кротоновой кислоты и 0,01-0,02 моль фенилдиазония (ФД), на стальном и чисто железном катоде. В качестве анода использовали стеклоуглеродные и платиновые электроды. Электрополимеризацию проводили при плотности катодного тока  $15-20 \text{ мА/см}^2$  в течении 1-12 мин, при комнатной температуре. Сушили до постоянной массы и сравнивали свойства полимерного покрытия со свойствами полимера того же состава, полученного при электроосаждении готового сополимера. Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий приведены в табл. 6.

**6.6. В стеклянной электролитической ячейке** емкостью 50 мл проводили электролиз водных и водно-этанольных растворов содержащего 1,5 моль/л 1-винил-1,2,4-триазола или 1,5 моль/л 1-винилимидазола, 0,3 моль/л ТГГТ и 0,06 масс. % персульфата калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) в гальваностатическом режиме при плотностях тока  $1-10 \text{ мА/см}^2$ , при комнатной температуре. В качестве анода использовали чисто железную или стальную пластины площадью 1-2  $\text{см}^2$ , а в качестве катода – платиновую или стеклоуглеродную пластины с той же площадью. После окончания электрополимеризации снимали электродный пакет, отделяли катод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**6.7. Электросополимеризацию 1-винил-1,2,4-триазола и акриламида** проводили в стеклянном электролизере емкостью 50 мл, содержащего 1 моль/л ВТр, 3 моль/л АА, 2 моль/л формальдегида и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, в водно-этанольных растворах на чисто железных, медных и стеклоуглеродных элект-

тродах площадью  $1-3 \text{ см}^2$  при плотностях тока  $1-20 \text{ мА/см}^2$ . Время электролиза  $0,5-6 \text{ мин}$ . После выключения тока снимали электрод с образовавшимся покрытием, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. Толщина полученных таким образом ПП находится в пределах  $5-50 \text{ мкм}$ . Для дополнительной сшивки полимера, последний подвергали УФ облучению. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  для этих полимеров –  $1,8$  до  $-2,6$ .

**6.8. Общая методика получения полимерного покрытия.** Электролиз водно-этанольного раствора ВТ, ВК и ВП проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью  $50 \text{ мл}$  при  $20-23 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве анода использовали пластину из чистого железа или из стали площадью  $0,2-1,0 \text{ см}^2$ , а в качестве катода – стеклоуглеродные или платиновые пластины. Чисто железные и стальные пластинки перед употреблением зашкуривали, обезжиривали ацетоном или эфиром и тщательно промывали дистиллированной водой. После окончания электролиза снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**6.9. Полимерные покрытия на основе триаллилцианурата (ТАЦ) акриловой кислоты, винилицетата и винилимидазола** получали в стеклянных электрохимических ячейках без диафрагмы в гальваностатическом ( $j = 1-25 \text{ мА/см}^2$ ) и потенциостатических режимах электролиза водно-органических растворов, содержащих вышеуказанные мономеры  $0,5-2,0 \text{ моль/л}$  при различных комбинациях и  $0,1 \text{ моль/л}$   $\text{ZnCl}_2$ . Электросополимеризацию проводили при комнатной температуре на чисто железных электродах площадью  $0,5-2 \text{ см}^2$ . Железные пластинки перед употреблением зашкуривали, обезжировали эфиром или ацетоном, протравили последовательно в течение  $5 \text{ мин}$  в концентрированной соляной и ледяной уксусной кислотах и тщательно промывали дистиллированной водой. Электродный пакет с обработанным электродом погружали в ячейку с исходным раствором и включали постоянный электрический ток. Через определенное время ток выключали, электродный пакет вынимали из ячейки, снимали катод с образовавшимся покрытием и промывали дистиллированной водой, после чего подвергали ступенчатой сушке. Комплекс ТАЦ- $\text{ZnCl}_2$  данного состава готовили перемешиванием быстро составленной смеси на магнитной мешалке при нагревании до  $30-40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Перемеши-

вание продолжались до полного растворения соли. Хлористый цинк высушивали в вакуумно-сушильном шкафу при 150-180 °C/ 1-2 мм рт.ст.

**6.10. Электросинтез полиаминотиазольных пленок проводили в трехэлектродной ячейке** путем электрополимеризации мономерного 2-аминотиазола при циклировании потенциала в различных пределах, с рабочим платиновым электродом в воде и ацетонитриле, проволоки ( $d=0,3$  см,  $l=1,4$ ) или стеклоуглеродным стержнем и с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Перед началом электросинтеза поверхность рабочего электрода очищали кратковременной поляризацией в концентрированной серной кислоте. Скорость развертки потенциала  $V=40$  мВс<sup>-1</sup>. Препаративный электросинтез осуществляли в гальваностатическом режиме на гладком платиновом ( $S=1$  см<sup>2</sup>) и стеклоуглеродном (СУ-12, СУ-25) электродах ( $S=2$  см<sup>2</sup>) при плотностях тока  $j=0,65-0,7$  мА/см<sup>2</sup> в течении 30-40 мин. Получили полиаминотиазол с устойчивым сигналом ЭПР (g-фактор 20100) с удельной проводимостью  $\sigma = 10^{-7} - 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>.

**6.11. Электрохимическую инициированную полимеризацию ЭТ** проводили в стеклянных электролизерах емкостью 20-50 мл в инертной атмосфере. В качестве катода использовали пластинки из платины, палладия и стеклоуглерода площадью 0,5-1 см<sup>2</sup>. Электрополимеризацию ЭТ проводили в ДМФА, ацетонитриле в присутствии электролита NaNO<sub>3</sub>. Полученные ПП до плотности тока  $j < 5-8$  мА/см<sup>2</sup> снимали, сушили до постоянной массы и исследовали. Полимер полиэтинилтетразол (ПЭТ) полученный в объеме электролита при сравнительно высоких плотностях тока  $j > 10$  мА/см<sup>2</sup>, отфильтровывали, промывали на фильтре 100 мл горячей воды, сушили в вакууме при 30-40 °C. При допировании ПЭТ иодом электрическая проводимость ( $\sigma$ ) полимера и пленки достигает  $\approx 10^2-10^4$  См·см<sup>-1</sup>. Пленки ПЭТ термически стабильны до 260-270 °C  $\overline{M}_n$  полимера в кислых ДМСО составляет  $8-9 \cdot 10^3$ .

## **7. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ (ПОЛИХЕЛАТОВ) И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ**



## 7.1. Электросинтез полихелатов на основе имидазола и бензимидазола

**7.1.1. Электросинтез поли-[бис(-имидазолато)железа(II)гидрат].** В электролитическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную капельной воронкой и магнитной мешалкой, помещали 50 мл водного раствора, содержащего 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Электролиз проводили при контролируемом потенциале  $E = -1,80$  В (х.с.э.), при начальной плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$ , температуре 20-25 °С и перемешивании раствора электролита. После пропускания 5,32 А·ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса. Получили 1,67 г (80,2 %) имидазольного полихелата железа (II). Полученный продукт нерастворим в воде и в органических растворителях. В ИК спектрах комплексных соединений полосы поглощения имидазольного кольца претерпевают сдвиг на  $10\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ :  $665 \longrightarrow 680$ ,  $1403 \longrightarrow 1420$ ,  $1500 \longrightarrow 1525$ ,  $1530 \longrightarrow 1550 \text{ см}^{-1}$ , отсутствует  $\nu_{\text{N-H}}$  при  $3230 \text{ см}^{-1}$ .

**7.1.2. Поли-[бис(-имидазолато)-кобальта(II)гидрат].** В электролитическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 50 мл водного раствора, содержащего 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Электросинтез проводили при плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$ , при температуре 20-25 °С, при перемешивании раствора электролита. После пропускания 0,54 А·ч электричества, опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса.

После сушки получали мелкодисперсный порошок фиолетового цвета. Выходы по азолу – 82,4 %, а по току – 94 %. Данные ИК спектроскопии, элементного и ТГА анализов приведены в табл. 7.

**7.1.3. Поли-[бис(-имидазолато)-никеля(II)дигидрат].** В электрохимическую ячейку помещали 70 мл водного раствора 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Процесс проводили при плотности

тока  $20 \text{ мА/см}^2$ , температуре 20-25 °С, при перемешивании раствора электролита. После пропускания 0,53 А·ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса. После сушки получали желтый мелкодисперсный порошок. Выход по азолу – 87 %, по току – 99,2 %. Данные элементного и ТГА анализов приведены в главе 5. ИК-спектр: имидазол в полихелате ( $670, 1420, 1510, 1540 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{св.вода}}$   $1630\text{-}1645 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{св.вода}}$   $3100\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ni-N}}$   $293 \text{ см}^{-1}$ .

**7.1.4. Поли-[бис(-имидазолато) марганца(II)].** Аналогично вышеприведенному с применением электродного пакета из марганца, при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$  водный раствор содержащий 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 1,12 г (0,005 моля)  $\text{Et}_4\text{NBr}$  подвергали электролизу.

После пропускания 0,54 А·ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 80-90 °С до постоянного веса. После сушки получали светло-коричневый мелкодисперсный порошок. Выход по имидазолу – 90,0 %, по току – 95,7 %. Некоторые данные ситнезированных соединений приведены в табл. 6.

**7.1.5. Поли-[бис(-имидазолато)-меди(II)].** Электролизу подвергали 50 мл водного раствора 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 1,12 г (0,005 моля)  $\text{EtNBr}$ , на электродах, изготовленных из меди с рабочей поверхностью  $5 \text{ см}^2$  при плотности анодного тока  $15 \text{ мА/см}^2$ . В ходе процесса наблюдается выпадение из раствора электролита полихелата серого цвета. Количество пропущенного электричества 0,05 А·ч. Выход по имидазолу – 79,0 %, по току – 96,8 %.

**7.1.6. Поли-[бис(-имидазолато)-цинка(II)].** Электролизу подвергали 50 мл водного раствора 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 1,18 г (0,003 моля)  $\text{NaCl}$ .

Электросинтез проводили при плотностях тока  $15 \text{ мА/см}^2$  при температуре и при перемешивании электролита. Количество пропущенного электричества 0,54 А·ч. После электролиза, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали растворителем на фильтре и сушили до постоянного веса. После сушки получили белый порошок. Выход по азолу – 80,0 %, по току – 93,6 % (табл. 6). ИК спектры ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 675, 1428, 1525, 1535 (имидазол в полихелате).

те), 1635-1660 (свободная вода), 275, 289 ( $Zn-N$ ).

**7.1.7. Поли-[бис(-имидазолато) кадмия] (II).** Аналогичным образом подвергали электролизу 50 мл водного раствора 1,36 г (0,02 моля) имидазола и 0,18 г (0,005 моля) NaCl на кадмиевых электродах при плотности тока 15  $mA/cm^2$  и при комнатной температуре.

Количество пропущенного электричества 0,54 А·ч. После электролиза образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили до постоянного веса. После сушки получали белый порошок. Выход по азолу – 72,0 %, по току – 98,5%.

**7.1.8.** Удельную электропроводность запрессованных под давление 14-15 МПА образцов определяли при помощи омметра Щ-34, с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки.

**Поли-[бис-(бензимидазолато)-железа] (II) гидрат.** В электрохимическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 50 мл водного раствора 1,18 г (0,01 моля) бензимидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Электролиз проводили при плотности тока 16  $mA/cm^2$ , при температуре 20-25 °С и при перемешивании раствора электролита. После пропускания 0,5 А·ч электричества опыты заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса.

Получили 1,1 г (75,6 %) бензимидазольного полихелата железа (II), который нерастворяется в воде и в органических растворителях.

**7.1.9. Поли-[бис-(бензимидазолато) кобальта гидрат].** В электрохимическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 50 мл водного раствора 1,18 г (0,01 моля) бензимидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Электролиз проводили при плотности анодного тока 16  $mA/cm^2$ , при температуре 20-25 °С и при перемешивании раствора электролита. После пропускания, 0,5 А·ч электричества опыты заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса. Получили 1,07 г (73,4 %) бензимидазольного полихелата кобальта (II), сине-фиолетового цвета. Последний, нерастворяется в воде и в органических растворителях.

**7.1.10. Поли[бис-(бензимидазолато)никеля гидрат].** В электрохимическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 50 мл водного раствора 1,18 г (0,01 моля) бензимидазола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Электролиз проводили при плотности анодного тока  $16 \text{ mA/cm}^2$ , температуре 20-25 °С, при перемешивании раствора электролита. После пропускания, 0,5 А·ч электричества опыты заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 90-100 °С до постоянного веса.

Получили 1,18 г (81,0 %) бензимидазольного полихелата никеля светло-коричневого цвета, который не растворяется в воде и в органических растворителях.

## **7.2. Электросинтез полимерных полихелатов и покрытий на основе 5-винил-, этинилтетразолов**

**Электросинтез поли-5-винилтетразольного полихелата железа.** В электролитическую ячейку емкостью 70 мл помещали 50 мл водного раствора, 1,0 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 0,25 г (0,01 моля) персульфата калия. Раствор при перемешивании подвергали электролизу при плотности тока  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  на кобальтовых электродах с рабочей площадью  $4 \text{ cm}^2$  в течение 1,2 ч. В процессе синтеза в объеме ячейки наблюдалось образование полимерного полихелата темно-розового цвета. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой, затем эфиром и сушили при температуре 80-100 °С до постоянной массы. Выход по азоту – 76,0 %. Найдено, %: С 27,23; N 43,12; Со 21,34  $[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4)_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ . Вычислено, %: С 26,96; N 41,94; Со 22,09. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1075, 1255, 1450,  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (кольцо тетразолов в полимерном хелате). Отсутствует  $\delta\text{C}=\text{C}$  при  $1650 \text{ cm}^{-1}$  и  $\delta\text{C}=\text{C}$  при  $980 \text{ cm}^{-1}$ .

**Электросинтез поли-5-винилтетразольного полихелата.** Аналогичным образом синтезировали поли-5-винилтетразольный полихелат никеля с выходом 79 % по азоту, который представляет собой порошок сиреневого

цвета. Найдено, %: С 26,12; N 42,24; Ni 22,98  $[(C_3H_3N_4)_2Ni \cdot H_2O]_n$ . Вычислено, %: С 26,95; N 41,92; Ni 22,08.

ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1535, 1560, 1575  $cm^{-1}$  (N-H), 323, 310 (Fe-N), 3100-3500 (свобод.  $H_2O$ ).

Полихелаты остальных металлов (табл. 7) получены аналогичным способом.

**Общая методика получения металлсодержащих полимерных покрытий.** 5-ВТ, ТГГТ, соли металла и пероксосоединения в количестве масс. % 2,9-17,5:0,4-2,5:0,12-0,4:0,03-0,18 соответственно растворяют в воде. Затем в полученный раствор на 5-20 мин при комнатной температуре погружают в подвешенном состоянии (20-22°C) стальную пластинку (Ст-3). После этого пластинку с образовавшимся покрытием вынимают и сушат в сушильном шкафу в течение 5-20 мин при 50-100 °С. Высушенная пленка представляет собой равномерное покрытие, окрашенное цветом металла, входящего в состав полимера, обладающего высоким сцеплением с материалом подложки.

**Поли-[бис-(этинилтетразолато)-железа гидрат].** В электрическую ячейку емкостью 70 мл помещали 50 мл водного раствора, 1,4 г (0,015 моля) 5-этинил-2Н-тетразола (ЭТ) и 0,83 г (0,005 моля)  $Et_4NCl$ . Раствор при перемешивании подвергали электролизу при плотности тока 15  $mA/cm^2$  на чисто железных анодах площадью 2  $cm^2$ . В качестве катода использовали стеклоуглеродные или платиновые пластинки. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1075, 1255, 1450, 1370 (кольцо тетразола в полимерном хелате) (А). После пропускания 0,40 А.ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 50-70 °С до постоянного веса. После сушки получили 1,48 г (91 %) мелкодисперсного порошка темно-коричневого цвета. Данные элементного ТГА и ИК спектроскопии приведены в табл. 10.

**Поли-[бис-(этинилтетразолато)- кобальта дигидрат].** Аналогичным образом подвергали электролизу 50 мл водного раствора 1,4 г (0,015 моля) ЭТ и 0,83 г  $Et_4NCl$ . Электролит при перемешивании подвергали электролизу при плотности тока 15  $mA/cm^2$ . В качестве катода использовали платиновые и

стеклоуглеродные пластинки той же площадью.

После пропускания 0,40 А·ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 50-70 °С до постоянного веса. После сушки получили мелкодисперсный порошок светло-розового цвета. Выход по азолу 95,0%. Данные ИК-спектроскопии элементного и ТГА анализов приведены в табл. 10.

**Поли-[бис-(этинилтетразолато) никель дигидрат].** Аналогичным образом подвергали электролизу 50 мл водного раствора 1,4 г (0,015 моля) ЭТ и 0,83 г  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . Электролит при перемешивании подвергали электролизу при плотности тока 15  $\text{мА/см}^2$  на никелевых анодах площадью 4  $\text{см}^2$ . В качестве катода использовали платиновые и стеклоуглеродные пластинки той же площадью. После пропускания 0,40 А·ч электричества опыт заканчивали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячим растворителем и сушили при температуре 50-70 °С до постоянного веса. После сушки получали мелкодисперсный порошок светло-розового цвета. Выход по азолу 90,0 %. Данные ИК спектроскопии элементного и ТГА анализов приведены в табл. 10.

**Общая методика синтеза металл-полимерного покрытия на основе 5-этинил-2Н-тетразола.** В электролитическую ячейку емкостью 70 мл помещали 50 мл водного раствора 1,4г (0,015 моля) (ЭТ) и 0,83г  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . Электролит без перемешивания подвергали электролизу на металлических (Fe, Co, Ni) анодах при плотности тока 3  $\text{мА/см}^2$ , по истечении 3-5 мин на поверхности электрода образуется окрашенная цветом соответствующего металла сплошная однородная пленка, которая после сушки до постоянной массы не растворяется в воде и органических растворителях.

### **7.3. Примеры электросинтеза композитов, металлосодержащие полимерные покрытия на основе других мономеров**

**Электросинтез композита I.** В электролитической ячейке проводили электролиз 30 мл водного или водно-этанольного раствора содержащего 1,0 г (0,011 моля) 1-винил-1,2,4-триазола, 0,03 г (0,5 ммоль)  $\text{AgNO}_3$ , 0,095 г (0,2 ммоль) КJ при потенциале – 0,8 В (х.с.э.), на чисто железном электроде.

После 30 мин электролиза на поверхности электрода образуется темно-коричневый осадок. После высушивания образцов в вакууме над  $\text{CaCl}_2$  их передали на соответствующие исследования.

**Электросинтез композита II.** Аналогичным образом проводили электролиз 30 мл водного этанольного раствора 1,0 г (0,11 моля) 1-винил-1,2,4-триазола, 2,34 г (0,03 ммоль) акриламида, 0,083 г (0,5 ммоль)  $\text{AgNO}_3$ , 0,95 г (0,5 ммоль) третбутилмоноперянтарата и 0,034 (0,2 ммоль) КJ, при потенциале – 0,8 В (х.э.с.) на чисто железном электроде. После 30 мин электролиза на поверхности электрода образуется темно-коричневый осадок. После высушивания образцов в вакууме над  $\text{CaCl}_2$  их передали на соответствующие исследования.

### **Металлсодержащие полимерные пленки на основе 2-аминотиазола.**

**7.3.1.** Пленки 2-аминотиазола сначала получали в трехэлектродной стеклянной ячейке электрополимеризацией 2-аминотиазола в условиях циклирования потенциала от 0,7-1,5 В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Препаративный электросинтез ПАТА осуществляли в гальваностатическом режиме на поверхности платинового или стеклоуглеродного или стеклоуглеродного электродов ( $S=1-2 \text{ см}^2$ ) при плотности тока  $j=0,65-0,7 \text{ мА/см}^2$  в течение 30-40 мин.

Электрод, покрытый предварительно сформированной пленкой ПАТА, погружали в раствор, содержащий 1,0 М  $\text{HNO}_3$  и  $10^{-2}$  М  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и на определенное время (180, 300 и 420 сек) установили потенциал  $E=-0,4 \text{ В}$ , после чего электрод некоторое время выдерживали в растворе электролита.

**7.3.2.** Для формирования системы ПАТА/Rh удобным способом оказалось совместное осаждение поли-2-аминотиазола и родия при циклировании потенциалов в пределах, позволяющих проводить как полимеризацию 2-аминотиазола, так и восстановление родия.

Потенциал стеклоуглеродного электрода, помещенного в раствор 1М  $\text{HNO}_3$ , 0,1 М 2-аминотиазола и соли  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  (взятой в различных концентрациях) меняли в пределах -0,3 – 1,5. В со скоростью  $20 \text{ мВс}^{-1}$ . Анализы композиционных пленок показывают, что полученные пленки ПАТА/Rh содержат родий.

**7.3.3.** Аналогично 1, сначала на золотом электроде предварительно

сформировали пленку поли-2-аминотиазола. Затем выдерживали электрод с образовавшейся пленкой в растворах с различной концентрацией (0,1-1 М) хлорид-иона при высоком анодном потенциале (1,1 В) в во временном интервале 0-300 сек. После этого снимали циклические вольтамерограммы с начальным направлением развертки потенциала в катодную область до 0,0 В при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВс}^{-1}$ .



## ВЫВОДЫ

1. Разработан электрохимический метод синтеза, как линейных, так и густосшитых полимерных покрытий на основе акриламида, акриловой, кротоновой кислот, винилацетата и триакрилоилгексагидро-симм-триазина, как в присутствии, так и в отсутствие формальдегида на стальном и чисто железном электродах. Найдено, что при формировании пленок важную роль играет адсорбция исходных мономеров на поверхности электродов.
2. Для сопоставления физико-механических и медико-биологических свойств полимерных покрытий одинакового состава проведено электроосаждение из растворов и дисперсий (со)полимеров на основе винилацетата, акриловой и кротоновой кислот. Установлено, что не только с точки зрения экономичности, но и по физико-механическим и медико-биологическим показателям, наиболее предпочтительным является синтез полимерных покрытий из мономерных систем.
3. С целью создания новых биологически активных синтетических полимеров, впервые электрохимическим методом синтезированы полимерные покрытия на основе 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на стальном и чисто железном электродах, в качестве иницирующей ред-окс системы использован  $\text{ROOR-M}^{n+}$ , в которой  $\text{M}^{n+}$  генерировался анодным растворением электрода.
  - Установлено, что при взаимодействии синтезированных полимеров с бычьим сывороточным альбумином в водном растворе с различными pH и ионной силой образуются интерполимерные комплексы. На основании исследований некоторых медико-биологических свойств синтезированных пленок сделан вывод о том, что они биосовместимы с соединительной тканью.
4. Исследован процесс сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола с акриловой кислотой и акриламидом на чисто железном и медном электродах в присутствии тетрафторборатов арилдiazония в качестве инициатора и электролита.
  - Установлено, что для сополимерных пленок на основе акриловой кис-

лоты диэлектрические характеристики стабилизируются после третьего цикла термообработки. Наблюдаемый гистерезис на кривых свидетельствует о быстром удалении поверхностной влаги. Для увеличения времени биodeградации сополимерных пленок на основе акриламида, в качестве модифицирующего агента был выбран формальдегид. Установлено, что в результате метиллолирования амидных групп и сшивки увеличивается количество поперечных связей.

5. Электрохимическим методом впервые исследована сополимеризация 5-винилтетразола с акриловой кислотой. Установлено, что синтезированные сополимеры, благодаря наличию в них звеньев с ионогенными  $-\text{COOH}$  и кислотными  $>\text{N}-\text{H}$  группами, проявляют свойства полиэлектролитов.
6. Показано, что при электролизе водно-этанольных растворов системы 5-винилтетразол-N-винилкапролактама и 5-винилтетразол-N-винилпиридона на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные полимерные покрытия. Существование в сополимерах как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между тетразольными и лактамными циклами сказывается на растворимости сополимеров – все они нерастворимы в воде.
7. Впервые электрохимическим методом на платиновом, палладиевом и стеклоуглеродном электродах в ДМФА и в ацетонитриле изучены основные закономерности полимеризации 5-этинилтетразола.

Установлено, что:

- первоначально полимер образуется на катоде в виде сплошной пленки, затем в ходе увеличения плотности тока  $j > 10^{-20} \text{ мА/см}^2$ , процесс переходит в раствор;
  - наряду с обычной молекулярной структурой, существуют еще две формы: ассоциированная водородными связями и ионизированная вследствие полного переноса протона; при допировании полиэтинилацетилена йодом или бромом электропроводимость достигает  $\sigma = 10^2 - 10^4 \text{ См/см}$ .
8. Для выяснения механизма и топологии пленкообразования на подложках, впервые изучены основные закономерности адсорбции 1-винилимидазола,

1-винил-1,2,4-триазола и 5-этинилтетразола на гладком платиновом электроде, как модельная подложка в широкой области потенциалов ( $E_r=0,0-3,0\text{В}$ ).

Установлено, что:

- для изученных мономеров наблюдаются две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции в диапазоне потенциалов  $0,0-1,5\text{ В}$  с максимумом при  $E_r=0,3-0,6\text{ В}$  и область адсорбции при высоких анодных потенциалах с максимумом при  $E_r=2,2-2,3\text{ В}$ ;
- величина адсорбции 5-этинилтетразола ниже, чем для растворов 5-винилтетразола той же концентрации. Этот факт несколько неожидан с точки зрения представлений комплексно-адсорбционной модели и  $\pi$ -электронного взаимодействия. Высокая адсорбируемость указанных мономеров позволяет предположить, что стадия инициирования полимеризации и роста цепи локализованы на поверхности и не являются гомогенными.

9. Изучены особенности пленкообразования на основе триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и 1-винилимидазолом. Установлено, что комплекс триаллилцианурата с  $\text{ZnCl}_2$  восстанавливается легче, чем сам мономер, о чем свидетельствуют и поляризационные измерения. В результате сополимеризации аллиловых сомономеров формируются термостойкие полимерные покрытия, где аллиловые связи почти полностью полимеризуются.
10. Электрохимическим методом синтезирован ряд координационных полимеров (полихелатов) переходных и непереходных металлов имидазола и бензимидазола. Изучены возможные пути образования полихелатов, их физико-химические свойства и пути практического применения синтезированных полихелатов.
11. Впервые исследована электрохимическая полимеризация С-винил- и этинилтетразолов на растворимых и нерастворимых электродах. Установлено, что в определенных условиях электролиза на поверхности электродов образуются координационные полимерные покрытия.

При изучении механизма образования металлополимеров, установлено,

что 5-этинил-2Н-тетразол, аналогично другим азолам, на катоде из переходных металлов в безводных апротонных растворителях, подвергается электровосстановлению с расщеплением N-H-связи.

12. Разработан комбинированный метод синтеза металлосодержащих полимерных покрытий на основе 2-аминотиазола на различных электродах. Установлено, что частицы родия размером 2-12 нм равномерно распределяются в полимерной матрице. Установлено, что:

- при электролизе растворов HCl на золотом электроде, покрытым поли-2-аминотиазольным полимером, образуются золотосодержащие полимерные покрытия;
- электролиз водно-этанольных растворов 1-винил-1,2,4-триазола и акриламида, а также смесей указанных мономеров в присутствии  $\text{AgNO}_3$  приводит к образованию металлосодержащих нанокомпозитных покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г.С., Городынский А.В. Электрохимическое инициирование процессов полимеризации. // Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 5, с. 854-878.
2. Funt B.L., Richardson D.R. Electrochemical polymerization to a controlled molecular weight distribution. // J. Polymer Sci., Part A-1: Polymer Chem., 1970, v. 8, № 5, p. 1055-1068.
3. Bhadani S.N., Prasad Y.K. Anodic gel polymerization of acrylamide. // J. Polymer Sci., Polymer Letters Edition, 1977, v.15, № 12, p. 721-728.
4. Bhadani S.N., Prasad J.K. Simultaneous anodic and cathodic polymerization of acrylamide. // Makromol. Chem, 1977, v. 178, № 6. p. 1841-1851.
5. Ковальчук Е.П., Цветков Н.С., Гнутенко В.А., Фиошин М.Я. Полимеризация виниловых мономеров с использованием растворимых анодов. 4. Полимеризация акриламида на анодах из металлов переменной валентности. // Электрохимия, 1977, т. 13, № 1, с. 139-142.
6. Шаповал Г.С., Шаповал В.И. Электрохимическое инициирование полимеризации акриламида. // Синтез и физико-химия полимеров. 1964, с. 121-133.
7. Скобец Е.М., Нестюк Г.С., Шаповал В.И. Полярнографическое и осциллополярнографическое исследование акриламида. // Укр. хим. ж., 1962, т. 28, № 1, с. 72-76.
8. Funt B.L., Severs W., Glosed A. Rotating ring-disk electrode studies of the reaction of stable radical-cations with styrene and isobutyl vinyl ether. // J. Polymer Sci.: Polymer Chem. ed., 1978, v.14, № 11, p. 2763-2771.
9. Funt B. L., Hsu Li-Chien Use of the rotating ring-disc electrode for electrochemically-induced redox initiator of aqueous polymerization. // Polymer, 1979, v. 20, № 4, p. 81-83.
10. Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Копылец В.И., Крупак И.М., Обушак Н.Д. Восстановление солей диазония на медном катоде в присутствии акриламида. // ЖОрХ., 1982, т. 52, вып. 12, с. 2540-2543.
11. Ковальчук Е.П., Фиошин М.Я., Цветков Н.С., Гнутенко В.А. Полимеризация виниловых мономеров с использованием растворимых анодов. I.

- Полимеризация акрилонитрила на стальном аноде. // Электрохимия, 1974, т. 10, № 7, с. 1044-1050.
12. Цветков Н.С., Гнутенко В.А., Ковальчук Е.П. Влияние условий электролиза на кинетику анодной полимеризации амида акриловой кислоты. // Синтез и физикохимия полимеров, Киев, 1973, вып. 11, с. 16-20.
  13. Pistoia G., Iugo G.M. Bulk polymerization of methylmethacrylate electroinitiated by tetra butylammonium salts. // J. Polym. Sci., Polymer. Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1659-1667.
  14. Pistoia G., Bebedetti R. Bulk Polymerization of acrylonitrile with electrochemically generated  $\text{NO}_3$  radicals. // Electrochim. Acta, 1978, v. 23, № 9, p. 861-865.
  15. Pistoia G., Bagnarelli O. Electrochemical bulk polymerization of methyl methacrylate in the presence of nitric acid. // J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 1001-1013.
  16. Pistoia G., Bagnarelli O., Maiocco M. Evaluation of factors affecting the radical electropolymerization of methylmethacrylate in the presence of  $\text{HNO}_3$ . // Appl. Electrochem., 1979, v. 9, № 3, p. 343-349.
  17. Pistoia G., Voso M.A. Electroinitiated radical polymerizations in acid solution. // Gazz. Chim. Ital., 1976, v. 106, № 3-4, p. 267-276.
  18. Pistoia G., Ricci A., Voso M.A. Electroinitiated radical polymerizations of methylmethacrylate in aqueous sulphuric acid. // S. Appl. Polymer. Sci., 1976, v. 20, № 9, p. 2441-2451.
  19. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. Электрохимическое инициирование полимеризации. Электросинтез и биоэлектрохимия. // Прогресс электрохимии органических соединений. М., Наука, 1975, с. 156-198.
  20. Asahara T., Seno M., Tsuchiya M. Electrolytic polymerization of acrylonitrile. Kinetic approach and effect of supporting electrolytes II. // Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, № 9, p. 2416-2421.
  21. Cram S.L., Spinks G.M., Wallace G.G., Brown H.R. Electrochemical polymerization of acrylics on stainless steel cathodes. // J. Appl. Polymer Sci., 2003, v. 87, № 5, p. 765-773.
  22. Deniau G., Charlier J., Alvado B., Palacin S., Aplincourt P., Bauvais C. Study

- of the simultaneous electro-initiated anionic polymerization of vinylic molecules. // J. Electroanal. Chem., 2006, v. 586, № 1 p. 62-71.
23. Bertrand O., Jerome R., Gautier S., Maquet V., Detrembleur C., Jerome C., Voccia S., Claes M., Lou X., Labaye D-E. Process for depositing strong adherend polymer coating onto an electrically conductive surface // WO2002098926 A2, PCT/EP2002/006433, 2002.
  24. Lipatova T.E., Matyushova V.G., Donnet J.B. Electroinitiated polymerization of 2-ethylhexylacrylate on carbon fibers. // Carbon, 1985, v. 23, № 1, p. 59-64.
  25. Безуглый В.Д., Коршиков Л.А., Кравцова Л.И., Бондаренко И.Б., Фиошин М.Я. Получение полимерных пленок на токопроводящих поверхностях методом электрохимического инициирования полимеризации. I. Полимеризация метилметакрилата в диметилформаидных растворах  $\text{NaNO}_3$ . // Электрохимия, 1972, т. 8, № 11, с. 1658-1661.
  26. Коршиков Л.А., Кравцова Л.И., Безуглый В.Д. Получение полимерных покрытий на тонкопроводящих поверхностях методом электрохимического инициирования полимеризации. II. Полимеризация метиметакрилата в диметилформаидных растворах  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ . // Электрохимия, 1974, т. 10, № 1, с. 106-109.
  27. Subramanian R.V., Raff A.V., Garg B.K. Electroinitiated Polymerization of Monomers on Metal Electrodes. // Polymer Prep., 1976, v. 17, № 2, p. 485-490.
  28. Коршиков Л.А., Бойко Л.М., Беляев В.П., Хитрова Л.М., Безуглый В.Д. Нанесение полимерных покрытий на полупроводниковые элементы электрохимическими методами. // Электрохимия, 1977, т. 13, № 10, с. 1464-1468.
  29. Mengoli G., Tidswell B.M. Polymeric coatings on steel produced by the electroinitiated polymerization of acrylic monomers. // Polymer, 1975, v. 16, №. 12, p. 881-888.
  30. Лебедкина О.К., Макаров К.А. Зытнер Я.Д. Новости электрохимии органических соединений 1980. // X Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. Тез. докл., Новочеркасск, 1980, с. 205.
  31. Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Харитонов Н.П., Лебедкина О.К., Борцов Н.Н.,

- Глушкова Н.Е., Буслаев Г.С. Получение полисилоксановых пленок на металлах методом электрохимической сополимеризации. // ЖПХ, 1980, т. 53, № 2, с. 394-398.
32. Garg B.K., Raff R.A.V., Subramanian R.V. Electropolymerization of monomers on metal electrodes. // J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 1, p. 65-87.
33. Bruno F., Pham M.-Ch., Dubois J.-E. Dépôt par voie électrochimique de polyacrylonitrile sur une électrode de fer. Copolymérisation avec le chlorure de vinylidène. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., 1975, v. 72, № 4, p. 490-494.
34. Trifonov A.Z., Schopov I.D. An internal reflection spectroscopic (1RS) study of the growth of an electrochemically initiated polymer film. // J. Electroanal. Chem., 1972, v. 35, № 3, p. 415-421.
35. Buate N., Martinet L., Jerome R. Investigation of the cathodic electropolymerization of acrylonitrile, ethylacrylate and methylmethacrylate by coupled quartz crystal microbalance analysis and cyclic voltammetry. // J. Electroanal. Chem., 1999, v. 472, № 1, p. 83- 90.
36. Mertens M.C., Calberg N., Baute R., Martinot J. L. Solvent effect on the electrografting of acrylonitrile on nickel. // J. Electroanal. Chem., 1998, v. 441, № 1-2, p. 237-244
37. Ковальчук Е.П., Миркинд Л.А., Лаврищев Л.П. Синтез полимерных покрытий на стальной поверхности. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 2, с. 15-16.
38. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1969, 320 с.
39. Asahara T., Seno M., Tsuchiya M. Formation of polymer film onto steel plate by electrolytic polymerization. // J. Metal Finish. Soc. Japan, 1969, v. 20, № 2, p. 64-68.
40. Tanguy J., Viel P., Deniau G., Lecayon G. Study of the grafting and of the electrochemical polymerization of acrylic monomers on a metallic surface by impedance spectroscopy. // Electrochim. acta, 1993, v. 38, № 11, p. 1501-1512.
41. Teng F. S., Mahalingam R. Mechanism and evaluation in electroinitiated co-



- polymerization coatings of acrylonitrile and acrylic acid. // J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 1, p. 101-113.
42. Deniau G., Viel P., Bureau C., Zalczer G., Lixon P., Palacin S. Study of the polymers obtained by electroreduction of methacrylonitrile. // J. Electroanal. Chem., 2001, v. 505, № 1-2, p. 33-43.
  43. Charlier J., Bureau C., Lécayon G. Cathodic electropolymerization of methacrylonitrile and N-vinyl pyrrolidone as probed by an EQCM. // J. Electroanal. Chem., 1999, v. 465, № 2, p. 200-208.
  44. Viel P., Bureau C., Deniau G., Zalczer G., Lecayon G. Electropolymerization of methacrylonitrile on a rotating disk electrode at high spinning rate. // J. Electroanal. Chem., 1999, v. 470, № 1, p. 14-22.
  45. Tanguy J., Deniau G., Zalczer G., Lécayon G. Cathodic electropolymerization of methacrylonitrile studied in situ by quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy. // J. Electroanal. Chem., 1996, v. 417, № 1, p. 175-184.
  46. Deniau G., Thome T., Gaudin D., Bureau C., Lecayon G. Coupled chemistry revisited in the tentative cathodic electropolymerization of 2-butenenitrile. // J. Electroanal. Chem., 1998, v. 451, № (1-2), p. 145-161.
  47. Карпинец А.П., Безуглый В.Д. Закономерности электрохимической полимеризации стирола и метилметакрилата. // Электрохимия, 1978, т. 14, № 10, с. 1552-1555.
  48. Безуглый В.Д., Шкодина Л.В., Шаповалов В.А. Влияние катионов щелочных металлов на электрохимически инициированную полимеризацию стирола. // ВМС, 1980, т. 22, № 5, с. 332-335.
  49. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Васильев Д.Е., Погосян Г.М. Электрополимеризация стирола и гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазина на катоде. // Новости электрохимии органических соединений. XI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. Тез. докл., Москва, 1986, с. 294.
  50. Mertens M., Calberg C., Martinot L., Jerome R., Schrijnemackers J. Procédé de dépôt par électropolymérisation d'un film organique sur une surface conductrice de l'électricité // Pat. EP 0665275 A1, 1995, Б.И. № 18.

51. Колзунова Л.Г., Карпенко А.А., Карпенко М.А., Удовенко А.А. Электрохимический синтез пористых полимерных пленок. // Российский хим. ж. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева), 2005, т. 69, № 5, с. 137-151.
52. Decker C., Vatay R., Iouati A. Synthesis of acrylic polymer networks by electroinitiated polymerization. // Prog. Org. Coatings, 2004, v. 50, p. 263-268.
53. Okano M., Toriumi T., Hamano H. Electrochemical synthesis of germane-germane and germane-silane copolymers. // Electrochim. Acta, 1999, v. 44, № 20, p. 3475-3482.
54. Hu J.-M., Liu L., Zhang J.-Q., Cao Chu-N. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. // Prog. Org. Coatings, 2007, v. 58, № 4, p. 265-271.
55. Tetsuyuki S., Takeo S. Polyviologen modified electrode and use thereof. // Pat. US 5232574 A, № US 07/748,077, 1993.
56. Chang W.-P., Whang W.-T., Lin P.-W. Characteristics of an electropolymerized PPV and its light-emitting diode. // Polymer, 1996, v. 37, № 9, p. 1513-1518.
57. Bin Yu., Soo B.Kh Electropolymerization of 4-nitro-1,2-phenylenediamine and electrochemical studies of poly(4-nitro-1,2-phenylenediamine) films. // Electrochim. Acta, 2005, v. 50, № 9, p. 1917-1924.
58. Bergamini J.F., Jouini M., Aeiayach S., Chane-Ching K.I., Lacroix J.C., Tanguy J., Lacaze P.C. Electropolymerization of cyclodextrin/4-aminobiphenyl inclusion complex generating water-soluble pseudo-oligorotaxanes in their oxidized state. // J. Electroanal. Chem., 2005, v. 579, № 1, p. 125-131.
59. Vagin M.Yu., Trashin S.A., Karyakin A.A. Corrosion protection of steel by electropolymerized lignins. // Electrochem. Commun., 2006, v. 8, № 1, p. 60-64.
60. Lapuente R., Cases F., Garces P., Morallon E., Vazquez J.L. A voltammeter and FTIR-ATR study of the electro polymerization of phenol on platinum electrodes in carbonate medium: Influence of sulphide. // J. Electroanal. Chem., 1998, v. 451, № 1-2 p. 163-171.
61. Guenbour A., Kacemi A., Benbachir A., Aries L. Electropolymerization of 2-aminophenol. Electrochemical and spectroscopic studies. // Prog. Org. Coat-

- ings, 2000, v. 38, № 2, p. 121-126.
62. Zhang A.Q., Cui C.Q., Chen Y.Z., Lee J.Y. Synthesis and electrochromic properties of poly-o-aminophenol. // J. Electroanal. Chem., 1994, v. 373, № 1-2, p. 115-121.
  63. Guenbour A., Kocemi A., Benbachir A. Corrosion protection of copper by polyaminophenol films. // Prog. Org. Coatings, 2000, v. 39, № 2-4, p. 151-155.
  64. Kuramitz H., Nakata Y., Kawasaki M., Tanaka S. Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. // Chemosphere, 2001, v. 45, № 1, p. 37-43.
  65. Kuramitz H., Saitoh J., Hattori T., Tanaka S. Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode. // Water Res., 2002, v. 36, № 13, p. 3323-3329.
  66. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М., Химия, 1991, 222 с.
  67. Kawai T., Kuwabara T., Yoshino K. Electrochemical characteristics of poly(3-alkylthiophene) as electrode active material. // Synth. Metals, 1991, v. 43, № 1-2, p. 2907-2910.
  68. Collins G.L., Thomas N.W. Mechanism of coatings by electropolymerization on metal cathodes from zinc chloride solutions of acrylamide. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 1819-1831.
  69. Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Отельченко И.Ю., Журенков Э.Э. Электрополимерные полиакриламидные покрытия. // ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 698-700
  70. Lohrenz Marold H. Tape transport servomechanism utilizing digital techniques. // Pat. US 3454960 A, 1969, 8 Sh.
  71. Chang E. Yu. Ch., Kaizerman S. Process for separation of 2,6-tolylene diisocyanate from isomeric mixtures. // Pat. US3554872 A, № 18C309П, 1971.
  72. Смурова Е.В., Доброва Н.Б. Создание полимерных материалов с тромборезистентными свойствами. // В сб.: Итоги науки и техники. Серия: Хи-

- мия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1976, т. 10, с. 30-60.
73. Зытнер Я.Д., Тихонова Л.С., Макаров К.А. Использование электрохимических методов для иммобилизации биологически активных веществ. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Электрохимия, 1993, т. 39, с. 94-135.
  74. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Нетрадиционные методы синтеза металлосодержащих полимеров. // Успехи химии, 1991, т. 60, с. 1513.
  75. Миронов В.С., Плескачевский Ю.М., Климанович А.Ф. Получение антифрикционных покрытий на основе полиакриламида методом электрохимической иницированной полимеризации. // ЖПХ, 1981, т. 54, № 1, с. 87-90.
  76. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я., Новичкова Л.М. Влияние растворимых полимерных продуктов (фракций) на качество покрытий, формируемых при электрохимическом иницировании полимеризации N-метилолакриламида. // ВМС, 1985, т. 27А, № 1, с. 2370-2376.
  77. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я., Новичкова Л.М. Образование полимерных покрытий на катодах при электролизе N-метилолакриламида в водной среде. // ВМС, 1986, т. 28(А), № 2, с. 227-231.
  78. Тихонова Л.С., Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Хабарова Е.В., Тихонов К.И. Исследование полярографического восстановления акриламида. // Электрохимия, 1981, т. 17, № 6, с. 880-883.
  79. Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю., Коварский Н.Я. Возможности синтеза ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран методом электрохимического иницирования полимеризации мономеров. // ЖПХ, 1996, т. 69, вып. 1, с. 135-141.
  80. Тихонова Л.С., Зытнер Я.Д., Макаров К.А. О полярографическом критерии протекания реакции иницирования при электрохимической полимеризации акриламида. // Электрохимия, 1983, т. 19, № 12, с. 1652-1654.
  81. Тихонова Л.С., Зытнер Я.Д., Макаров К.А. О механизме электрохимической полимеризации акриламида при образовании полимерной пленки на поверхности электрода. // VI Всесоюзная конференция по электрохимии.

Тез. докл., М., 1982, т. 2, с. 227.

82. Тихонова Л.С., Зытнер Я.Д., Макаров К.А. О полимеризации акриламида из водного раствора хлорида олова. // Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 232-235.
83. Schaper H., Schmitt J. Terminal voltage regulation in electrolytic aluminum production // Pat. 3434945 USA, 1969.
84. Bogenschütz A.E., Jostan J.L., Krusemark W. Elektropolymerisation. Ein neues verfahren zur kunststoffbeschichtung von metalloberflächen. // Galvanotechnik, 1969, Bd. 60, № 10, p. 750-753.
85. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я., Инберг А.С. Особенности электрохимически инициированной сополимеризации акриловой кислоты и акриламида. // Изв. АН, Сер. Хим., 1994, № 2, с. 250-254.
86. Kolzunova L.G. Electrochemical synthesis of porous copolymeric films from aqueous vinyl monomers. Electrochemical synthesis and modification of materials. // Abstr. MRS 1996 Fall Meetind. Boston. MA, 1996, p. 7.21.
87. Масунага Н., Сасахара Х. Способ нанесения поверхностного покрытия с помощью электролитической полимеризации // Pat. Japan 48-36402, 1981, С.А. 1982, № 8.
88. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимические полимерные покрытия на основе акриламида и его производных. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 9-10, с. 547-559.
89. Макаров К.А., Зытнер Я.Д. Способ иммобилизации физиологически активных веществ на поверхность конструктивных материалов // А.С.№ 686383, 1980, Б.И. № 9.
90. Карпенко М.А., Карпенко А.А., Колзунова Л.Г. In situ исследование электросополимеризации акриламида, формальдегида и N,N' метиленбисакриламида. // Электрохимия, 2007, т. 43, № 10, с. 1206-1213.
91. Маргарян К.С. Дисс. "Полимеризация некоторых акриловых мономеров электрохимическим методом и полимерные покрытия на их основе" кандидата хим. наук. Ереван, 1989, 128 с.
92. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Погосян Г.М., Васильев Ю.Б. Электрополимерное защитное покрытие на основе акриламида и триакрилоилгек-

- сагидро-симм-триазина. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511-516.
93. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Пыжов В.К., Даниелян А.А., Погосян Г.М. Анодная сополимеризация акриловой кислоты и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на стальном электроде. // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 1, с. 52-57.
94. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Погосян Г.М. Адсорбционные процессы при анодной сополимеризации акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 720-722.
95. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Васильев Ю.В., Погосян Г.М. Основные закономерности адсорбции акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на гладком платиновом электроде в области низких и высоких анодных потенциалов. // Электрохимия, 1989, т. 25, № 6, с. 748-752.
96. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Васильев Ю.В., Погосян Г.М. Адсорбция мономеров и электродные процессы при образовании полимерных пленок на металлах при электролизе водных растворов акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина. // Электрохимия, 1990, т. 26, № 1, с. 3-7.
97. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Учебное издание. М., Мир, 1999, 513 с.
98. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М., Химия, 1986, 272 с.
99. Брок Т. Мембранная фильтрация. // Пер. с англ., М., Мир, 1987, 464 с.
100. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М., Химия, 1991, 336 с.
101. Gaedt L., Chilcott Tc., Chan M., Nantawisarakul T., Fane Ag., Coster HGL // Electrical impedance spectroscopy characterisation of conducting membranes II. Experimental. J. Membrane Sci., 2002, v. 195, № 2, p. 169-180.
102. Cortalezzi M.M., Rose J., Barron A.R., Wiesner M.R. Characteristics of ultra-filtration ceramic membranes derived from alumoxane nanoparticles. // J. Membrane Sci., 2012, v. 205, № 1-2, p. 33-43.
103. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. Электрохимическое получение полимерных пленок на металлах из водных растворов акриламида и формальде-

- гида. // ВМС, 1983, т. 25(А), № 8, с. 1702-1707.
104. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М., Химия, 1981, 232 с.
  105. Kolzunova LG, Barinov NN. The supramolecular structure of ultrafiltration membranes synthesized by electropolymerization. // Anal. Bioanal. Chem., 2002, v. 374, p. 746-748.
  106. Колзунова Л.Г. Особенности формирования надмолекулярной структуры полиакриловых пленок, синтезированных методом электрополимеризации. // Электрохимия, 2004, т. 40, № 3, с. 380-387.
  107. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.Г., Сергиенко Л.А. Способ получения производных фитиновой кислоты // А.С. 2171808, 2001, Б.И. № 22.
  108. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса. // ЖПХ, 2000, т. 73, вып. 10, с. 1644-1651.
  109. Шаталов Г.В. Дисс“Карбоцепные полимеры с ароматическими азотсодержащими полигетероатомными циклами” доктора хим. наук. М., 1991, 479 с.
  110. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И. Новые высокоактивные мономеры с пиразольным и имидазольным циклами. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, № 2, с. 292-293.
  111. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Позина Е.Н. Способ получения карбоцепных полимеров с индазольным циклом // А.С. № 819121, Б.И., 1981, № 13.
  112. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. Кинетика гомополимеризации 1-винилимидазола в зависимости от природы растворителя. // ВМС (Б), 1977, т. 19, № 5, с. 372-374.
  113. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Соловьева Э.Д., Скворцова Г.Г. Особенности радикальной полимеризации 1-винилбензимидазола. // ВМС (Б), 1986, т. 28, № 12, с. 903-905.
  114. Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. Синтез и электрофизические свойства полимеров 1-винилнафто[2,3]имидазола. // ЖПХ, 1996, т. 69,

вып. 9, с. 1553-1557.

115. Толпыгин И.Е., Шепеленко Е.Н., Ревинский Ю.В., Цуканов А.В., Дубонос А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. Флуоресцентные сенсоры на основе 2-замещенных ими дазолидинов. // ЖОХ, 2010, т. 46, вып. 8, с. 1180-1183.
116. Толпыгин И.Е., Ревинский Ю.В., Стариков А.Г., Дубонос А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. Эффективные pH-сенсоры на основе 1-(антрацен-9-ил-метил)-1H-бензимидазол-2-амин. // ХГС, 2011, № 10, с. 1491-1498.
117. Basabe-Desmonts L., Reinhoudt D.N., Crego-Calama M., Basabe-Desmonts L. Design of fluorescent materials for chemical sensing. // Chem. Soc. Rev., 2007, v. 36, № 6, p. 993-1017.
118. Hu J., Liu S. Responsive polymers for detection and sensing applications: current status and future developments. // Macromolecules, 2010, v. 43, № 20, p. 8315-8330.
119. Ojeda C.B., Rojas F.S. Recent development in optical chemical sensors coupling with flow injection analysis. // Sensors, 2006, v. 6, p. 1245-1307.
120. Thompson R.B. Fluorescence sensors and biosensors. // CRC, Taylor & Francis, 2006, 394 p.
121. Minkin V.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Tsukanov A.V. Chemosensors with crown ether based receptors. // ARKIVOC (Archive for Organic Chemistry), 2008, № 4, p. 90-102.
122. Лещук С.И., Анненков В.В., Даниловцева Е.Н., Сердюк Л.В., Мазяр Н.Л., Шмелева Е.А., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Иммуноадъювантная активность поли-1-винилимидазола и способ получения антител к корино-бактериям дифтерии на его основе // А.С. №2001128413/14, Б.И., 2003, № 15.
123. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А., Ичева И.А., Лещук С.И. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с поли-N-винилазолами. // ВМС (А), 2000, т. 42, № 11, с. 1804-1809.
124. Хачатрян С.Ф., Мацюян М.С., Канаян А.С., Аттарян О.С., Асратян Г.В., Агаджанов М.И. Экспериментальное исследование антидотной активности поливинилимидазола при свинцовых отравлениях. // Хим. ж. Арме-



нии, 2006, т. 46, № 2, с. 23-27.

125. Хачатрян С.Ф., Аттарян О.С., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В. Новый метод синтеза N-винилимидазола. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, № 1-2, р. 134-136.
126. Воронов В.К., Московская Т.Э., Глухих В.И., Резвухин А.И., Домнина Е.С., Скворцова Т.Т. Исследование парамагнитных комплексов 1-винилимидазолом по спектрам ЯМР. // Коорд. хим., 1979, т. 5, вып. 2, с. 218-227.
127. Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Ивлев Ю.Н., Чипанина Н.Н., Скоробогатова В.И., Мячин Ю.А. Комплексообразование 1-винилазолов с хлоридами марганца, железа, кобальта и меди. // ЖОХ, 1972, т. 42, вып. 3, с. 596-599.
128. Калмыков В.В., Моисеев Д.И., Иванов В.А. N-винилимидазолы. VI. Комплексообразование хлорида кобальта (II) с N-винилбензимидазолами и термические превращения комплексов. // ЖОХ, 1985, т. 55, вып. 5, с. 1176-1182.
129. Broekema R.J., Durville P.F.M., Reedijk J., Smit J.A. The coordination chemistry of N-vinylimidazole. // Trans. Metal. Chem., 1982, v. 7, № 1, p. 25-28
130. Щелоков Р.Н., Муравейская Г.С., Воропаев В.Н., Скворцова Г.Г., Домнина Е.С. Координационные соединения платины (II) с 1-винилимидазолом. // Коорд. хим., 1982, т. 8, № 4, с. 513-517.
131. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Урюпов О.Ю., Виноградов В.М. Комплекс сополимера 1-винил-имидазола и N-винилпирролидона с ацетатом цинка // А.С. № 2043998, Б.И. 1995.
132. Баходуров Ю.Ф. Дисс. "Комплексные соединения рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом" кандидата хим. наук. Душанбе, 2007, 245 с.
133. Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Сафармамадов С.М., Машали М.М. Комплексные соединения рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2011, т. 54, вып. 3, с. 23-27.
134. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Баходуров Ю.Ф. Аммиачно-1-этил-2-меркаптоимидазольные комплексы рения (V). // Докл. АН РТ, 2006, т. 49, № 5, с. 439-444.

135. Амнджанов А.А., Сафармамадов С.М., Баходуров Ю.Ф. Комплексообразование в системе  $H_2[ReOCl_5]$ -1-этил-2-меркаптоимидазол-6 моль/л HCl при 298 К. // Докл. АН РТ, 2007, т. 50, № 2, с. 31-35.
136. Амнджанов А.А., Сафармамадов С.М., Баходуров Ю.Ф. Роданидно-1-этил-2-меркаптоимидазольные комплексы рения (V). Координационные соединения и аспекты их применения. // Сб. научн. трудов Института естеств. наук, Тадж. гос. нац. ун-та. Душанбе, 2007, вып. 5, с. 49-54.
137. Bastida R., Gonzalez S., Rodriguez T., Sousa A., David E.F. Electrochemical Synthesis of Neutral Divalent Transition-Metal Complexes with Tetradentate Thioether Benzimidazole-Containing Ligands. // J. Chem. Soc., 1990, № 2, p. 3643-3646.
138. Castle P., James D.B., Smith B., Phillips D.C. Immobilization of actinides by electropolymerization // Pat. US4474688 A, № US 06/264,316, 1984.
139. Бухтиаров А.В., Михеев В.В., Лебедев А.В. Катодное расщепление связи N-H. Электрохимическое восстановление азотсодержащих гетероциклических соединений. // ЖОХ, 1990, т. 60, вып. 8, с. 1875-1881.
140. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И. Новые высокоактивные мономеры с пиразольным и индазольным циклами. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, №2, с. 292-293.
141. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И., Позина Е.Н. Полимеризация соединений с пиразольным циклом. // ВМС (Б), 1980, т. 22, № 3, с. 192-194.
142. Шаталов Г.В., Позина Е.Н., Михантьев Б.И., Преображенский С.А. Гидродинамические свойства растворов полимеров с пиразольным циклом. // ВМС(А), 1980, т. 22, № 4, с. 900-904.
143. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Гридчин С.А., Кузнецов В.А., Новиков В.И. Радикальная полимеризация мономеров с пиразольным циклом. // ВМС, т. 32(Б), № 1, 1991, с. 21-24.
144. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И., Скоробогатова Н.В. Синтез и полимеризация диалкиловых эфиров 1-винилпиразолдикарбоновой-3,5-кислоты. // Депонент, Воронеж, 1984, 13 с.
145. Гзырян А.Г., Егоян Р.В., Аттарян О.С., Даниелян В.А., Дарбинян Э.Г.

- Гомо- и сополимеризация изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 369-373.
146. Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г. Мацоян С.Г. Синтез и полимеризация 4-галогензамещенных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 511-516.
147. Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. Синтез и полимеризация изомерных 1-винил-3-метил-4-формил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 496-500.
148. Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Овакимян Э.В., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. Исследование сополимеризации винилацетата с некоторыми винилазолами. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1-3, с. 161-165.
149. Церунян В.В., Асатрян Г.В., Мацоян М.С., Дарбинян Э.Г. Синтез и полимеризация замещенных 4-винилпиразолов. // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 48-54
150. Дарбинян Э.Г., Церунян В.В., Асратян Г.В., Серая В.И., Мацоян С.Г. Способ получения замещенных 4-винилпиразолов // А.С. №3406913/23-04, Б.И. 1982, № 3.
151. Asratyan G.V., Tserynian V.V., Darbinian E.G. The synthesis of substituted 4-vinilpyrazoles. // IX Symp. Of the Chemistry of Heterocyclic Compound, Bratislava, 1987, p. 128.
152. Дарбинян Э.Г., Торосян Г.О., Церунян В.В., Асратян Г.В., Бабаян А.Т., Мацоян С.Г. Способ получения n-замещенных производных 3(5)- метилпиразола // А.С. № 996414, Б.И. 1983, № 6.
153. Воропаев В.Н., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Тетерин Ю.А., Баев А.С., Воропаева Т.К. Координационные соединения двухлористого палладия с 1-винилазолами. // Коорд. хим, 1984, т. 10, № 11, с. 1543-1548.
154. Bagley M.J., Nicholls D., Warburton B.A. Pyrazole complexes of cobalt (II). // J. Chem., Soc., A, 1970, p. 2694-2697.
155. Дарбинян Э.Г., Элиазян И.А., Элиазян Г.А., Саакян А.А., Муший С.Г. Способ получения пиразольных полихелатов // А.С. № 602512, Б.И., 1978,

№ 14.

156. Дарбинян Э.Г., Алаян С.В., Восканов С.Е., Киноян Ф.С., Мацоян М.С. Исследование процесса отверждения эпоксидных смол 3(5)-метилпиразольным полихелатом цинка. // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №4, с. 251-255.
157. Куш П.П., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Роль протонодонорных соединений в инициировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами. // ВМС(А), 1979, т. 21, № 8, с. 1697-1703.
158. Аракелян Н.М., Папян С.А., Исабекян С.Е., Дарбинян Э.Г. Синтез пиразольных полихелатов электрохимическим методом. // Арм. хим. ж., 1995, т. 35, № 6, с. 406-407
159. Аракелян Н.М., Папян С.А., Исабекян С.Е., Дарбинян Э.Г. Электросинтез пиразольных полихелатов в водной среде. // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 479-480.
160. Аракелян Н.М., Папян С.А., Исабекян С.Е., Дарбинян Э.Г. Электрохимический синтез 3(5)-метилпиразольных полихелатов двухвалентных металлов. // Электрохимия, 1983, т. 19, вып. 7, с. 940-942.
161. Аракелян Н.М., Маргарян К.С., Папаян С.А., Саргисян С.А. Электрохимические реакции 3(5)-метилпиразола с металлами разных валентностей. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 518-519.
162. Богданов Н.Н., Гарновский А.Д., Осипов О.А., Григорьев В.П., Гонтмахер Н.М. Новый электрохимический синтез N- и O-металлзамещенных азольного ряда // ЖОХ, 1976, т. 46, вып. 3, с. 675-680.
163. Бухтиаров А.В., Голышин В.Н., Кузьмин О.В., Кабанов Б.К., Томилов А.П., Чернышев Е.А. Катодное расщепление N-H-связи на переходных металлах. Электрохимическое восстановление алкилпиразолов. // Электрохимия, 1986, т. 22, вып. 10, с. 1299-1302.
164. Поздняков А.С. Автореф. дисс. "Полифункциональные (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола и нанокомпозиты на их основе" кандидата хим. наук. Иркутск, 2011, 22 с.
165. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т.В., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сапожников А.Н., Пройдакова О.А., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. Синтез и свойства нанокомпозитов серебра

- и золота в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола. // ЖСХ, 2010, т. 51, с. 109-112.
166. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т. В., Поздняков А.С., Ермакова Т.Г., Фадеева Т.В., Верецагина С.А., Трофимов Б.А. Антимикробная активность нанокомпозитов серебра и поли-1-винил-1,2,4-триазола. // Изв. АН, Сер. хим., 2011, № 4, с. 657-661.
167. Прозорова Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. Поздняков А.С., Емельянов А.И., Трофимов Б.А. Сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с акриловой кислотой. // Докл. РАН, 2014, т. 454, № 5, с. 545-547.
168. Прозорова Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Трофимов Б.А. Радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой. // Докл. РАН, 2014, т. 454, № 3, с. 298-299.
169. Ермакова Т.Г., Шаулина Л.П., Кузнецова Н.П., Ратовский Г.В., Соболева И.Н., Поздняков А.С., Прозорова Г.Ф. Сорбционное извлечение ионов благородных металлов сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом. // ЖПХ, 2012, т. 85, вып. 8, с. 1356-1363.
170. Грызлов Б.В., Петрик В.И. Способ очистки жидких радиоактивных отходов // А.С. № 2345430, Б.И. 2009, № 3.
171. Асратян Г.В. Комплексоны металлов ( $Au^{3+}$  и  $Pd^{2+}$ ) с соединениями пиразольного ряда. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 62-67.
172. Хачатрян С.Ф., Аттарян О.С., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Асратян А.С. Синтез и полимеризация 1-винил-1,2,4-триазола. Исследование токсикологических свойств и степени набухаемости редкосшитых поливинилтриазолов. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, № 4, с. 115-121.
173. Михантьев Б.И., Шаталова Г.В., Талкик В.Д., Воищев В.С., Воищева О.В. Получение 1-винил-1,2,3-триазолкарбоновой кислоты. // ВМС(Б), 1975, т. 17, № 6, с. 467-470.
174. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В., Галкин В.Д., Воищев В.С., Воищева О.В. Способ получения карбоцепных полимеров с 1,2,3-триазольными циклами. // А.С. № 1967371/23-5, Б.И. 1975, № 6.
175. Хусейнов К., Шаталов Г.В., Михантьев Б.И., Кисманов Б.Х. Полимериза-

- ция акриловых производных бензтриазолов. // ДАН Тадж. ССР, 1976, т. 19, № 11, с. 47-50.
176. Хусейнов К., Шаталов Г.В., Исмаилов Д.И. Полимеризация акрилоильного производного 1,2,3-триазола. // ДАН Тадж. ССР, 1986, т. 29, № 11, с. 671-674.
177. Хусейнов К., Шаталов Г.В. Полимеризация N-метакрилоил-1,2,3-триазола. // ДАН Тадж. ССР, 1988, т. 31, № 1, с. 40-43.
178. Шаталов Г.В., Воинова В.К., Новиков В.И. Реакционная способность N-винил-1,2,3-триазолов в радикальной гомо- и сополимеризации. // Всесоюзная конференция "Радикальная полимеризация". Тез. докл., Горький, 1989, с. 92.
179. Воищева О.В., Шаталов Г. Изучение структурных особенностей 1,2,3-триазола и его производных методом дипольных моментов. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1978, т. 21, № 10, с. 1437-1441.
180. Петрова Т.Л., Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Верещагин Л.И., Смирнов А.И. Способ получения полимеров винилнитротриазолов // А.С. № 2261873, Б.И. 2005, № 28.
181. Лидер Е.В. Дисс. "Синтез, структура и исследование координационных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола и пиразола" кандидата хим. наук. Новосибирск, 2009, 259 с.
182. Лидер Е.В., Елохина В.Н., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Пересыпкина Е.В. Координационные соединения кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом. // Коорд. химия, 2007, т. 33, № 1, с. 39-46.
183. Мабаткадамова К.С. Автореф. дисс. «Комплексные соединения рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5», кандидата хим. наук. Душанбе, 2011, 22 с.
184. Лопырев В.А., Кашик Т.Н., Протасова Л.Е., Ермакова Т.Г., Воронков М.Г. Исследование электрохимической полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола. // ВМС(Б), 1984, т. 26, № 8, с. 594-596.
185. Лопырев В.А., Кашик Т.Н., Ермакова Т.Г., Бродская Э.И. Электрохимически инициированная полимеризация винильных производных пяти-

- членных азотсодержащих ароматических гетероциклов. // ВМС(А), 1990, т. 32, № 1, с. 149-152.
186. Кашик Т.Н., Ермакова Т.Г., Вакульская Т.И., Протасова Л.Е., Лопырев В.А. Электрохимическое восстановление и инициирование полимеризации N-винилазолов. // XI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений «Новости электрохимии органических соединений». Тез. докл., Москва-Львов 1986, с. 282-283.
187. Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Stepanov A.A., Hall P.J., Kolesnikov V.A., Volkov A.G. Electrochemical Properties and Biological Activity of Carbon Materials Modified by Polypyrrole. // ECS Transactions, 2010, v. 25, № 19, p. 33-42.
188. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А., Гольдин М.М., Давыдов А.Д., Волков А.Г., Степанов А.А. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови. // Электрохимия, 2010, т. 46, № 5, с. 569-573.
189. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Аракелян Н.М., Васильев Ю.Б. Изучение процесса электрохимического синтеза металлокомплексов 1,2,4-триазола в водной среде. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 349-352.
190. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Гавалян В.Б., Асратян Г.В., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. Электрохимический синтез 1,2,4- и 3-амино-1,2,4-триазольных полихелатов двухвалентного железа, кобальта и никеля // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 635-640.
191. Островский В.А., Колдобский Г.И. Энергоемкие тетразолы // Росс. хим. ж., 1997, т. XLI, № 2, с. 84-98.
192. Burkardt L.A., Finnegan W.G., Smith R.L. Auxiliary igniter and sustainer // Pat. US 3332353 A, № 796,992 2, 1967.
193. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещагин Л.И., Гареев Г.А. Синтез, исследование и химическая модификация полимеров винилтетразолов. // ВМС(А), 1986, т. 28, № 4, с. 765-771.
194. Матвеева О.Н., Гальбрайт Л.С., Фрончек Э.В., Морозов В.А. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с полимерами винилтетразолов. // Химия древесины, 1982, № 1, с. 43-47.
195. Говорков А.Т., Мурышкина Е.В., Хохлова Г.П., Баннова Е.А. Радиацион-

- ная полимеризация 2-метил-5-винилтетразола в массе под действием УФ-излучения. // ВМС(А), 1991, т. 33, № 6, с. 1234-1238.
196. Саргисян С.А., Даниелян А.А., Погосян Г.М. Способ получения поли-5-винилтетразола // А.С. № 1781232, Б.И. 1992, № 46
197. Озерковский Б.В., Комратов Г.Н., Фролов Ю.Л. Перегруппировка двойных связей при полимеризации 2-метил-5-винилтетразола и разноразветвленность полимера // Докл. АН СССР., 1990, т. 315, № 1, с. 143-148.
198. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. Влияние природы растворителя на радикальную полимеризацию винилтетразолов. // ВМС(А-Б), 1995, т. 37, № 5, с. 747-751.
199. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. Полимеризация С- и N-изопропенильных производных тетразола. // ВМС(А-Б), 1998, т. 40, № 11, с. 1750-1756.
200. Игнатов С.К., Семчиков Ю.Д., Изволенский В.В. Квантово-химические расчеты электронных параметров двойной связи виниловых мономеров с гетероатомами. // ВМС(Б), 1995, т. 37, № 4, с. 709-712.
201. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Шивверновская О.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещагин Л.И. Электронное строение и активность винилтетразолов в радикальной гомополимеризации. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, № 10, с. 2234-2238.
202. Круглова В.А., Анненков В.В., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Бузилова С.Р., Казимировская В.Б., Кижняев В.Н., Левина М.Н. Синтез и исследование влияния на процесс гемокоагуляции поли-5-изопропенилтетразола. // Хим.-фарм. ж., 1989, Т. 23, № 2, с. 195-198.
203. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Бузилова С.Р. Специфические особенности радикальной полимеризации ионогенных С-винилтетразолов. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1990, т. 33, № 7, с. 106-109.
204. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. Полимеризация винилтетразолов в водных растворах роданит натрия. // Вестник Белорусского гос. университета. Сер. 2, Химия. Биология. География, 1991, № 2, с. 24-27.



205. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И. Разветвленные тетразол-содержащие полимеры. // ВМС(А), 2007, т. 49, № 1, с. 36-44.
206. Кижняев В.Н., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. Особенности полимеризации 5-винилтетразола в присутствии пероксидных инициаторов. // ВМС(Б), 1999, т. 41, № 4, с. 92-95.
207. Круглова В.А., Кижняев В.Н. О спонтанной полимеризации 5-винилтетразола в растворе. // ВМС, 1985, т. 27, № 4, с. 243-244.
208. Ратовский Г.В., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И. Влияние электронной структуры винилазолов на их активность при взаимодействии с радикалами. // ЖОрХ, 1996, т. 66, вып. 4, с. 648-651.
209. Гапоник П. Н. Дисс. "N-замещенные тетразолы: Синтез, свойства, строение и применение" доктора хим. наук. Минск, 2000, 317 с.
210. Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Kovalyova T.B. Copolymerization reactivities and electron structure of 2-alkyl-5-vinyltetrazoles. // Macromol. Chem., 1992, v. 193, № 6, p. 1369-1376.
211. Харатян В.Г., Гавалян В.Б., Асратян Г.В., Симонян Л.Х., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г. Сополимеризация 1- и 2-метил-5-винилтетразолов с хлоропреном. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 491-495.
212. Харатян В.Г., Маилян Н.Ш., Асатрян Р.С., Гаспарян М.Ц., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г. Сополимеризация 1-метил-5-винил-и 2-метил-5-винилтетразолов с акрилонитрилом. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 736-740.
213. Харатян В.Г., Маилян Н.Ш., Асатрян Р.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г. Радикальная сополимеризация 1-метил-5-винилтетразола со стиролом. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 5, с. 321-326
214. Гапоник П.Н., Чернавина Н.И., Ивашкевич О.А., Лесникович А.И. Синтез и некоторые свойства нового тетразолсодержащего полимера -поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола. // Докл. АН БССР, 1991, т. 35, № 10, с. 923-926.
215. Кашевский А.В., Мамалыга М.А., Петрова Т.Л., Сафронов А.Ю., Кижняев В.Н. Синтез и электрохимические приложения фторсодержащих сополимеров винилазолов для мониторинга оксида азота (II) в модельных био-

- системах. // ЖПХ, 2007, т. 80, № 2, с. 317-322.
216. Кижняев В.Н., Адамов Л.В., Покатилов Ф.А., Крахоткина Э.А., Петрова Т.Л., Смирнов А.И. Термодинамика взаимодействия с водой сополимеров 5-винилтетразол с различным гидрофильно-гидрофобным балансом. // ВМС (А,Б), 2009, т. 51, № 2, с. 218-224.
217. Кижняев В.Н., Крахоткина Э.А., Петрова Т.Л., Ратовский Г.В., Тюкалова О.В., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. Сополимеризация 5-винилтетразола с N-виниллактамами и свойства получаемых сополимеров. // ВМС(Б), 2010, т. 52, № 8, с. 1523-1529.
218. Саргисян С.А., Смбатян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацюян С.Г. Электрохимическая полимеризация 5-винилтетразола на стеклоуглеродном электроде. // Хим. ж. Армении, 1991, т. 50, № 1-2, с. 163-167.
219. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С., Мацюян С.Г. Влияние условий электролиза на выход и вязкость поливинилтетразола. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, № 1-2, с. 125-129
220. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М., Химия, 1988, 384 с.
221. Kumar D., Sharma R.C. Advances in conductive polymers. // Europ. Polym. J., 1998, v. 34, № 8, p. 1053-1232.
222. Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. // Materials Chem. and Phys., 1999, v. 61, № 3, p. 173-191.
223. Novák P., Müller K., Santhanam KSV, Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. // Chem. Rev., 1997, v. 97, № 1, p. 207-282.
224. Batich C.D., Laitinen H.A., Zhou H.C. Chromatic Changes in Polyaniline Film. // J. Electrochem. Soc., 1990, v. 137, № 3, p. 883-885.
225. Kovalchuk E.P., Whittingham M.S., Skolozdra O.M., Zavalij P.Y., Zavalij I.Yu., Reshetnyak O.V. Copolymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation. // Materials Chem. Phys., 2001, v. 69, № 1-3, p. 154-162.

226. Koval'chuk E.P., Whittingham M.S., Skolozdra O.M., Zavalij P.Y., Zavalij I.Yu., Reshetnyak O.V. Copolymers of aniline and nitroanilines: Part II. Physicochemical properties. // *Materials Chem. Phys.*, 2001, v. 70, № 1, p. 38-48.
227. Bernard C.M., Goff A.H.L., Zeng W. Elaboration and study of a PANI/PAMPS/ $\text{WO}_3$  all solid-state electrochromic device. // *Electrochim. Acta*, 1998, v. 44, № 5, p. 781-796.
228. Yousef U.S., Hathoot A.A., Abdel-Azzem M. Electrochemical synthesis and characterization of poly [8-(3-acetylimino-6-methyl-2, 4-dioxopyran)-1- aminonaphthalene] film electrodes in acidic aqueous medium. // *Eur. Polym. J.*, 2001, v. 37, № 6, p. 1267-1276.
229. Guo R., Barisci J.N., Innis P.C., Too C.O., Zhou D., Wallace G.G. Electrohydrodynamic polymerisation of 2-methoxyaniline-5-sulfonic acid. // *Synth. Met.*, 2000, v. 114, № 3, p. 267-272.
230. Yang C.H. Electrochemical polymerization of aniline and toluidines on a thermally prepared Pt electrode. // *J. Electroanal. Chem.*, 1998, v. 459, № 1, p. 71-89.
231. Матнишян А.А. Получение, структура и свойства полупроводниковых пленок на основе ацетиленовых полимеров. // *Успехи химии*, 1988, т. 57, № 4, с. 656-683.
232. Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л. Синтез, особенности строения и свойства полимерных органических полупроводниковых материалов. // *Хим. ж. Армении*, 2007, т. 60, № 4, с. 801-831.
233. Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р., Матнишян Л.А. Реакции присоединения к полиацетилену. // *ВМС*, 1994, т. 36, № 12, с. 2096-2098.
234. Кавальчук Е.П., Паздерский Ю.А., Аксиментьева Е.И., Панкевич Т.В., Крупак И.Н., Янчук А.Н. Способ электрохимического осаждения полиацетилена // *А.С. № 4794475/05, Б.И.* 1992, № 18.
235. Аксиментьев Е.И., Вовк О.М., Боднарюк-Лупша И. Электрохимическая полимеризация фенилацетилен и фуллерена электрода различной природы. // VII Международный фрумкинский симпозиум "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология". Тез. докл., Москва, 2000, с. 296-297.

236. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения). // Успехи химии, 1997, т. 66, № 5, с. 489-505.
237. Николаев Ю.А., Сресели О.М., Теруков Т.И., Марфичев А.Ю., Меленевская Е.Ю., Шаманин В.В. Способ получения электрокаталитической композиции на основе полипиррола // А.С. RU 2371453, Б.И. 2009, № 4.
238. Абашев Г.Г., Бушуева А.Ю., Шкляева Е.В. N-замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы: применение, получение, свойства и электрохимическая полимеризация. // ХГС, 2011, № 2, с. 167-197.
239. Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В. Электрохимия и спектроскопия электронпроводящих политиофенов. //Росс. хим. ж. (Ж.Росс.хим. общества им.Д.И.Менделеева), 2005, т. 49, № 5, с. 93-106.
240. Леви М.Д., Скундин А.М., Журавлева Т.С., Казаринова В.Е., Тайц С.З. Исследование анодно-осажденных политиофеновых пленок. Условия электросинтеза и влияние нуклеофильных компонентов раствора на электрохимическое допирование политиофена. // Электрохимия, 1988, т. 24, вып. 11, с. 1529-1533.
241. Леви М.Д., Скундин А.М., Казаринов В.Е. Механизм редокс-реакций ферроцен/ферроцениевой системы на плёночных политиофеновых электродах. // Электрохимия, 1989, т. 25, № 4, с. 471-478.
242. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Berlin A., Huchet L., Roncali J. Electrochemical synthesis and characterization of poly(4,4'(5')-bis[(3,4-(ethylenedioxy)thien-2-yl]tetrathiafulvalene) films: A new TTF-bithiophene regular copolymer. // J. Electroanal. Chem., 2001, v. 504, № 1, p. 64-70.
243. Garg S., Serruys P.W. Coronary Stents: Looking Forward. // J. Am. Coll. of Cardiol., 2010, v. 56, № 10, p. S.43-S.78.
244. Gunn J., Cumberland D. Stent coatings and local drug delivery. // Eur Heart J., 1999, v. 20, p. 1693-1700.
245. Hofman S. Recent developments in coated stents. // Curr. Intervent Cardiol. Rep., 2001, v. 3, p. 28-36.
246. Peng T, Gibula P, Yao K, Goosen M. Role of polymers in improving the results of stenting in coronary arteries. // Biomaterials, 1996, v. 17,

№ 7, p. 685-694.

247. Tanguay J, Zidar J, Phillips H, Stack R. Current status of biodegradable stents. // *Cardiol. Clin.*, 1994, v. 12, № 4, p. 699-713.
248. Stack R., Califf R., Phillips H., Pryor D., Quigley P., Bauman R., Tcheng J.E., Greenfield J.C. Interventional cardiac catheterization at Duke medical center. // *Am. J. Cardiol.*, 1988, v. 62, p. 3F-24F.
249. Lincoff AM, Schwartz RS, Giessen WJVD, Beusekom HMMV, Serruys PW, Holmes DR, et al. Biodegradable polymers can evoke a unique inflammatory response when implanted in the coronary artery. // *Circulation*, 1992, v. 86, p. 801-804.
250. Bar F., Veen F.V.D., Benzina A. New biocompatible polymer surface coating for stents results in a low neointimal response. // *J. Biomed. Mater. Res.*, 2000, v. 52, p. 193-198.
251. Edelman E., Adams D., Karnovsky M. Effect of controlled adventitial heparin delivery on smooth muscle cell proliferation following endothelial injury. // *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1990, v. 87, № 10, p. 3773-3777.
252. Whelan D., Giessen W.V.D., Krabbendam S., Vliet E.V., Verdouw P., Serruys P., Beusekom H.M.M. Biocompatibility of phosphorylcholine coated stents in normal porcine coronary arteries. // *Heart*, 2000, v. 83, № 3, p. 338-345.
253. Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Мышленникова В.А. Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 128 с.
254. Алексеева Т.А., Шаповалов В.А., Безуглый В.Д. Успехи в области электрохимической полимеризации мономеров. // *Прогресс электрохимии органических соединений*. М., Наука, 1983, с. 265-285.
255. Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. Гультяя В.П., Кривенко А.Г., Томилова А.П., М., Спутник, 2008, с. 315-377.
256. Саргисян С.А., Маргарян, К.С., Баклачян Р.А. Электрохимическая сополимеризация акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на стальном аноде. // *Хим. ж. Армении*, 2011, т. 64, № 3, с. 411-416.
257. Коршак В.В., Панкратов В.А. Термостойкие композиции. // *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1983, № 10, с. 2369.
258. Roman J. San Dosing and application of polymeric acrylic hydrogels for vas-

- cular surgery. // Mat. 5<sup>th</sup> European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials. Swiss Industries Fair, Basel, Switzerland, 1994, p. 171-173.
259. Островидова Г.У., Макеев А.В. Направленное регулирование биоактивных свойств многокомпонентных полимерных структур. // ЖПХ, 2002, т. 75, вып. 9, с. 1509-1512.
260. Kolzunova L.G., Kovarskii N.Ya. Formation features and electrochemical behavior of porous electropolymeric films. Electrically Based Microstructural Characterization. // MRS Proceedings, 1996, v. 411, p. 425-430.
261. Kolzunova L.G., Barinov N.N. The supramolecular structure of ultrafiltration membranes synthesized by electropolymerization. // Anal. Bioanal. Chem., 2002, v. 374, № 4, p. 746-748.
262. Анненкова В.З., Дианова Н.Г., Анненкова В.М., Угрюмова Г.С., Воронкова М.Г. Новый гемостатический полимер феракрил и его взаимодействие с белками плазмы крови. //Хим.-фарм. ж., 1980, № 7, с. 7-9.
263. Hodnett E.M. Polymers as anti-viral agents. // Polym. News., 1982, v. 8, № 5, p. 162-167.
264. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимический синтез полимерных покрытий на чисто железном электроде. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 4, с. 661-673.
265. Mania G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M. Coronary stents: A materials perspective. // Biomat., 2007, v. 28, p. 1689-1710.
266. Полякова В.М., Жаринова Т.А. Электрофоретические покрытия на основе полимеров. Киев, Наукова думка, 1979, 147 с.
267. Тертых Л.И., Кузнецова Т.В., Бабак А.А. Электроосаждение полиэтилгидросилоксана и водорастворимого алкидно-эпоксидного олигомера. // ЖПХ, 1986, № 6, с. 1291-1295.
268. Кабанов В.Я. Получение полимерных биоматериалов с использованием радиационно-химических методов. // Успехи химии, 1998, т. 67, № 9, с. 861-896.
269. Potts J.E., Clendinning R.A., Ackart W.B., Niegi W.D. Biodegradable plastic containers for seedling transplants. // Soc. Plast. Eng. Tech. Pap., 1975, v. 21, p. 567.

270. Саргисян С.А., Тавакалян Н.Б., Маргарян К.С., Саркисян А.С. Электроосаждение сополимеров винилацетата на стальном электроде. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, № 3, с. 381-388.
271. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для ВУЗов. 3-е изд., перераб., ХИМИЗДАТ, 2008, 448 с.
272. Zhao J., Ford C., Glatz C., Rougvie M., Gendel S. Polyelectrolyte precipitation of  $\beta$ -galactosidase fusions containing polyaspartic acid tails. // J. Biotechnol., 1990, v. 14, p. 273-284.
273. Wen Y-p., Dubin P.L. Potentiometric Studies of the Interaction of Bovine Serum Albumin and Poly(dimethyldiallylammonium chloride). // Macromolecules, 1997, v. 30, № 25, p. 7856-7861.
274. Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Глазкова Н.П., Чипанина Н.Н., Торяшинова Д.Д., Протасова Л.Е. Комплексы 1-винил-2-метилимидазола с хлоридами никеля, марганца, кобальта, железа, меди. // ЖОХ, 1976, т. 46, вып. 1, с. 168-171.
275. Чипанина Н.Н., Фролов Ю.Л., Казакова Н.А., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Воронков М.Г. Термодинамические параметры водородной связи 1-винил- и 1-этилазолов с фенолом. // Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 2, с. 371-373.
276. Annenkov V. V., Kruglova V.A. Mazyar N.L. Complexes of poly-5-vinyltetrazoles with weak polybases. // J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem., 1996, v. 34, № 4, p. 597-602.
277. Слуцкий Л.И. Биохимия нормальной и патологически измененной соединительной ткани. Л., Медицина, 1969, 375 с.
278. Markwardt F. Synthetic, low molecular thrombin Inhibitors. A new concept of anticoagulants? // Hemostasis, 1974, v. 3, № 4, p. 185-202.
279. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимическая сополимеризация N-винилазола с акриловой кислотой на железном и медном электродах. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 10, с. 1725-1727.
280. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С. Электросинтез биосовместимых полимерных покрытий на основе N-винилазолов. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, № 1, с. 126-131.

281. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Манукян Ш.М. Основные закономерности адсорбции винилимидазола на гладком платиновом электроде. // Уч. Записки ЕГУ, 2006, № 3, с. 62-66.
282. Говорова Е.М. Дисс. «Роль адсорбции органических веществ в процессах электроосаждения меди и разработка электролита блестящего меднения» кандидата хим. наук. Днепропетровск, 1997, 148 с.
283. Шостаковский М.Ф., Скворцова Г.Г., Глазкова Н.П., Домнина Е.С. Винилирование имидазола и бензимидазола. // ХГС, 1969, № 6, с. 1070-1072.
284. Махно Л.П., Ермакова Т.Г., Домнина Е.С., Татарова Л.А., Скворцова Г.Г., Лопырев В.А. Способ получения 1-винил-1,2,4-триазола // А.С. №464584, Б.И. 1975, № 11.
285. Лушников В.И., Хазова О.А., Громыко В.А., Васильев Ю.Б. Кинетика электродных процессов при электросинтезе Кольбе на платиновом и окисноплатиновом электродах. // Электрохимия, 1981, т. 17, № 2, с. 176-185.
286. Vassiliev Yu.B., Bagotzky V.S., Gromyko V.A. Kinetics and mechanism of the formation and reduction of oxide layers on platinum. I. Oxidation and reduction of platinum electrodes. // J. Electroanal. Chem., 1984, v. 178, № 2, p. 247-269.
287. Саргисян С.А., Смбатян А.Г., Маргарян К.С., Васильев Ю.Б. Адсорбция 5-винилтетразола на гладком платиновом электроде в области низких и высоких анодных потенциалов. // Электрохимия, 1997, т. 33, с. 108-110.
288. Гринберг В.А., Хазова О.А. Каневский Л.С. Васильев Ю.Б. Роль адсорбции фторорганических соединений в процессах анодного электросинтеза на платиновом электроде. // Электрохимия, 1980, т. 16, № 6, с. 889-892.
289. Аксиментьева Е.И., Миркинд Л.А., Ковальчук Е.П., Богословский К.Г. Электрохимическая полимеризация виниловых мономеров. Акрилонитрил в растворах серной кислоты. // Электрохимия, 1986, т. 22, № 4, с. 684-687.
290. Кажняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Синтез и свойства. // Успехи химии, 2003, т. 72, № 2, с. 159-182.
291. Круглова В.А., Воропаева Е.Ф., Анненков В.В., Кижняев В.Н. Синтез и



- свойства сополимеров 5-винилтетразола с акриловой кислотой. // Изв. ВУЗов. Сер. Хим. и хим. технол., 1987, т. 30, вып. 12, с. 105-109.
292. Маргарян К.С. Электрохимическая сополимеризация 5-винилтетразола с акриловой кислотой на аноде. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 1, с. 152-155
293. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М., Наука, 1998, 252 с.
294. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 2003, 104 с.
295. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И. Карбоцепные полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. // ВМС(С), 2008, т. 50, № 7, с. 1296-1321.
296. Маргарян К.С. Анодная сополимеризация 5-винилтетразола с N-виниллактамами. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 2, с. 333-338.
297. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., Химия, 1987, 256 с.
298. Okhapkin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. Effect of complexation of monomer units on pH- and temperature-sensitive properties of poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid). // Macromolecules, 2003, v. 36, № 21, p. 8130-8138.
299. Чаусер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов. // Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 4, с. 695-741.
300. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., Химия, 2000, 672 с.
301. Rao C.N.R., Muller A., Cheeltam A.K. The Chemistry of Nanomaterials. Weinheim: Wiley. VCH Verlag, 2004, 741 p.
302. Тарасевич М. Р., Орлов С. Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М., Наука. 1990, 238 с.
303. Riul Jr A., Gallardo Soto A.M., Mello S.V., Bone S., Taylor D.M., Mattoso L.H.C. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. // Synth. Met., 2003, v. 132, № 2, p. 109-116.

304. Agrawal A.K., Jenekhe S.A. Synthesis and Processing of Heterocyclic Polymers as Electronic, Optoelectronic, and Nonlinear Optical Materials. 2. New Series of Conjugated Rigid-Rod Polyquinolines and Polyanthrazolines. // *Macromolecules*, 1993, v. 26, № 5, p. 895-905.
305. Terzi F., Zanardi C., Martina V., Pigani L., Seeber R. Electrochemical, spectroscopic and microscopic characterisation of novel poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/gold nanoparticles composite materials. // *J. Electroanal. Chem.*, v. 619, № 1, p. 75-82.
306. Lemaire M., Garreau R., Garnier F., Roncali J. Polymeres conducteurs fonctionnalisés. I. Synthèse et electropolymerisation des alkyl-3-thiophenes. // *New J. Chem.*, 1987, v. 11, № 11, p. 703-708.
307. Sargsyan S.H., Sargsyan A.S., Sargsyan T.S., Margaryan K.S. Electrosynthesis semiconducting polymers and coatings. // *European Polymer Congress-2013, Piza (Italy)*, 2013, P3-97.
308. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ., М., Мир, 1982, 328 с.
309. *Solid State Electrochemistry*. Ed. Peter G. Bruce. Cambridge University Press. 1995, 334 p.
310. Маргарян К.С. Электрохимическая полимеризация этинилтетразола на различных электродах. // *Докл. НАН РА*, 2014, т. 114, № 2, с. 131-135.
311. Миркин Л.А., Тюрин Ю.М. Особенности электроокисления органических соединений при высоких потенциалах. В кн.: *Электросинтез и механизм органических реакций*. М., Наука, 1973, с. 181-250.
312. Рыбинская М.И. Комплексы моноолефинов: Методы элементоорганической химии. (Типы металлоорганических соединений переходных металлов). / Под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. М., Наука, 1975, кн. 1, с. 218-383.
313. Богословский К.Г., Миркин Л.А., Борисов Н.Б. О специфическом адсорбционном поведении ароматических карбоксилатов на окисленной платине. // *Электрохимия*, 1979, т. 15, вып. 5, с. 755.
314. Саргсян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Адсорбция 5-этинилтетразола на гладком платиновом электроде в широкой области

- потенциалов в кислом растворе. // Электрохимия, 1999, т. 35, № 7, с. 920-922.
315. Даниелян В.А., Оганесян Г.С., Мацюян С.Г. Комплексно-радикальная полимеризация и сополимеризация триаллилцианурата // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 1, с. 66-69.
316. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. Влияние диэлектрических свойств и строения водных растворов диаллиламмониевых солей на их реакционную способность в радикальной полимеризации. // ВМС(А), 2008, т. 50, № 3, с. 434-445.
317. Корнильева В.Ф., Мастерова М.Н., Гарина Е.С., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С., Каргин В.А. Полимеризация аллилового спирта и аллилацетата в присутствии хлористого цинка. // ВМС (А), 1971, т. 13, № 8, с. 1830-1843.
318. Даниелян В.А., Оганесян Г.С., Мацюян С.Г. Кинетика комплексно-радикальной полимеризации триаллилцианурата. // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 199-205.
319. Toba M., Nakashima T., Kawai T. Synthesis, optical and electrochemical properties of arylenevinylene-based  $\pi$ -conjugated polymers with imidazolium units in the main chain // J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem., 2011, v. 49, № 8, p. 1895-1906.
320. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Термостойкие полимерные покрытия на основе триаллилцианурата. // ЖПХ, 2014, т. 87, вып. 12, с. 1863-1865.
321. Кондратьев В.В., Бабкова Т.А., Елисеева С.Н. Структура и электрохимические свойства композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями металлического палладия. // Электрохимия, 2012, т. 48, № 2, с. 226-233.
322. Kim J., Lee H., Shin J., Kim Y., Joe Y., Oh H., Park C., Kwon S. Synthesis and characterization of new blue light emitting material with tetraphenylsilyl. // Syth. Met., 2005, v. 150, № 1, p. 27-32.
323. Jenkins I.H., Pickup P.G. Electronically conducting polymers containing conjugated bithiazole moieties from bis(thienyl)bithiazoles. // Macromol., 1993, v. 26, № 17, p. 4450-4456.

324. Дубровский Р.А., Аксimentьева Е.А. Анодный синтез и свойства полиаминотиазола. // Электрохимия, 2008, т. 44, № 2, с. 252-255.
325. Aldissi M., Nytray A.M. Electrochemical Synthesis and Characterization of New Conducting Polyheterocycles". ACS Books Series "Polymers for High Technology Electronics and Photonics" // M. Bowden and S. Turner ed., 1987, v. 346, p. 559.
326. Bartlett P.N., Chung L.Y., Moore P. Conducting polymer films. Attachment of pyrrole groups to open-chain nitrogen-containing ligands and related species. // Electrochim. Acta, 1990, v. 35, № 8, p. 1273-1278.
327. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимический синтез и свойства полимерных пленок на основе аминотиазола. // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, № 1, с. 135-139.
328. Tarraga A., Molina P., Curiel D., Desampazados Velasco M. Synthesis of the first homobimetallic thiazole–ferrocene ligand displaying metal–metal interaction and redox-switchable proton affinity. // Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 8453-8457.
329. Hutchison G.R., Ratner M.A., Marks T.J. Electronic structure and band gaps in cationic heterocyclic oligomers. Multidimensional analysis of the interplay of heteroatoms, substituents, molecular length, and charge on redox and transparency characteristics. // J. Phys. Chem., 2005, v. 109, № 8, p. 3126-3138.
330. Осипов О.А., Богдашев Н.Н., Григорьев В.П., Гарновский А.Д. Способ получения N-металлопроизводных азолов // А.С. № 1773886/23-4, Б.И. 1972, № 41.
331. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Электрохимический синтез имидазольных полихелатов некоторых двухвалентных металлов. // Ученые записки ЕГУ, 1998, № 2, с. 57-59.
332. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л., Химия, 1966, 336 с.
333. Оглезнева Н.М., Лаврeнeва Л.Г. ИК спектры в области валентных колебаний связи мателл-лиганд комплексов металлов с тетразолами. // ЖНХ, 1985, т. 59, № 6, с. 1473-1478.
334. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Смбатян А.Г., Мацоян С.Г. Электросинтез и свойства полимерных хелатов на основе тетразола. // Хим. ж. Арме-

- нии, 1996, т. 49, № 1-3, с. 165-169.
335. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Электросинтез бензимидазольных полихелатов некоторых двухвалентных металлов и их производных. // ЖПХ Армении, 2002, № 1-2, с. 14-19.
336. Домнина Е.С., Ивлев Ю.Н., Шергина Н.И., Чипанина Н.Н., Белоусова Л.В., Фролов Ю.Л., Скворцова Г.Г. Синтез и спектральные исследования 1-ви-нилазолов с хлоридом никеля. // ЖОХ, 1971, т. 41, вып. 5, с. 1102-1106.
337. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Механизм электрохимического синтеза имидазольных полихелатов. Катодное расщепление N-H связи. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, № 3-4, с. 93-98.
338. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., Химия, 2000, 672 с.
339. Макар О.М., Слободян З.В., Ковальчук Е.П., Бабей Ю.И. Повышение износостойкости пар трения с помощью некоторых полимеров и металлополимеров. // Физико-химическая механика материалов, 1982, № 1, с. 103.
340. Ковальчук Е.П., Цветков Н.С., Крупак И.Н., Присяжный В.М. Способ получения покрытий // А.С. № 882643, Б.И. 1981, № 43.
341. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Синтез металлсодержащих полимерных покрытий на основе 5-винилтетразола и триакрилоилгексагидро-симм-триазина // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, № 1-2, с. 130-135.
342. Саргисян С.А., Саакян Л.А., Маргарян К.С. Электросинтез поли-5-винилтетразольного полихелата железа. // Электрохимия, 1998, т. 34, № 8, с. 917.
343. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Полимерные хелаты Fe, Co и Ni на основе 5-этинил-2Н-тетразола. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 7, с. 1190-1193.
344. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Красицкий В.А., Тузик А.А., Лесникович А.И. Водорастворимые полимерные комплексы кобальта (II) и никеля (II) с азолат-анионами. // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 9, с. 1546-1551.
345. Hubinger S., Hall J.H., Purcell W.L. N15 NMR-studies of tetrazole complexes of pentaamminecobalt(III) implications concerning the transition-state for link-

- age isomerization. // Inorg. Chem., 1993, v. 32, № 11, p. 2394-2398.
346. Serebryanskaya T.V., Yung T., Bogdanov A.A., Schebet A., Jonsen S., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Ibrahimova J.A., Garbusenco T.S., Kolesnikova T.S., Melnova N.I., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of New Tetrazole-based Platinum (II) and Palladium (II) Chlorido Complexes – Potent Cisplatin Analogues and Their Trans Isomers // J. Inorg. Biochem., 2013, v. 120, p. 44-53.
347. Palopoli S.F., Geib S.J., Rheingold A.L., Brill T.B. Synthesis and modes of coordination of energetic nitramine ligands in copper (II), nickel (II), and palladium (II) complexes. // Inorg. Chem., 1988, v. 27, p. 2963-2971.
348. John E.O., Willett R.D., Scott B., Kirchmeier R.L., Shreeve J. 5-(Perfluoroalkyl)tetrazoles.eta.5 ligands in solution and .mu.-2,3-.eta.2 ligands in solid complexes. // Inorg. Chem., 1989, v. 28, № 5, p. 893-897.
349. Richards L., LaPorte M, Maguire R., Richards J.L., Diaz Jr. Synthesis and characterization of a soluble polymeric 5-phenyltetrazolate bridged aquo cobalt (II) complex. // Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 28, p. 119-122.
350. Richards L., Koufis I., Chan C.S., John L., Cotter C. Soluble, polymeric Fe(II) tetrazolate complexes. // Inorg. Chim. Acta., 1985, v. 105, № 3, p. 21- 23.
351. Лебедев А.В. Дисс. «Новые препаративные аспекты синтеза и применения элементоорганических синтонов» доктора хим. наук. Москва, 2009, 341 с.
352. Бухтияров А.В., Голышин В.Н., Кузьмин О.В., Кабанов Б.К., Томилов А.П., Чернышев Е.А. Катодное расщепление связи О-Н электрохимическое восстановление алифатических спиртов и фенола. // ЖОХ, 1986, т. 56, № 6, с. 1356-1361.
353. Чанкашвили М.В., Цурцумия Г.С., Денисова О.О., Агладзе Т.Р. Механизм реакции образования цикlopentadiенильного иона при электролизе раствором цикlopentadiена в диметилсульфоксиде. // Электрохимия, 1982, т. 18, № 3, с. 312-317.
354. Чанкашвили М.В., Денисова О.О., Агладзе Т.Р. Электровосстановление воды из диметилсульфоксидных растворов: научное издание. // Электро-

- химия, 1982, т. 18, № 3, с. 318-325.
355. Благитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. История серебряной терапии с 18-го века по 2003 год «Серебро в медицине». Новосибирск, Наука-Центр, 2004, 254 с.
356. Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Нанокompозиты серебра и поли-1-винил-1,2,4-триазола. // ДАН, 2008, т. 420, № 3, с. 344-345.
357. Мячина Г.Ф., Конькова Т.В., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. Наночастицы золота, стабилизированные водорастворимым биосовместимым поли-1-винил-1,2,4-триазолом. // ДАН, 2010, т. 431, № 1, с. 50-51.
358. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т.В., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. Особенности формирования наночастиц серебра в полимерной матрице. // ДАН, 2011, т. 437, № 1, с. 50-52.
359. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Формирование композиционных полимерных покрытий на чистом железе. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 493-495.
360. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии, 2008, т. 77, № 3, с. 242-269.
361. Laborde H., Leger J.M., Lamy C. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline. // J. Appl. Electrochem., 1994, v. 24, № 3, p. 219-226.
362. Mourato A., Viana A.S., Correia J.P., Siegenthaler H., Abrantes L.M. Polyaniline films containing electrolessly precipitated palladium. // Electrochim. Acta, 2004, v. 49, № 14, p. 2249-2257.
363. Обрезков Н.П., Иванов В.Д., Малев В.В. Электрохимические свойства родий- и золотосодержащих пленок полианилина. // Электрохимия, 2012, т. 48, № 5, с. 529-537.
364. Dodouche L., Epron F. Promoting effect of electroactive polymer supports on the catalytic performances of palladium-based catalysts for nitrite reduction in water. // Appl. Cat., B, 2007, v. 76, p. 291-299.

365. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Металлосодержащие полимерные покрытия на основе поли(2-аминотиазола). // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 6, с. 1011-1013.
366. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Электросинтез и свойства золотосодержащих пленок полиаминотиазола. // Доклады НАН РА, 2014, т. 114, № 3, с. 257-260.
367. Hatchett D.W., Josowicz M., Janata J. Electrochemical Formation of Au Clusters in Polyaniline. // Chem. Mater., 1999, v. 11, № 10, p. 2989-2994.
368. Леви М.Д., Скундин А.М., Журавлева Т.С. Исследование анодно-осажденных политиофеновых пленок. Условия электросинтеза и влияние нуклеофильных компонентов раствора на электрохимическое допирование политиофена. // Электрохимия, 1988, т. 24, № 11, с. 1529-1533.
369. Fennimore C.P., Martin F.J. Candle type test for flammability of polymers. // Modern Plastics, 1966, v. 44, № 3, p. 141
370. Корякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий. 2-е изд., перераб. и доп., М., Химия, 1989, 208 с.
371. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. Особенности адсорбции органических веществ на платине. // Кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М., Наука, 1966, с. 38-64.
372. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Промежуточные хемосорбированные частицы в электрокатализе. // Успехи химии, 1975, т. 44, № 11, с. 1942-1955.
373. Хризолитова М.А., Миркинд Л.А., Васильев Ю.Б., Фиошин М.Я., Багоцкий В.С. Адсорбция бутадиена и совместная адсорбция бутадиена и метанола на платиновом электроде. // Электрохимия, 1972, т. 8, № 7, с. 1004-1007.
374. Саргисян С.А., Хазова О.А., Васильев Ю.Б. // Адсорбция пропилена на гладком платиновом электроде. Электрохимия, 1981, т. 17, № 3, с. 443-447.
375. Тюрин Ю.М., Володин Г.Ф. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt анода окислами. // Электрохимия, т. 6, № 8, с. 1186- 1189.
376. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их ос-



нове: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов и фак.: 2-е изд., испр. и доп., М.-Л.: Химия, 1966, 768 с.

- 377. Вацулик П. Химия мономеров. М., Изд-во иностр. лит., 1960, 735 с.
- 378. Wegler R., Ballauf A. Über die Reaktion der Nitrilgruppe mit Formaldehyd. // Chem. Ber., 1948, Bd 81, № 6, S. 527-531.
- 379. Dudley J.R., Thurston J.T., Schaefer F.C., Holm-Hansen D., Hull C.J., Adams P. Cyanuric chloride derivatives. III. Alkoxy-s-triazines. // J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 2986-2987.
- 380. Алешунин П.А., Есиков К.А., Островский В.А. Первые примеры металл-катализируемых кросс-сочетаний винил- и этинилтетразолов с арилгалогенидами. // ХГС, 2010, № 11, с. 1733-1735.
- 381. Ясницкий Б.Г., Дольберг Е.Б. Методы получения хим. реактивов и препаратов // М., изд. Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ, 1964, вып. 10. 108 с.
- 382. Сидорина Н.Е., Климошкин Ю.Н. Диазо- и азосоединения: практикум. Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2009, 118 с.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Бреванского филиала

ВНХ АН СССР

член-корр. АН АрмССР, профессор

А.Л.Микаелян

" 11 " 04 1991 г.



### А К Т

#### о биосовместимости полимерных покрытий.

Полученные в ИОХ АН Арм ССР полимерные покрытия на основе акриламида и триакрилоилгексагидро - симм-триазина , а также модифицированная формальдегидом , были вживлены в скелетную мышцу собаки. Как показал результат патолого-анатомического исследования проведенного на биопсионном материале на 10-15 сутки после вживления инородного тела в зоне вживания повреждений и участков воспалений не выявлено.

Токсические реакции отсутствовали.

И.О.зав.экспер.отд.

Чахмакчян Ю.Г.

Врач - лаборант отдела морфологии

Степанян Г.Г.

Научный руководитель НИИ  
прикладной химии “АРИАК”  
д.х.н., профессор Г.В. Асратян

[illegible]

испытания поли-[бис-(бензимидазолато)цинка(II)]  
в качестве отвердителя эпоксидной смолы

Испытуемое соединение представляет собой неплавкий порошок белого цвета, нерастворимый в воде и органических растворителях.

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <b>Состав I</b>          |    |
| Эпоксидная смола (ЭД-20) | 90 |
| ПБИЦ                     | 10 |
| <b>Состав II</b>         |    |
| ЭД-20                    | 92 |
| ПБИЦ                     | 8  |
| <b>Состав III</b>        |    |
| ЭД-20                    | 96 |
| ПБИЦ                     | 4  |

**Композиции готовились следующим образом**

В фарфоровую чашку помещали эпоксидную смолу ЭД-20 и ПБИЦ в количестве 5-10 масс.% и совмещают их механическим смешением при температуре 18-22 °С в течение 10-15 мин. Затем смесь, представляющую собой пастообразную вязкую массу, наносят на

предварительно зашкуренную и обезжиренную поверхность пластинки из стали-3 и выдерживали в термошкафу при 180-200 °С в течение 4 час. После чего определяли термостойкость и прочность при сдвиге отвержденной композиции.

Прочность на сдвиг клеевого соединения пластин из Ст-3 определяли на разрывной машине WPM фирмы VEB.

Для сравнения использовали композицию, содержащую 5-10 масс.% поли-[бис-3-метилпиразолато цинка]-(II) (А.С. СССР № 602512, 1978).

Испытания показывают, что при использовании поли-[бис(бензимидазолато)цинка(II)] в качестве отвердителя эпоксидной смолы прочность клеевого шва при 20 °С повышается 4,6-7 раза (18,5-23) МПа вместо 2,6-4,6, повышается (20-40 °С) и термостойкость отверженной композиции (290-320 вместо 270-280), по сравнению с известными отвердителями того же класса соединений.

Таким образом, новое соединение обладает повышенными свойствами отвердителя и может быть предложен в качестве отвердителя эпоксидной (ЭД-20) смолы.

Доктор химических наук



Н.М. Морлян

Кандидат химических наук



А.М. Арзуманян

## **SUPPLEMENTARY AGREEMENT #1 TO THE PROJECT AGREEMENT #A-1358**

The International Science and Technology Center (hereinafter referred to as "**the Center**") and the State Engineering University of Armenia (hereinafter referred to as "**the Institute**"), represented for the purpose of the signature of this Agreement (hereinafter referred to as "**the Agreement**") by their authorized representatives (with the Center and the Institute hereinafter referred to collectively as "**the Signatory Parties**"),

TAKING INTO ACCOUNT THE FOLLOWING CONSIDERATIONS:

The United States of America, Japan, the Russian Federation and, acting as one Party, the European Atomic Energy Community and the European Community (with these two organizations hereinafter referred to as "**the European Community**") signed the Agreement Establishing the International Science and Technology Center on November 27, 1992 (hereinafter referred to as "**the ISTC Agreement**") and the Protocol on Provisional Application of the Agreement Establishing the International Science and Technology Center on December 27, 1993 (hereinafter referred to as "**the ISTC Protocol**").

The Republic of Georgia, the Republic of Armenia, the Republic of Belarus, the Republic of Kazakhstan, the Kyrgyz Republic, Norway, the Republic of Korea, the Republic of Tajikistan and Canada have acceded, and additional States may accede, to the ISTC Agreement and to the ISTC Protocol to participate in the activities of the Center,

The Center is a legal entity and has been registered by the Ministry of Foreign Affairs of the Russian Federation as an international organization with its headquarters in Moscow,

The Institute is a legal entity established under the law of the Russian Federation,

The Governing Board of the Center has approved the financing of a project entitled "Development and Study on Thromboresistant Polymers and Coverings for Implantants and Miscellaneous Medical Articles" (hereinafter referred to as "**the Project**") through the Center in the domain covered by the Agreement, and with participation of the Institute under the leadership of the Research Center of Radiation Medicine and Burns (hereinafter referred to as "**Leading Institute**"),

The European Community has agreed to provide financial support for the Project,

The Center and the Leading Institute had signed Project Agreement #A-1358 (hereinafter referred to as "**Project Agreement**").

As set forth in the ISTC Agreement, funds received by a legal entity in connection with the Center's projects shall be excluded in determining the profits of that organization for the purpose of tax liability and funds received by persons in connection with the Center's projects shall not be included in these persons' taxable incomes,

HAVE AGREED AS FOLLOWS:

### **Article 1 - Scope of the Agreement**

1.1 The Institute shall carry out the work plan set forth in the Project Agreement in the part covering the activities of the Institute. All Project activities subject to this Agreement are to be executed by the Institute, using only funding provided by the Center and/or sources approved by the Center. The Institute shall notify the Center immediately if it determine at any time to utilize any other funding sources to execute such Project activities.

1.2 Additional terms and conditions of the Agreement are specified in the Project Agreement and respective Annexes to Project Agreement which form an integral part of the Agreement. In the case of conflict between any provision in the Agreement and any other provisions of the Project Agreement, the latter shall prevail.

### **Article 2 - Duration of the Project**

The duration of the Project is to be 36 months from October 1, 2006.

### Article 3 - Financial Contribution of the Center

3.1. The total cost of the Institute activities to the Center under the Agreement shall not exceed US \$120,312. The sum of the advance payments under the Project to the Institute shall not exceed US\$6,306.

3.2. All payments by the Center are to be made in accordance with terms and conditions of the Project Agreement and in particular include:

- advance payments to the designated bank accounts of the Institute (payment currency is USD);
- direct cash transfers to the bank accounts of Individual Participants in USD, as grants.
- in-kind contributions by the Center(equipment, materials, travels)

### Article 4 - Cost Statements by the Recipient

The Institute shall submit to the Center through the Leading Institute the cost statements in the format and at the level of details sufficient for Leading Institute to fulfill its obligations to that effect, as defined in the Project Agreement.

### Article 5 - Reports and Other Project Outputs

For compiling integrated project reports and their further submission to the Center, the Institute shall submit to the Leading Institute the technical information as required in the Project Agreement, and under the time schedules and terms agreed between the Leading Institute and the Institute.

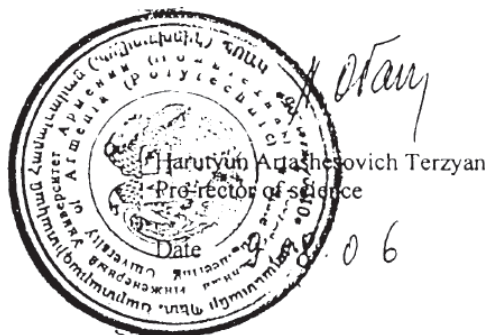
For the Center



Norbert Jousten  
Executive Director

Date 27.7.06

For the Institute







UNIVERSITÀ DI PISA

DIPARTIMENTO DI PATOLOGIA SPERIMENTALE,  
BIOTECNOLOGIE MEDICHE, INFETTIVOLOGIA ED EPIDEMIOLOGIA

SEZIONE DI PATOLOGIA GENERALE E CLINICA - Scuola Medica, Via Roma 55 - 56126 Pisa. Tel. 050.2218558 - Fax 050.2218557

Ms. Lyudmila M. Mitina  
Senior Project Manager  
ISTC, Moscow  
mitina@istc.ru

**Re: ISTC A-1358 Project – 2<sup>nd</sup> Annual Report – Evaluation by Foreign Collaborator**

In their 2<sup>nd</sup> Annual Report on activities, pertaining the Project "*Development and study on thromboresistant polymers and coverings for implantants and miscellaneous medical articles*", Dr. A. Hovhannesyan and his Coworkers describe a series of accurate and extensive studies, carried out on the basis of results achieved during the previous year of project. Research activities have included physico-chemical studies (polymerization of vinyl azoles, synthesis of various vinyl acetate copolymers) as well as medico-biological ones (antibacterial properties, toxicological evaluation, hemocompatibility etc.).

Thus, on the one hand the research Team was able to obtain the extensive characterization of newly synthesized materials (*experiments planned as Tasks 1 & 2*). A first section of the Report describes in full detail the procedures followed during optimization of the process of synthesis and obtainment of coverings by deposition of polymers on solid substrates (electrochemical precipitation, electrodeposition from aqueous dispersions). Studies appear to have been performed at high technological level, and a wealth of critical information is described in full detail in this section.

On the other hand, a second conspicuous part of the Report is dedicated to analysis of interactions of polymers with blood and tissue constituents (*experiments planned as Task 3*). In vitro studies have been aimed to verify the effects of polymers on erythrocytes (haemolysis, erythrocyte aggregation), and thrombocytes (number and adhesive properties). In vivo studies were performed in rats, in which polymer films had been implanted (intraperitoneally or subcutaneously). This part of research has analyzed the effects on immune system (reactivity of splenocytes after immunization with hetero-antigens), thrombocytes (thromboresistance of polymer coverings), and bone marrow cells (proliferative ability). Additional experiments were performed by implanting polymer-covered, X-ray treated spring-like stents in vessels of rabbits (femoral or auricular veins), in order to appreciate preservation in time of polymer coverings, as well as the effects of materials on blood coagulation parameters; this part of the Project is presently under continuation. As observed with the previous physico-chemical part of the Report, the same comments apply to this medico-biological section, which again contains a wealth of information of great value, providing the rationale upon which subsequent studies can be safely planned.

In the attempt to evaluate toxicological parameters of polymers under testing at the cellular level, a series of distinct polymer coverings were shipped to my laboratory at the Dept. of Experimental Pathology in Pisa (Italy), and tested for cytotoxic effects in cell cultures in vitro. The required sterilization step was performed by autoclavation (high temperature) of polymer-covered metal



specimens: this procedure however introduced some degree of undesired alteration of chemical-physical properties of materials. The results obtained cannot be considered as fully reliable at this stage, and this part of research activities is therefore being re-scheduled for the third year, using a different, less invasive sterilization procedure.

\* \* \*

Overall, the opinion I am expressing about the advances achieved by A-1358 Project, its scientific management, and the degree of collaboration with my laboratory in Pisa is fully positive. Research activity is being carried out with great efforts and utter accuracy, and I expect that results will continue to attain the present degree of quality and reliability.

**Pisa, 27.11.2008**



**Prof. Alfonso Pompella**

ISTC A-1358 / Foreign Collaborator



**FCTUC DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Rua Larga 3004-535 Coimbra, Portugal

Tel.: +351 239 852 080 Fax: +351 239 827 703

<https://woc.uc.pt/quimica>

Executive Director  
International Science and Technology Center  
Luganskaya ulitsa, 9  
115516 Moscow

26 November 2008

Ref.: ISTC Project No. A-1358 "Development and study on thromboresistant polymers and coverings for implantants and miscellaneous medical articles".

Dear Sir,

I have reviewed the report of the second year of the Project "Development and study on thromboresistant polymers and coverings for implantants and miscellaneous medical devices". This has been particularly concerned with studying how to best manufacture new thromboresistant polymers for coating implants by radical and electrochemical polymerisation with systematic variation of the reaction conditions for process optimisation, characterising the polymers obtained by physical and chemical techniques, applying them as coatings and testing model coated-stents *in vivo* and *in vitro*. This has been done through a considerable amount of experimental work and analysis of experimental data, which are described in the extensive report. All proposed goals have been achieved, which places the project and project team in an excellent position to be able to carry out the 3<sup>rd</sup> year's research without any change in the proposed work plan.

Publications have been produced, which will surely increase in the future, and an international conference was organised, which aids in promoting these contributions to the international community of scientific researchers.

Yours sincerely,

*Christopher M.A. Brett*

Prof. Christopher Brett, MA, DPhil, DSc, CChem, FRSC

University of Coimbra

President of the International Society of Electrochemistry

Tel/FAX: +351-239-835295

[brett@ci.uc.pt](mailto:brett@ci.uc.pt)

**a948**

---

**From:** "Alfonso Pompella" <apompella@biomed.unipi.it>  
**To:** "a948" <a948@web.am>  
**Sent:** Thursday, February 26, 2009 6:09 PM  
**Attach:** Data.jpg; Graph.jpg  
**Subject:** To Prof. A. Hovhannesyan: Results (II)

Dear Ashot!

Finally I can give you complete results concerning the cytotoxicity of specimens received from Yerevan last november 2008. Attached please find two files which have been completed by my coworker Dr. A. Corti.

This time we have used pulmonary A549 epithelial cells. Each number represents the percentage of living cells found in treated culture wells as compared to untreated controls, after 48 hrs of incubation with polymer specimens. As can be appreciated, for some of the specimens a strong cytotoxic/cytostatic effect was apparent. As the polymers are just dipped into the culture medium and do not touch cells, we have to assume that some material gets dissolved into culture medium. No problem of turbidity (as last time) was observed this time, and the results should therefore be quite reliable.

I hope you can make your own considerations from your side, basing on the actual chemistry of each specimen. Please keep me informed of your opinion, and do not hesitate to contact me for any additional question!

With best greetings and regards to All of you,  
I remain -  
(:-)

Yours  
Alfonso

3/4/2009

## EXPERIMENTS WITH POLYMER-COATED METAL SPECIMENS (JAN. 2008)

(Prof. Pompella, Dr. A. Corti- University of Pisa Medical School)

Human fetal lung fibroblasts (MRC-5 line) were used.

"T"-shaped specimens were autoclaved at 121°C for 20 min and dried at 37% overnight prior to use. Autoclavation resulted in some apparent deterioration of coatings.

Incubation with cells was carried out in 96-well plastic plates (37°C, 5% CO<sub>2</sub> atmosphere. 48 hrs later, incubation medium was removed (in some wells it was dark, as if some coating had dissolved). Cells were washed once with fresh medium, then WST-1 reagent was added (this tetrazolium salt is only processed by intact mitochondria, thus the colour generated is an indication of the number of living cells in the well).

Some specimens (SAS 1,5,7,10,11,13,17,18; AOS 1,5) were further deteriorated during incubations (darkened). SAS-1 and SAS-13 presented with dark precipitates on the well bottom, which prevented correct analysis of cell number.

The reported percentages are calculated taking as 100% the values measured in wells incubated in the absence of "T" specimens. It should be considered that usually at least 4-6 replicates are necessary in order to obtain reliable data - thus, this first set of incubations should only be regarded as indicative.

|       | % of cell number present in controls trattamento | Cytotoxic/ cytostatic effect | observations                     |
|-------|--------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| SAS 1 | ND                                               | ?                            | dark, with precipitates          |
| 2     | 10,65                                            | +++                          | normal                           |
| 3     | 72,14                                            | +                            | normal                           |
| 4     | 80,50                                            | +                            | normal                           |
| 5     | ND                                               | ?                            | dark, without precipitates       |
| 6     | 27,36                                            | +++                          | yellow (=acidification)          |
| 7     | -5,47                                            |                              | nearly normal                    |
| 8     | 51,24                                            | ++                           | yellow (=acidification)          |
| 9     | 67,36                                            | ++                           | normal                           |
| 10    | ND                                               | ?                            | dark, without precipitates       |
| 11    | 100,20                                           | -                            | normal                           |
| 12    | 115,12                                           | -                            | normal                           |
| 13    | ND                                               | ?                            | dark, with precipitates          |
| 14    | 14,68                                            | +++                          | normal                           |
| 15    | 110,95                                           | -                            | normal                           |
| 16    | 17,81                                            | +++                          | normal                           |
| 17    | 62,59                                            | ++                           | normal                           |
| 18    | 85,87                                            | +                            | normal                           |
| AOS 1 | ND                                               | ?                            | dark, with precipitates (little) |
| 2     | 51,84                                            | ++                           | normal                           |
| 3     | 128,26                                           | -                            | normal                           |
| 4     | 109,75                                           | -                            | normal                           |
| 5     | ND                                               | ?                            | dark, with precipitates (little) |
| 6     | 107,36                                           | -                            | normal                           |
| 7     | 8,86                                             | +++                          | normal                           |
| 8     | 110,35                                           | -                            | normal                           |
| 9     | 84,68                                            | +                            | normal                           |
| 10    | 76,32                                            | +                            | Normal                           |

