

А. Д. Помогайло
Г. И. Джардималиева

**МОНОМЕРНЫЕ
И ПОЛИМЕРНЫЕ
КАРБОКСИЛАТЫ
МЕТАЛЛОВ**



Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов

Помогайло А.Д.
Джардималиева Г.И.

Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 541.64+541.49+

547.1

ББК 24.72

П 55



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 09-03-07035

Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. **Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 400 с. — ISBN 978-5-9221-1174-4.

Обобщены и систематизированы данные о синтезе и реакционной способности карбоксилатов металлов на основе моно- и дикарбоновых непредельных кислот с двойными и тройными связями, а именно моно- и полиядерных, а также кластерных комплексов, в реакциях раскрытия кратной связи (полимеризации, сополимеризации) и в термических превращениях. Представлены сведения об основных параметрах соединений и об их реакциях (константы скорости, активационные и термодинамические параметры, константы относительной реакционной способности и Q - e -параметры Алфрея–Прайса). Предложены основные подходы к продуктивному использованию экспериментального материала с целью поиска путей синтеза металлополимеров и наноматериалов на их основе, металлокомплексных и наноструктурированных катализаторов, а также к изучению полимераналогичных превращений с участием функциональных карбоксилатных групп.

Для специалистов в области химии высокомолекулярных соединений, физикохимиков и широкого круга специалистов в области химии.

Научный редактор: академик РАН С. М. Алдошин

ПОМОГАЙЛО Анатолий Дмитриевич
ДЖАРДИМАЛИЕВА Гульжиан Исаковна

МОНОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

Редактор *Е. Б. Гугля*

Оригинал-макет: *Т. В. Андреева*

Оформление переплета: *Н. В. Гришина*

Подписано в печать 30.10.09. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 29,6. Тираж 300 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

© ФИЗМАТЛИТ, 2009

© А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева,
2009

ISBN 978-5-9221-1174-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений.	9
Введение	11
Глава 1. Непредельные кислоты и карбоксилаты на их основе.	19
1.1. Одно- и двухосновные карбоновые кислоты: характеристика и полимеризационные превращения	19
1.1.1. Одноосновные карбоновые кислоты с одной двойной связью	20
1.1.2. Ненасыщенные дикарбоновые (двухосновные) кислоты . .	22
1.1.3. Ненасыщенные карбоновые кислоты с тройной связью (ацетиленовые кислоты)	23
1.2. Синтез непредельных карбоксилатов металлов	24
1.2.1. Взаимодействие (гидро)оксидов и карбонатов металлов с непредельными карбоновыми кислотами	24
1.2.2. Взаимодействие ацетатов и других солей с непредельными карбоновыми кислотами.	31
1.2.3. Реакции обмена лигандов	34
1.2.4. Получение биметаллических соединений	38
1.2.5. Золь-гель-реакции	38
1.2.6. Другие реакции.	40
1.2.7. Синтез кластерсодержащих непредельных карбоксилатов .	43
Литература	58
Глава 2. Спектральные характеристики и молекулярная структура солей непредельных карбоновых кислот.	63
2.1. Соли монокарбоновых непредельных кислот. (Мет)акрилаты металлов	65
2.1.1. ИК-спектроскопия	65
2.1.2. Магнитные свойства	73

2.1.3. Электронная спектроскопия	75
2.1.4. Молекулярная структура	76
2.2. Соли дикарбоновых кислот	80
2.2.1. Мономерные соли.	82
2.2.2. Координационные полимеры	88
2.2.3. Ферромагнитные свойства дикарбоксилатов металлов.	99
2.3. π -Комплексы карбоксилатов металлов	101
2.4. Непредельные полиядерные μ -оксокарбоксилаты металлов	107
2.4.1. ИК-спектроскопия	107
2.4.2. Масс-спектрометрия	110
2.4.3. Молекулярная структура	112
2.5. Кластерсодержащие непредельные карбоксилаты	114
2.6. Карбоксилаты металлов с непредельными лигандами ацетиленового типа	116
Литература	123
Глава 3. Гомо- и сополимеризация солей непредельных карбоновых кислот	129
3.1. Типы инициирования.	130
3.2. Кинетические и стереохимические эффекты.	134
3.2.1. Радикальная полимеризация солей щелочных и щелочно- земельных металлов и непредельных карбоновых кислот	134
3.2.2. Радикальная полимеризация (мет)акрилатов переходных металлов.	137
3.2.3. О стереорегулировании при радикальной полимеризации карбоксилатов металлов	143
3.3. Твердофазная полимеризация непредельных карбоксилатов металлов	149
3.3.1. Термическая полимеризация непредельных карбоксилатов <i>s</i> -металлов I и II групп	151
3.3.2. Термическая полимеризация непредельных карбоксилатов <i>d</i> -металлов	152
3.3.3. Твердофазная УФ- и радиационно-инициированная полимеризация	152
3.3.4. Реакционная способность непредельных карбоксилатов металлов в твердой фазе	156
3.4. Бинарная и тройная сополимеризация	160
3.4.1. Основные закономерности сополимеризации <i>s</i> -элементов I и II группы	161

3.4.2. Реакционная способность оловосодержащих карбоксилатов	164
3.4.3. Сополимеризация солей переходных металлов	166
3.4.4. Сополимеризация гетерометаллических металло-содержащих мономеров	170
3.4.5. Кинетические закономерности	174
3.4.6. Тройная сополимеризация	176
3.4.7. Конденсационные процессы в синтезе металлополимеров . .	180
Литература	182
Глава 4. Полимераналогичные превращения в образовании макрокарбоксилатов металлов	187
4.1. Специфика полимеризационных превращений ненасыщенных карбоновых кислот и структура их (со)полимеров	188
4.2. Особенности комплексообразования ионов металлов с макромолекулярными лигандами	192
4.3. Связывание ионов металлов поликислотами.	198
4.4. Связывание ионов металлов стереорегулярными поликислотами. .	210
4.5. Особенности связывания MX_n сшитыми поликислотами.	215
4.6. Образование макрокомплексов с привитыми и блок-сополимерными карбоксильными фрагментами	217
4.7. Биметаллические поликомплексы.	228
4.8. Формирование органо-неорганических композитов	230
4.9. Связывание MX_n природными карбоксилсодержащими полимерами.	234
Литература	240
Глава 5. Молекулярная и структурная организация макромолекулярных карбоксилатов	246
5.1. Ионные агрегации и мультиплеты	246
5.1.1. Получение иономеров.	247
5.1.2. Морфология и строение иономеров	248
5.2. Морфология и топологическая структура металлополимеров . .	262
5.2.1. Трехмерные сетчатые полимеры	263
5.2.2. Взаимопроникающие полимерные сетки.	265
5.2.3. Гибридные супрамолекулярные структуры	269
5.3. Основные типы разноразветвленности в металло(со)полимерах	280
5.3.1. Разноразветвленность, вызванная элиминированием металлогруппировки в ходе полимеризации.	281

5.3.2. Разноценность, обусловленная различной степенью окисления <i>d</i> -металла	282
5.3.3. Аномалии в цепях металлополимеров, вызванные многообразием химического связывания металла с полимеризуемым лигандом	284
5.3.4. Экстраординация как один из видов аномалий (пространственное и электронное строение полиэдра)	285
5.3.5. Ненасыщенность металлополимеров и их структурирование	286
Литература	288
Глава 6. Основные свойства и области применения металло(со)полимеров	294
6.1. Улучшение свойств полимерных материалов, основанное на сшивающем действии мономерных и полимерных солей.	294
6.2. Радиационная стойкость, фотофизические и оптические свойства металло(со)полимеров	305
6.3. Водопоглощающие свойства металло(со)полимеров	314
6.4. Сорбционные свойства металло(со)полимеров	321
6.5. Катализ макромолекулярными карбоксилатами металлов	330
6.5.1. Каталитические реакции окисления углеводов	333
6.5.2. Реакции пероксидазного разложения	336
6.5.3. Другие каталитические реакции	339
Литература	340
Глава 7. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов как прекурсоры нанокompозитных материалов.	347
7.1. Формирование и стабилизация наночастиц в присутствии макролигандов с карбоксильными функциональными группами	348
7.2. Основные методы получения металлополимерных нанокompозитов на основе мономерных и полимерных карбоксилатов	354
7.2.1. Термические превращения металлокарбоксилатных прекурсоров	354
7.2.2. Полимерные карбоксилатные гели и блок-сополимеры как реакторы для наночастиц	368
7.2.3. Золь-гель методы в получении оксокластерных гибридных материалов	373
7.2.4. Металлополимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт	376
7.3. Металлополимерные нанокompозитные материалы карбоксилатного типа	378
Литература	382
Заключение	387
Предметный указатель	391

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

асас — ацетилацетон, ацетилацетонат

ATRP — радиальная полимеризация с переносом атома

bimH — бензимидазол

bipy — дипиридил

bta — бензотриазол

dppf — 1,1'-бис(дифенилфосфин)-ферроцен

EXAFS — анализ тонкой структуры на краю рентгеновского поглощения (протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения)

HTEA — триэтиламин

I — инициатор

imH — имидазол

LDH — слоистый двойной гидроксид

M — мономер

MAcr_n — акрилат металла

MalA — малеиновая кислота

MX_n — соединение металла

NIPA — N-изопропилакриламид

ntb — трис(2-бензимидазолилметил)амин

phen — 1,10-фенантролин

salenH₂ — N,N'-бис(салицилиден)-этилендиамин

salophH₂ — N,N'-бис(салицилиден)-о-фенилендиамин

SAXS — малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

ТЕМ — просвечивающая электронная микроскопия

trphpo — трифенилфосфиноксид

VPy — винилпиридин

ААм — акриламид

АИБН — азо-бис-изобутиронитрил

АК — акриловая кислота

АН — акрилонитрил

АСМ — атомно-силовая микроскопия

ВПС — взаимопроникающая сетка

ГПХ — гель-проникающая хроматография

ДМСО — диметилсульфоксид

ДМФА — диметилформамид

ДМЭГ — диметакрилат этиленгликоля

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза

КЧ — координационное число

М.м. — молекулярная масса

МА — метилакрилат

МАК — метакриловая кислота

ММА — метилметакрилат

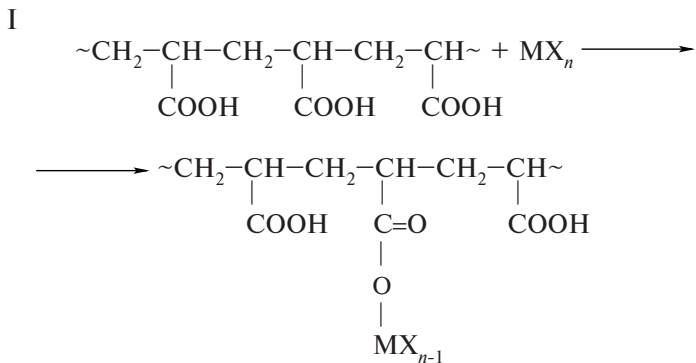
ММС — макромолекулярные металл комплексы

МСМ — металлосодержащий мономер	ПЭНП — полиэтилен низкой плотности
ПАК — полиакриловая кислота	ПЭО — полиэтиленоксид
ПАН — полиакрилонитрил	ПЭ- <i>нр</i> -ПАК — полиэтилен- <i>привитая</i> полиакриловая кислота
ПБ — пероксид бензоила	РСА — рентгеноструктурный анализ
ПВХ — поливинилхлорид	Ст — стирол
ПМАК — полиметакриловая кислота	СЭП — сополимер этилена с пропиленом
ПММА — полиметилметакрилат	ТА — термический анализ
ПП — полипропилен	ТБОИ — ди(трибутилолово)итаконат
ПС — полистирол	ТБОМ — трибутоксидометакрилат
ПТФЭ — политетрафторэтилен	
ПЭ — полиэтилен	
ПЭВП — полиэтилен высокой плотности	

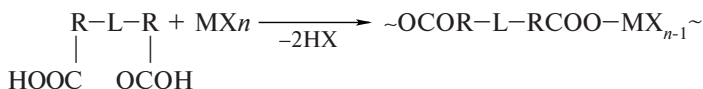
ВВЕДЕНИЕ

Особенность настоящей книги состоит в том, что она посвящена лишь одной функциональной группе — металлопроизводным ненасыщенного карбоксилат-иона — RCOO^- , где **R** — **радикал** с кратной связью. Не является ли рассматриваемая проблема слишком узкой? Как оказалось, это огромный класс химических соединений, включающих новые типы мономеров и полимеров с интересной структурой и свойствами, необычными химическими превращениями. Область включает как природные, так и искусственные полимеры, но в особой мере — разнообразные синтетические материалы.

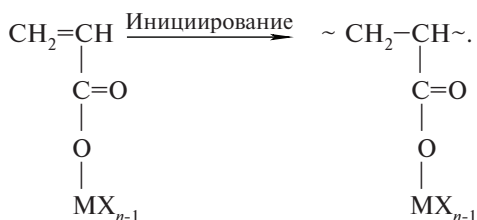
Напомним, что в настоящее время существуют три основных способа получения металлосодержащих полимеров на основе карбоксильных прекурсоров [1] — это взаимодействия соединений металлов (MX_n) с линейными функционализированными (карбоксилсодержащими) полимерами, при которых не затрагивается основная полимерная цепь или так называемые реакции полимераналогичных превращений (I), **металлополимеры**, получаемые поликонденсацией соответствующих прекурсоров, в этом случае ион металла встраивается в основную цепь и его удаление из нее сопровождается коллапсом полимера (II), **и, наконец**, недавно разработанный метод — полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров (III):



II



III



Металлополимеры на основе переходных металлов, получаемые по методу I, характеризуются, как правило, невысоким содержанием связанного металла и используются, в основном, для ионообменного извлечения, концентрирования и для разделения металлов селективной экстракцией. В конденсационном методе II используют преимущественно дикарбоновые кислоты, в том числе и элементозамещенные (L) (например, карборансодержащие [2, 3]). Получение металлополимеров по методу III, изучение их структуры и свойств составляет основное содержание данной книги.

Карбоксилаты металлов — известный класс металлосодержащих органических соединений, которые находят широкое применение в различных областях деятельности человека, в науке и технике. Они являются составными элементами полиядерных координационных соединений, включая каталитические и биомиметические системы, и металлопротеинов, входят в состав промежуточных соединений многих метаболических процессов; специфику биохимического поведения металлоферментов и антител во многом определяет именно их карбоксилатная функция [4, 5].

По отношению к ионам металлов карбоксилат-ион может выступать в качестве моно-, би-, три- или даже тетраденатного лиганда, проявляя множество типов координации. Например, для карбоксилатов переходных металлов одноосновных кислот установлено наличие 18 структурных функций карбоксилатной группы [6], кристаллографически выявлены 15 разных типов координации для гомолога малеат-аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [7]. Для связывания с одним атомом металла оксалат-ионы используют не более двух из четырех атомов кислорода, при этом в основном реализуются пятичленные металлоциклы, т. е., являясь потенциально тетраден-

татным, анион $C_2O_4^{2-}$ обычно выступает в роли бидентатно-циклического лиганда. В общем случае тип координации в структуре соединения зависит от большого числа факторов: природы атомов металла, наличия конкурирующих кислото- или электронейтральных лигандов L' , природы внешнесферных катионов и системы водородных связей. Это позволяет относить такие соединения к так называемым «smart» (умным) материалам. Приведем один пример: ИК- [8] и EXAFS-исследования **Zn(II)-нейтрализованного иономера этиленметакриловая кислота** показали [9, 10], что координационная структура иона цинка может изменяться в зависимости от внешних условий, например от температуры, наличия адсорбированной воды или давления, приложенного при $130^\circ C$ к расплаву. Когда образец находится в вакууме, **Zn(II)-карбоксилат** предпочтительно формирует гексакоординационную структуру, которая характеризуется $\nu_{as}(COO^-)$ при 1624 и 1538 см^{-1} , но повышение давления приводит к тетракоординационной структуре с $\nu_{as}(COO^-)$ при 1585 см^{-1} . Причем даже атмосферного давления ($P = 0.1\text{ МПа}$) достаточно, чтобы значительно изменить координацию иона. Донорно-акцепторные свойства карбоновых кислот и их анионов в водных растворах оценивают по величине константы основности pK_a кислоты, делаются достаточно успешные попытки их квантово-химических расчетов (см., например, [11]). Энергии распаривания электронов двойной связи акриловой кислоты и ее кобальтовой соли, а также пути формирования переходного состояния различаются существенно [12].

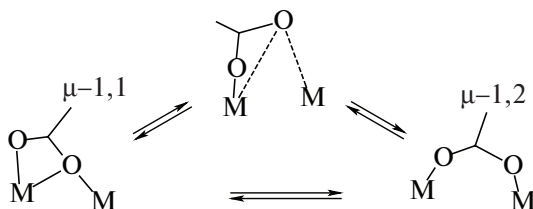
ИК-спектроскопия широко используется для исследования структуры анализируемых комплексов, поскольку валентные колебания **$C=O$ чувствительны к геометрии группы COO^-** и ее окружению [8]. В карбоксилатной группе COO^- двойная связь де локализована и валентное колебание **CO расщепляется на асимметричную (высокочастотную) ν_{as} и симметричную (низкочастотную) ν_s** составляющие. Возможны также и промежуточные симметрии в зависимости от условий координации (подробно это будет проанализировано в гл. 2). Другими методами исследования структуры металлогруппировки является определение заряда на атомах кислорода карбонильной и гидроксильной группы, сдвига сигнала атома углерода карбоксилатной группы в спектрах ЯМР ^{13}C , оценка энергии ионизации (особенно для термохимических расчетов) и др.

Принципиально проблема карбоксилатов металлов может быть разделена на две неравные части: бóльшую и давно развиваемую, в основе которой лежат соли насыщенных карбоновых кислот,

и меньшую, сравнительно недавно получившую свое развитие — неопределенные карбоксилаты. Если основополагающие сведения по синтезу, строению и свойствам насыщенных карбоксилатов металлов и их применению достаточно хорошо представлены в обзорной литературе — имеется исчерпывающая для своего времени (1983 г.) монография, не потерявшая своей актуальности и до сих пор [13], и достаточно полные, в том числе и недавние, обзоры [14–17], — то сведения о солях ненасыщенных карбоновых кислот практически не обобщались. Отрывочные данные о методах их синтеза, структуре, химическим превращениям и многочисленным применениям рассредоточены в научной и патентной литературе. Время от времени появляющиеся обзорные статьи, главы в монографиях, посвященные анализу отдельных представителей неопределенных карбоксилатов, не дают целостного представления о состоянии проблемы.

Вместе с тем именно этот класс соединений в последние годы получил интенсивное развитие, связанное с возможностью применения к нему подходов химии высокомолекулярных соединений с целью получения металлосодержащих материалов нового типа. И хотя попытки обобщения методов синтеза и полимеризационных превращений отдельных представителей этого класса металлосодержащих мономеров делались неоднократно (см., например, [18–20]), включая диссертационные работы (например, [21, 22]), остается загадкой, почему до настоящего времени неопределенные карбоксилаты не получили своего детального анализа, подобно их насыщенным аналогам. Не вдаваясь в историю этого вопроса, отметим, что такая задача значительно многограннее предыдущей, поскольку кратная связь вносит свою специфику во все ее аспекты — в синтетическую и структурную химию (например, во многих случаях в формировании карбоксилатного узла может принимать участие и кратная связь), в реакционную способность этих соединений, придает им полимеризационную способность. Вероятно, это связано и с междисциплинарностью проблемы: синтетическая и структурная части карбоксилатов продолжают оставаться прерогативой специалистов неорганической и координационной химии, до сих пор традиционно относящих неопределенные лиганды к «гадким утятам». В свою очередь, специалисты высокомолекулярной химии не столь часто разрабатывают методы синтеза и характеристики таких потенциальных экзотичных мономеров. Поскольку их интересы не всегда пересекаются в этой перспективной и динамично развивающейся области химии, то одна из целей предлагаемой монографии — существенно сблизить эти позиции.

Среди большого разнообразия солей ненасыщенных карбоновых кислот особое место занимают производные акриловой, метакриловой, кротоновой, олеиновой, фумаровой, малеиновой, ацетилендикарбоновой, винилбензойной и некоторых других, по сути являющиеся типичными представителями металлосодержащих мономеров — соединений, включающих кратную связь, способную к раскрытию, и эквивалент металла, химически связанный с органической частью молекулы [18]. Введение непредельной функции оказывает влияние на геометрическую координацию карбоксилатного лиганда. Интенсивность развития этого направления в последние годы обусловлена практической значимостью получаемых продуктов — полимеров, каждое повторяющееся звено которых включает ион металла. Это приводит к улучшению многих свойств полимеров и композиций на их основе. В последующих главах мы планируем сделать основательный анализ тех превращений, которые претерпевают непредельные карбоксилаты металлов как в ходе синтеза, так и их полимеризации и сополимеризации с мономерами традиционного типа. Здесь же лишь приведем один пример таких превращений [23]. В ходе фотополимеризации диацетиленовой кислоты $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH})$ на межфазной поверхности воздух–вода в присутствии дивалентных ионов металлов **Ba(II)** (pH 7.7), **Cd(II)** (pH 6.8) и **Pb(II)** (pH 6.0) карбоксилатная группа ацетиленовой кислоты в монослое на субфазе ионов **Ba(II)** и **Pb(II)** **изменяла координацию с мостиковой** на бидентатную. В то же время для **Cd(II)** бидентатная структура сохранялась при уменьшении молекулярной площади от 0.8 до 0.18 нм²/молекулу, т. е. полимеризация индуцирует более плотную упаковку карбоксильных групп в монослоях. Экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что изменение типа координации, так называемый карбоксилатный сдвиг, является низкоэнергетическим процессом, что играет важную роль, например, в каталитических циклах металлоферментов [24]:



Прямое наблюдение карбоксилатного сдвига от бидентатно-хелатного (μ -1,1) до бидентатного-мостикового (μ -1,2) для Zn-карбоксилатного комплекса легко наблюдается методом ЯМР-спектроскопии ^1H - ^{13}C [25].

Многообразие функций и симметрия лигандов, металло-лигандное координационное окружение, а также различные типы связей в молекулах определяют уникальные возможности для конструирования перспективных материалов на их основе. Весьма интересными в этом плане являются металлооксокластеры с непредельными карбоксилатными лигандами, представляющие собой наноструктурные элементы для получения органо-неорганических гибридных нанокомпозитов [26]. Прежде всего, это высокоорганизованные объекты со строго определенными размерами и формой, сохраняющие свое строение в конечном материале, благодаря чему достигается их гомогенное распределение в матричном пространстве и получаются монодисперсные наноструктуры. Другими словами, моно- и поликарбоксилаты металлов — объекты супрамолекулярной химии, а их полимерные пленки характеризуются улучшенными механическими [27, 28], адгезионными [29], оптическими [30], электрическими [31] и другими свойствами.

Предлагаемая книга посвящена широкому кругу вопросов, охватывающих методы синтеза, строение и свойства ненасыщенных карбоксилатов металлов, особенности их полимеризационных превращений, надмолекулярную структуру, а также свойства и характеристики образующихся металлополимеров, включая полимераналогичные превращения. Интерес к проблеме существенно возрос, когда было установлено, что такие материалы — эффективные прекурсоры металлополимерных нанокомпозитов [32], в которых карбоксилатная матрица либо продукты ее превращения являются стабилизирующими агентами, предотвращая процессы агрегации наночастиц металлов или их оксидов [33].

Как нам представляется, монография является первым, практически исчерпывающим, обобщающим исследованием в этом направлении: даже если мы и не достигли той полноты, которая постоянно была нашей целью при подготовке рукописи, то не рассмотренные в книге проблемы не носят принципиального характера.

Кого мы видим своими потенциальными читателями? Поскольку для химии карбоксилатов характерны высокие темпы развития, как и для всех междисциплинарных ключевых направлений научно-технического прогресса, быстрое накопление экспериментального материала в этой области порой затрудняет ориентацию

не только начинающих, но и активно работающих в ней исследователей. Прежде всего, книга окажется полезной для широкого круга научных и инженерно-технических работников исследовательских учреждений и промышленных предприятий. Кроме того, она станет необходимым справочным материалом преподавателям, аспирантам и студентам вузов, уже связавшим либо пожелавшим связать свою деятельность с этой увлекательной областью науки. Основываясь на результатах как собственных, более чем 25-летних исследований в этой области, так и на анализе литературных данных, мы пришли к убеждению, что необходимость появления книги, суммирующей накопленные сведения по мономерным и полимерным карбоксилатам металлов, назрела давно.

В процессе работы над книгой нам оказывали ежедневную помощь сотрудники лаборатории металлополимеров Института проблем химической физики РАН, за что мы выражаем им свою искреннюю признательность: к. х. н. С.И. Помогайло, с. н. с. Н.Д. Голубева, д. х. н. Я.И. Эстрин, а также д. х. н. А.С. Розенберг, к великому сожалению недавно скоропостижно ушедший от нас. Все замечания и пожелания будут приняты с благодарностью.

Литература

1. *Wöhrle D., Pomogailo A.D.* Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Synthesis, Structures and Properties. — Weinheim: Wiley-VCH. — 2003. — 667 p.
2. *Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К.* // Докл. РАН. — 1993. — Т.332. — С. 601.
3. *Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Мишина Н.М., Балькова Т.Н., Генин Я.В., Петровский П.В.* // Высокомолек. соедин., А. — 1996. — Т. 38. — С. 1292.
4. *He C., Lippard S.J.* // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V.120. — P. 105.
5. *Ruttinger W., Dismukes G.C.* // Chem. Rev. — 1997. — V.97. — P. 1.
6. *Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структ. химии. — 1980. — Т. 21. — Р.146.
7. *Сережкин В. Н., Артемьева М.Ю., Сережкина Л.Б., Михайлов Ю.Н.* // Журн. неорг. химии. — 2005. — Т.50. — С. 1106.
8. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed. — Wiley: New York. — 1986.
9. *Hashimoto H., Kutsumizu S., Tsunashima K., Yano S.* // Macromolecules. — 2001. — V.34. — P. 1515.
10. *Kutsumizu S., Nakamura M., Yano S.* // Macromolecules. — 2001. — V.34. — P. 3033.
11. *Монахов С.Ю., Стромнова Т.А.* // Журн. общ. хим. — 2007. — Т.77. — С. 1841.
12. *Зюбина Т.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* Тезисы докл. Всероссийской конф. «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов». Черноголовка. 19–21 мая 2009 г. Изд. ИПХФ РАН, 2009. с. 94.

13. *Mehrotra R.C., Bohra R.* Metal Carboxylates. — London: Academic Press, 1983. — 396 p.
14. *Порай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Кристаллохимия / Под ред. Е.А. Гилинской. — 1981. — Т.15. — С. 3-129.
15. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. — 1980. — V.33. — P. 227.
16. *Писаревский А.П., Мартыненко Л.И.* // Коорд. химия. — 1994. — Т. 20. — С. 324.
17. *Кискин М.А., Еременко И.Л.* // Успехи химии. — 2006. — Т.75. — С. 627.
18. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. — 384 с.
19. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Успехи химии. — 2008. — Т. 77. — С. 270.
20. *Schubert U.* // Chem. Mater. — 2001. — V. 13. — P. 3487.
21. *Schlam. R.F.* Structure and Reactivity of Metal Carboxylates. Thesis Dr. PhD, Brandeis University: UMI, Ann Arbor, USA. — 1998.
22. *Джардималиева Г.И.* (Со)полимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров как путь создания металлополимеров и нанокompозитов. Дисс. ... докт. хим. наук. — Черноголовка: ИПХФ РАН. — 2009. — 397 с.
23. *Ohe C., Ando H., Sato N., Urai Y., Yamamoto M, Itoh K.* // J. Phys. Chem. B. — 1999. — V. 103. — P. 435.
24. *LeCloux D.D., Barrios A.M., Mizoguchi T.J., Lippard S.J.* // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V.120. — P. 9001.
25. *Demšar A. Košmrlj., J., Petriček S.* // J. Am. Chem. Soc. — 2002. — V.124. — P. 3951.
26. *Rozes L., Steunou N., Fornasieri G., Sanchez C.* // Monatsh. Chem. — 2006. — V.137. — P. 501.
27. *Chen Y.C., Zhou S.X., Yang H.H.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2005. — V.995. — P. 1032.
28. *Xiong M.N., Zhou S., Wu L., Wang B., Yang L.* // Polymer. — 2004. — V.45. — P. 8127.
29. *Chou T.P., Cao G.Z.* // J. Sol-Gel Sci. Techn. — 2003. — V.27. — P. 31.
30. *Yu Y.Y., Chen C.Y., Chen W.C.* // Polymer. — 2003. — V.44. — P. 593.
31. *Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D.* // Science. — 1999. — V.286. — P. 945.
32. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
33. *Pomogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer Nanocomposites. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. — 564 p.

Непредельные кислоты и карбоксилаты на их основе

Перспективность карбоксилатов металлов рассматриваемого типа как объектов различных исследований, и прежде всего как потенциальных мономеров для получения металлополимеров, привлекает внимание широкого круга исследователей. Это, в свою очередь, инициирует разработку методов их синтеза, с тем чтобы уже на стадии химического конструирования регулировать геометрические и электронные характеристики.

Поскольку такие сведения рассредоточены в многочисленных исследованиях, справочниках, каталогах, многие из которых не всегда доступны, ниже приведены наиболее важные их характеристики.

1.1. ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ: ХАРАКТЕРИСТИКА И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Мы не ставили своей целью описать известные непредельные кислоты (эта задача сама по себе почти не выполнима), а лишь дать общее представление о ненасыщенных кислотах и их полимерах, чаще всего используемых для получения металлокарбоксилатов, уделив основное внимание тем представителям, которые априори склонны к полимеризационным превращениям. В книге не рассмотрены и другие непредельные гетерокислоты и их полимеры (например, винилсульфоновая, винилбензольная сульфокислоты, тио-, фосфиновые, amino- и другие кислоты). Более детальные сведения о них могут быть найдены в сравнительно доступной литературе (например, [1–3]).

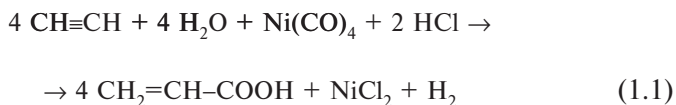
Карбонильная группа (как и цианогруппа) является электрон-оттягивающей и существенно повышает акцепторный характер двойной связи олефина при наличии сопряжения между системами $C=C$ и $C=O$. Высшие занятые молекулярные орбитали как σ -, так

и π -донорного типа анионов ненасыщенных карбоновых кислот характеризуются более низкими энергиями ионизации электронов. Увеличение числа атомов углерода в цепи анионов ненасыщенных, ароматических кислот и протяженности сопряжения приводит к увеличению их энергии ионизации.

В принципе, карбонильная группа может выступать и в качестве координационного центра (ее способность к координации меньше, чем у цианогруппы), чаще всего двойная связь олефина намного легче координируется, чем карбонильная. В большинстве комплексов с α , β -ненасыщенными кислотами они ведут себя как моодентатные π -олефиновые лиганды. Кроме того, известны случаи образования хелатов с координацией обеих групп на одном и том же атоме металла.

1.1.1. Одноосновные карбоновые кислоты с одной двойной связью

Наиболее яркими представителями одноосновных моноеновых ненасыщенных кислот являются акриловая и метакриловая кислота (и их производные) — чрезвычайно важные продукты в химии высокомолекулярных соединений. Из наиболее распространенных коммерческих синтезов акриловой кислоты выделим окислительное карбонилирование этилена, парофазное окисление пропилена, бутилена, акролеина, гидролиз этиленциангидрина, гидролиз β -пропиолактона и др. Основной метод получения — из ацетилена, окиси углерода и воды:



Реакция протекает с высоким выходом как при нормальном давлении (в этом случае СО вводят в виде тетракарбонила никеля), так и с газообразным карбонилем никеля (при температуре 170°C и давлении 30 атм в присутствии каталитических количеств солей никеля).

Метакриловая (2-метилпропеновая) кислота



получается газофазным окислением изобутилена, каталитическим газофазным окислением метакролеина, через промежуточное образование ацетонциангидрина и др.

Многие гомологи акриловой кислоты существуют в геометрических стереоизомерных формах, обусловленных различным расположением заместителей у двойной связи, например кротоновая (*транс*-) и изокротоновая (*цис*-) кислоты $\text{CH}_3\text{—CH=CHCOOH}$. Кротоновая кислота содержится в кротоновом масле. Кристаллическое вещество, т. кип. 180°C , т. пл. 72°C . Изокротоновая кислота (т. кип. 169°C , т. пл. 72°C) менее устойчивая форма и при нагревании выше 100°C частично превращается в кротоновую кислоту.

Ангеликовая (*транс*-) и тиглиновая (*цис*-) кислоты



первая из которых представляет лабильную, а вторая — стабильную форму; т. кип. и т. пл. составляют 185 и 45°C и 198 и 64.5°C соответственно.

Цитронелловая кислота —



(т. кип. $152^\circ\text{C}/18$ мм рт. ст.), а ундециленовая кислота



образуется при вакуумной перегонке касторового масла, т. кип. $213^\circ\text{C}/100$ мм рт. ст., т. пл. 24°C .

Пальмитоолеиновая кислота —



маслянистая жидкость; т. кип. $223^\circ\text{C}/10$ мм рт. ст., т. пл. $+14^\circ\text{C}$.

Эруковая и брассидиновая кислоты — геометрические изомеры

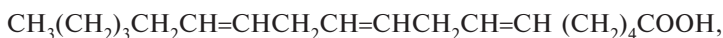


соответственно, т. кип. и т. пл. $225/10$ мм рт. ст. и 34°C , и $256/10$ мм рт. ст. и 65°C .

Среди винилбензойных карбоновых кислот наибольшее распространение получила 4-винилбензойная кислота.

Из неограниченного числа полиненасыщенных жирных кислот с двумя и тремя этиленовыми изолированными связями в молекуле, применяемых для получения карбоксилатов, нашли применение следующие: сорбиновая кислота (синтезируют окислением сорбинового альдегида, полученного конденсацией 3 молекул ацетальдегида); гераниевая кислота, которую получают из 2-метил-

пентен-2-она-6; представляют интерес и α - и β -элеостеариновые кислоты с тремя двойными связями



низкоплавкая форма (т. пл. 47 °С) является α -изомером и при УФ-облучении перегруппировывается в высокоплавкий β -изомер (т. пл. 67°С). Таким образом, они являются *цис-транс*-изомерами, обладают особо высокими свойствами к «высыханию», как и все кислоты с тремя этиленовыми связями.

Линоленовая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, одна из «высыхающих» жирных кислот (т. кип. 229°С/16 мм рт. ст., 184°С/4 мм рт. ст., плотность 0.905 г/см³ (20°С), на воздухе быстро окисляется и загустевает), а также сильно ненасыщенная арахидоновая являются жизненно необходимыми жирными кислотами. Следует также выделить дегидрогерианиевую кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ (т. пл. 185–186°С).

Практически нет сведений о связывании ионов металлов диеновыми кислотами типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ или $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

1.1.2. Ненасыщенные дикарбоновые (двухосновные) кислоты

Важнейшими представителями этого класса β -дикарбоновых кислот являются первые члены ряда, малеиновая (т. пл. 130°С) и фумаровая (т. пл. 287°С) кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, отличающиеся пространственным строением. Первая из них имеет *цис*-, вторая — *транс*-конфигурацию. Обе получают при нагревании яблочной кислоты, но при разных температурах; в промышленности малеиновую кислоту (в виде ее ангидрида) получают каталитическим окислением бензола кислородом воздуха.

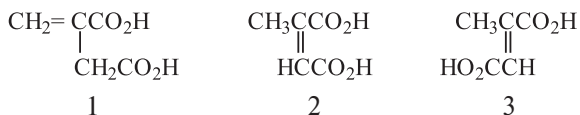
В том случае, когда с олефиновой системой сопряжены две электроноакцепторные карбонильные группы, акцепторный характер связи $\text{C}=\text{C}$ особенно усиливается. Среди производных α,β -ненасыщенных дикарбоновых кислот малеиновый ангидрид обладает наилучшими акцепторными свойствами. Малеиновая кислота является более сильной: ее водородный атом первой карбоксильной группы легче диссоциирует, чем у фумаровой, для второй карбоксильной группы — наоборот. Константы диссоциации при 18°С составляют:

для малеиновой кислоты $\text{p}K_1 = 2.0$, $\text{p}K_2 = 6.23$;

для фумаровой кислоты $\text{p}K_1 = 3.03$, $\text{p}K_2 = 4.38$.

Для сравнения отметим, что для их насыщенного аналога, щавелевой кислоты, $pK_1 = 1.46$ и $pK_2 = 4.40$.

Цитраконовая, метилмалеиновая (т. пл. 91°C) и мезаконовая, метилфумаровая (т. пл. 202°C) кислоты находятся между собой в таких же отношениях, как и малеиновая и фумаровая: первая из них является *цис*-, вторая — *транс*-формой.

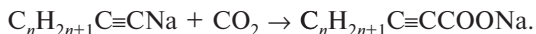


Итаконовая, 2-метилентантарная (1), изомерные ей цитраконовая (2) и мезаконовая (3) кислоты чаще других используются для связывания ионов металлов, как и их полимерные аналоги. Кроме того, итаконовая кислота — перспективный кандидат для получения высокофункционализированных сополимеров, что связано с низкой стоимостью итаконовой кислоты, получаемой из возобновляемых источников (ресурсов) при ферментации микроорганизмами *Aspergillus terreus*.

Непредельная трехосновная пропен-1,2,3-трикарбоновая (*цис*-аконитовая) кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$ получается при отщеплении воды от лимонной кислоты, весьма распространена в растительном мире, содержится в сахарном тростнике, свекле, выделена из ядовитых растений *Aconitum* семейства лютиковых.

1.1.3. Ненасыщенные карбоновые кислоты с тройной связью (ацетиленовые кислоты)

Удобным способом получения ацетиленкарбоновых кислот, у которых тройная связь локализована рядом с карбоксильной группой, является взаимодействие натриевых производных ацетиленовых углеводородов (по существу, самих по себе уже являющихся карбоксилатами металлов) с углекислым газом, например по схеме



Простейшим представителем кислот этого типа является пропиоловая кислота $\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$, по которой весь ряд и получил название ряда пропиоловой кислоты. Жидкость с резким запахом (т. кип. $83^\circ\text{C}/50$ мм. рт. ст.; т. пл. 9°C). Ее особенностью (как будет показано в последующих главах) является возможность замещения металлом водородного атома не только карбоксильной

группы, но и в ацетиленовом остатке. Из многочисленных высших гомологов пропиоловой кислоты выделим лишь наиболее употребительные для получения соответствующих карбоксилатов: тетроловую ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOH}$), т. кип. 203°C и гептинкарбоновую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ кислоты, а также фенилпропиоловую (C_6H_5) $\text{C}\equiv\text{CCOOH}$.

Карбоновые кислоты, у которых тройная связь удалена от карбоксильной группы, могут быть получены из соответствующих дибромпроизводных жирных кислот отщеплением бромистого водорода щелочью, например стеароловая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и ее изомер тарариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. Выделены из растений и получены синтетическим путем целый ряд сильно ненасыщенных кислот, имеющих ацетиленовые и этиленовые связи.

Анализ различных классов органических карбоновых кислот приводит к выводу [8], что их донорно-акцепторная способность увеличивается в ряду: галогензамещенные < ароматические \approx ненасыщенные < насыщенные кислоты. Однако этот ряд может изменяться в случае изменения длины или разветвленности карбоновой кислоты, введения других заместителей. В свою очередь состав, структура и свойства непредельных карбоновых кислот определяют основные подходы к синтезу их карбоксилатов.

1.2. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Основные различия между описанными в литературе методами синтеза солей непредельных карбоновых кислот сводятся к использованию условий реакции тех или иных соединений металлов, растворителей, что и определяет способ введения лиганда.

1.2.1. Взаимодействие (гидро)оксидов и карбонатов металлов с непредельными карбоновыми кислотами

Реакция нейтрализации широко используется для получения солей непредельных карбоновых кислот. Суть метода заключается в растворении оксида, гидроксида или карбоната металла в соответствующей кислоте (обычно в водном или водно-спиртовом растворе). Целевой продукт выделяют упариванием конечного раствора до начала кристаллизации или фильтрованием осадка, если образующийся карбоксилат металла не растворим или ограниченно растворим в воде [9–16].

Таблица 1.1
Состав и характеристика непредельных карбоновых кислот

Кислота	Формула	Т. кип. °C/мм. рт. ст.*	Т. пл., °C	pK _a (°C)	d ₂₀ ^A , г/мл (°C)	n _D ^D ₂₀
1	2	3	4	5	6	7
Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты						
Акриловая кислота	CH ₂ =CHCOOH	139; 142/760	13	4.25 (25)	1.051; 1.045 (25)	1.4242; 1.4185
Метакриловая кислота (2-метилпропеновая кислота)	H ₂ C=C(CH ₃)COOH	163	12–16	4.66	1.015	1.431; 1.4288
Кроновая (<i>транс</i> -2-бутеновая) кислота	CH ₃ CH=CHCOOH	185 (760) 180–181	71.5 70–72	4.69 (25)	1.027 (25)	
2-Этилакриловая кислота	H ₂ C=C(C ₂ H ₅)CO ₂ H	176			0.986 (25)	1.437
2-Пентеновая (<i>транс</i> -2- пентеновая) кислота	C ₂ H ₅ CH=CHCO ₂ H	106 /20	9–11		0.99 (25)	1.452
4-Пентеновая (3-ви- нилпропионовая, ал- лилукусная) кислота	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ COOH	83–84/12	–22.5		0.981 (25)	1.428
2-Пропилакриловая кислота	CH ₃ (CH ₂) ₂ (=CH ₂) CO ₂ H	165–188			0.951 (25)	1.441

Таблица 1.1. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
2-Октоновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	154/22	5-6		0.944 (25)	1.4588
3-Винилбензойная кислота	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$		91-95			
4-Винилбензойная кислота (стирол-4-карбоновая кислота)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$		142-144			
2-Карбоксиэтил-акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	103/19			1.214 (25)	
<i>транс</i> -3-Бензоилакриловая (4-оксо-4-фенил-2-бутеновая) кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}=\text{CHCO}_2\text{H}$		94-97			
2-Бромакриловая кислота [4]	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Br})\text{CO}_2\text{H}$		62-65			
2-Бромметил-акриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{COOH}$		70-73			
Рицинолевая ((R)-12-гидрокси- <i>цис</i> -9-октадеценовая, 12-гидроксилолеиновая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$				0.940	
10-Ундеценовая (ундецениловая) кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	137/2	23-25		0.912 (25)	1.449

<i>цис</i> -5-Долеценовая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	135/0.4		0.906 (25)	1.454
Пальмитоолеиновая (<i>цис</i> -9-гексадеценовая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	162/0.6	0.5	0.895	1.457
<i>транс</i> -Олеиновая (<i>транс</i> -9-октадеценовая, элаидовая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	288/100	42–44		
<i>цис</i> -Олеиновая (<i>цис</i> -9-октадеценовая, элаиновая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	194–195/1.2	13–14	0.887 (25)	1.459
<i>цис</i> -11-Эйкозеновая (гондоиновая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$		23–24	0.883 (25)	1.4606
Нервоновая (<i>цис</i> -15-тетракозеновая, сахаолевая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$		42–43		
Линолевая (<i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>цис</i> -9, 12, 15-октадецатриеновая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	230–232/1	–11	0.914 (25)	1.480
γ -Линоленовая (<i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>цис</i> -6, 9, 12-октадецатриеновая) кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$				
<i>цис</i> -5,8,11,14,17-Эйкозопентеновая кислота (2,4-гексадиин-1,6-диол)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_5(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$		–54– –53	0.943 (25)	1.4977

Таблица 1.1. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Ацетиленовые карбоновые кислоты						
Пропиоловая (ацетил-карбоновая, пропио-новая кислота	$\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$	144/760; 83/50 102/200	18; 9 16-18	1.84 (25)	1.138 (25)	1.431
2-Бутиновая (тетроло-вая) кислота	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$	203-760	78-80	2,50		
2-Пентиновая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$					
4-Пентиновая (пропаргилуксусная) кислота [5-7]	$\text{CH}\equiv\text{CCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	110/30	47-53			
2-Гексиновая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$	230	54-57		0.992 (25)	1.460
2-Октиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$	148-149/19	2-5		0.961 (25)	1.46
Фенилпропиоловая (фе-нилпропиновая) кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOH}$	135-137 (возг.)	137	2.23 (25)		
Непредельные дикарбоновые кислоты						
Фумаровая (<i>транс</i> -бу-тендионовая) кислота	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	3.02, 4:38	298-300 (субл.) 165,9 (субл.) /1.7			

Малеиновая (<i>цис</i> -бутендионовая) кислота	$\text{HOOCCH=CHCO}_2\text{H}$		137–140		1.59 (25)	
Итаконовая (метилтен-сукциновая) кислота	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)CO}_2\text{H}$	3.85, 5.45	165–168		1.573 (25)	
<i>цис</i> , <i>цис</i> -Муконовая (<i>цис</i> , <i>цис</i> -2,4-гексадиенионовая) кислота	$\text{HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH}$		194–195			
Ацетилендикарбоновая (2-бутидионовая) кислота	$\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$		180–187 (разл.)			
10,12-Пентакозандиноиковая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$		62–63			
2-Ацетоамидакриловая(N-ацетилдегидроаланин)кислота	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{NHCOCH}_3)\text{COOH}$		185–186 (разл.)			
Моноамидмалеиновая кислота	$\text{H}_2\text{NCOCH=CHCO}_2\text{H}$		158–161			
Поли (<i>трет</i> -бутил-акрилат- <i>со</i> -этилакрилат- <i>со</i> -метакриловая кислота	$[\text{CH}_2\text{CH}[\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]_y[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})]_z$				0.4 (25)	

* 1 мм. рт. ст.=133.322 н/м²

Для получения солей *s*-элементов **I и II группы достаточно** использовать стехиометрические количества исходных веществ с небольшим избытком кислоты [17–21]. Ввиду высокой полимеризующейся способности (мет)акрилатов щелочных металлов реакцию обычно проводят при пониженных температурах и в разбавленных растворах, нередко в присутствии специальных веществ, ингибирующих полимеризационные превращения [22–24]. Во многих случаях, когда образующиеся соли гидролизуются, необходимо использовать избыток кислоты или удалять воду путем азеотропной отгонки или связывать ее с каким-либо веществом. Так, безводные акрилат и метакрилат кальция синтезированы при 40–100 °С в углеводородных растворителях с азеотропным удалением воды и сушкой [25]. Имеются также патентные сведения о получении лантаноидных [26] или Zn[27] солей (мет)акриловой кислот в двухфазных водно-органических или органических средах. Акрилаты и метакрилаты *d*-элементов получают по рассматриваемому способу в спиртовых или углеводородных (бензол, толуол) суспензиях [28–33]. Использование неводных сред снижает вероятность формирования основных солей и благоприятствует получению более чистых продуктов реакции с высокими выходами (> 95% в случае акрилатов **Zn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с содержанием двойных связей >94%**). В случае катионов трехвалентных металлов, как например **Fe(III), Cr(III) и т.д., в зависимости от условий реакции и природы** исходного реагента продуктами являются соли нормального строения [34–37] или трехядерные оксокарбоксилаты (см. разд. 2.).

Аналогичное поведение обнаруживают и дикарбоксилаты металлов. Так, малеиновая кислота при взаимодействии с оксидом цинка в водной среде выступает как одноосновная кислота с образованием смешанного комплекса $ZnH(OOCCN=CHCOO)(OH) \cdot H_2O$, при тех же условиях в метаноле она ведет себя как двухосновная [21]. Методами потенциометрического титрования [38–42] и спектрофотометрического анализа [40, 43] изучено комплексобразование в системе ион металла — дикарбоновая кислота. Например, установлено, что комплексы состава 1:1 формируются для системы медь(II) — малеиновая кислота при pH 4.9–5.2 [40], а в случае таллий(III) — фумаровая или малеиновая кислота при pH 2.0–3.5 [38]. В системе ион 4*f*-элемента — итаконовая кислота при pH 3–4 сосуществуют средний $M(C_5H_4O_4)^+$ и протонированный $MH(C_5H_4O_4)^{2+}$ комплексы [41], что подтверждено препаративным выделением средних итаконатов состава $M_2(C_5H_4O_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3–6$) и протонированных комплексов $MH(C_5H_4O_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1,2$) [44–46]. Константы устойчивости средних комплексов

Таблица 1.2.
Логарифмы константы устойчивости ($\lg K$)
итаконатных комплексов состава ML^+ и MHL^{2+} [41]

Ион 4f-элемента	$\lg K_{ML}^+$	$\lg K_{MHL}^{2+}$	Ион 4f-элемента	$\lg K_{ML}^+$	$\lg K_{MHL}^{2+}$
Лантан	2.52±0.20	1.56±0.20	Тербий	3.05±0.22	1.87±0.12
Церий	2.78±0.24	1.78±0.13	Диспрозий	2.90±0.25	1.82±0.14
Празеодим	3.02±0.19	1.91±0.22	Гольмий	2.66±0.28	1.64±0.17
Неодим	2.95±0.24	1.98±0.12	Эрбий	3.18±0.05	1.77±0.20
Самарий	3.10±0.23	1.96±0.11	Тулий	2.45±0.17	1.57±0.16
Европий	3.33±0.18	1.98±0.09	Иттербий	2.62±0.18	1.61±0.17
Гадолиний	3.06±0.38	1.91±0.16	Лютеций	2.80±0.24	1.65±0.14

выше значений $\lg K$ протонированных комплексов, что коррелирует с величинами констант диссоциации кислоты ($K_1 = (1.62 \pm 0.19) \cdot 10^{-4}$, $K_2 = (4.39 \pm 0.18) \cdot 10^{-6}$) (табл. 1.2).

Интересным является подход, основанный на том, что исходный гидроксид металла формируется *in situ* [47], а один из получающихся продуктов является малорастворимым веществом, что способствует полному завершению реакции [48, 49]. Так, сульфат бериллия с малеиновой кислотой и $Ba(OH)_2$, взятых в молярных соотношениях 1:2:1, в воде приводит к немедленному образованию осадка сульфата бария:



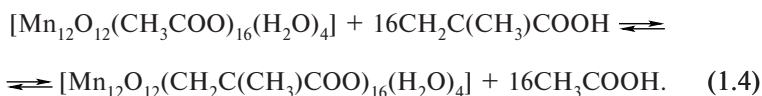
Это пример успешного получения карбоксилатных комплексов иона бериллия (II) в кислой среде, в то время как монокарбоновые лиганды входят в координационную сферу металла лишь в щелочных или нейтральных средах с образованием оксокарбоксилатов $(RCOO)_6[Be_4O]$ [50].

1.2.2. Взаимодействие ацетатов и других солей с непердельными карбоновыми кислотами

Этот метод широко используется для получения насыщенных карбоксилатов металлов [51]. Его преимущества заключаются как в доступности исходных реагентов, так и в том, что выделяющиеся кислоты легколетучи и карбоновые кислоты можно брать в стехиометрических количествах. К недостаткам метода следует

отнести частое загрязнение продуктов реакции следами уксусной кислоты, а в случае солей сильных кислот замещение последних может приводить к побочным реакциям, в том числе и к полимеризационным превращениям. Для предотвращения нежелательных процессов обычно используют акцепторы протонов, например карбонат кальция или натрия [9, 52, 53], проводят реакцию в инертной атмосфере и при умеренных температурах [54].

Анализируемая реакция оказалась весьма эффективной для получения оксополиядерных (мет)акрилатов Mn_{12} — важных комплексов, проявляющих свойства молекулярных магнитов и являющихся мономерными предшественниками их полимерных аналогов [55–57]. Равновесие реакции смещается при вакуумном удалении выделяющейся CH_3COOH и повторным действием избытка непредельной кислоты достигается полное замещение (мет)акрилатными лигандами:



Нет принципиальных ограничений для синтеза по этой схеме и гетерометаллических полиядерных комплексов типа $[Mn_{10}Fe_2O_{12}(CH_2C(CH_3)COO)_{16}(H_2O)_4]$ [58].

В последние годы получили интенсивное развитие гидротермические способы, представляющие интерес для создания новых материалов с необычными структурами [58]. Такие подходы применительны преимущественно для тех дикарбоксилатных лигандов, которые малоактивны в реакциях гомополимеризации. Так, взаимодействием моногидрата ацетата **Cu(II)** и **фумаровой кислоты** в мягких условиях удается получить фумарат **Cu(I)**, характеризующийся высокой плотностью ($\rho = 3.24 \text{ г/см}^3$) и стабильностью на воздухе [59]. Суть способа состоит в следующем: исходные реагенты помещают в автоклав при 150°C на 1.5 дня. Затем выделяют образовавшиеся кристаллы, промывают водой и сушат. С помощью этого метода получают, как правило, конденсированные продукты с двумерным или трехмерным пространственным строением (рис. 1.1) [60]. Например, лантаноидные фумаратные комплексы $[Ln_2(OOCCH=CHCOO)_3(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ ($Ln = Sm(III)$ [61] и $Eu(III)$ [62]) при одном и том же соотношении $Ln : \text{фумарат} = 2:3$ содержат в своем составе меньше молекул H_2O , чем в соединениях $[Ln_2(OOCCH=CHCOO)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ [63], полученных растворными методами при комнатной температуре. Тетраядерный комплекс фумарата **Zn(II)** $[Zn_4(OH)_2(OOCCH=CHCOO)_3(4,4'\text{-bipy})_2]$ [64], синтезированный аналогичным способом, проявляет доста-

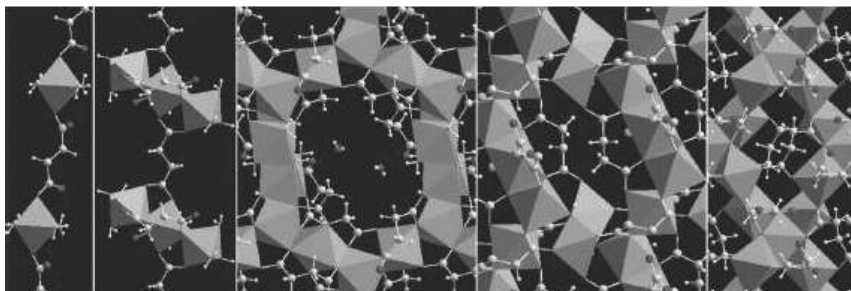


Рис. 1.1. Изменение структуры карбоксилата металла с повышением температуры синтеза от низких температур (60°C слева) до высоких (250°C справа)

точно высокую термическую стабильность (до 380 °C). Следует отметить, что продукты гидротермального синтеза благодаря сочетанию сложных структур и необычных свойств нередко являются объектами супрамолекулярной химии.

В качестве исходного реагента часто используют ацетилацетонаты металлов. Особенно эффективен этот метод при получении разнолигандных комплексных соединений. Смешанные комплексы лантанидов (**Nd(III)**, **Eu(III)**, **Gd(III)** и **Yb(III)**) с **бензоилацетоном** [65] или ацетилацетоном [66, 67] и неопределенными кислотами (акриловой, метакриловой, фумаровой и малеиновой) получены действием кислоты на бензоилацетонат или ацетилацетонат *f*-элемента в диоксане. Реакция взаимодействия трис-ацетилацетоната тербия с малеиновой кислотой [68] во всем диапазоне концентраций реагентов ((3–6)·10⁻² и 0.5 мол/л для соли металла и кислоты соответственно) является экзотермической ($\Delta H = -8.2 \pm 0.4$ кДж/моль, $\Delta G = 17.0 \pm 0.8$ кДж/моль, $\Delta S = 29.4 \pm 1.6$ Дж/К·моль, $\lg K = 2.97 \pm 0.06$, диоксан, 25°C). Изменение энтальпии может быть обусловлено целым рядом факторов, в том числе и образованием более прочной связи лигандов с ионом **Tb(III)** при замещении малеинат-анионом. Характерные примеры стабилизирующего влияния малеинового лиганда нередки. Кинетическими исследованиями [69] показано, например, что взаимодействие $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ с малеиновой кислотой протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 по сложному механизму через ряд последовательных и параллельных реакций типа $\text{A} \leftrightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$. На первой стадии в качестве промежуточного продукта формируется катион $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}]^+$ с константой устойчивости $K = 205 \pm 40 \text{ M}^{-1}$, причем он образуется в двух параллельных обратимых реакциях с участием малеиновой кислоты и гидромалеинат-аниона соответственно. На

следующей стадии медленная внутримолекулярная циклизация (константа скорости $0.8 \pm 0.1 \text{ с}^{-1}$) или нуклеофильная атака интермедиата **В** карбоксилатным лигандом или молекулой кислоты приводит к формированию стабильного олефинового комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}]^+$.

1.2.3. Реакции обмена лигандов

Эти реакции наиболее распространены для синтеза комплексов и используются для обмена как внутрисферных, так и внешнесферных лигандов. При этом может осуществляться не только замещение лигандом молекул растворителя, но и замещение другого лиганда. Метод часто применяется для обмена *s*-элементов I группы на *d*-элементы и особенно эффективен в отсутствии устойчивых растворимых солей металла.

1.2.3.1. Реакции с галогенидами металлов

Моно- и дизамещенные ненасыщенные ацильные производные бис(циклопентадиенил)титана были впервые получены А.Н. Несмеяновым и сотр. [70] при взаимодействии солей (мет)акриловой кислоты с бис(циклопентадиенил)титанидхлоридом. Мономеры такого типа хорошо растворяются в бензоле, ацетоне, ДМФ, пиридине, частично в ММА [71]. Общая схема их получения представлена на схеме 1.1.

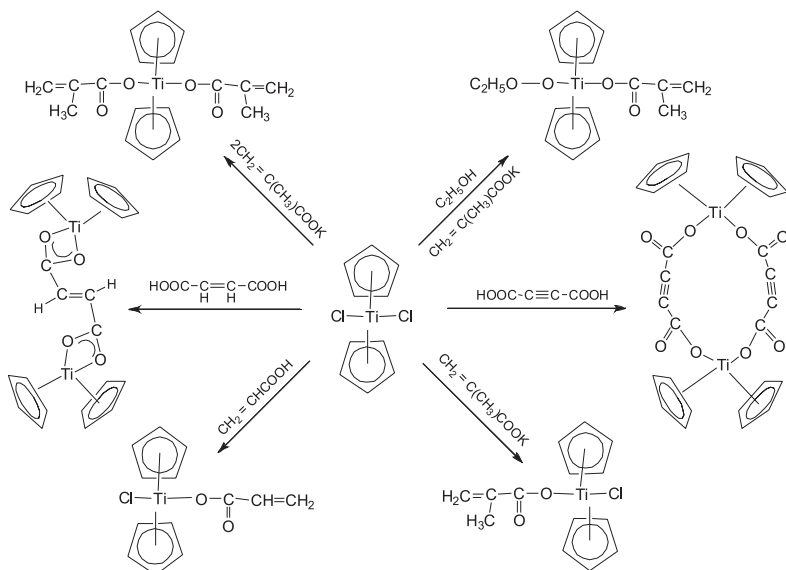
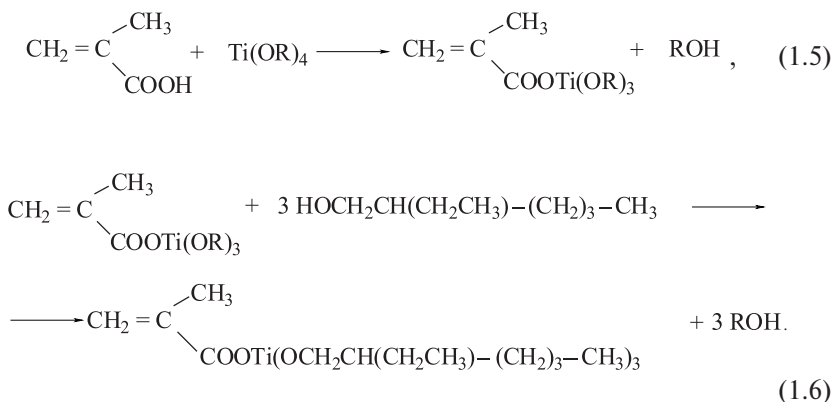


Схема 1.1

Аналогичные подходы могут быть использованы для получения дикарбоксилатных производных титана [72–76]. Основным недостатком этих методов является образование большого количества мелкодисперсных трудноотделяемых хлоридов. Для решения этой проблемы представляет интерес проведение синтеза алкилортотитанатов $\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}(\text{OR}')_n$ в системе, состоящей из двух несмешивающихся фаз, одна из которых является растворителем образующейся соли, другая — алкилортотитаната [77]. Известны примеры использования жидкого аммиака, растворяющего хлористый аммоний, но не растворяющего алкилортотитанат, такой прием обеспечивает хорошие выходы, но требует применения повышенного давления на всех стадиях процесса.

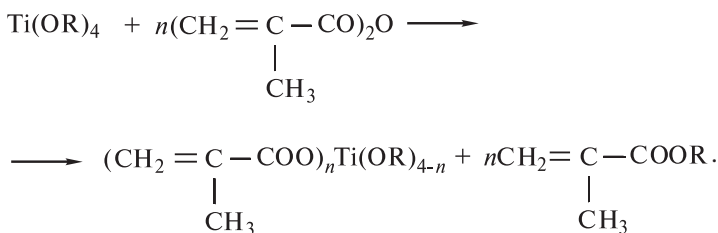
1.2.3.2. Реакции с алкоксидами металлов

Взаимодействие алкоксидов металлов с органическими кислотами и их ангидридами широко используется для получения карбоксилатов металлов. Реакцией нуклеофильного замещения при взаимодействии алкоксида титана(IV) с метакриловой кислотой в стехиометрическом соотношении получены $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{трет-бутил, трет-амил, трет-этилгексил}$) [78]. По аналогичной схеме при взаимодействии $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ с ангидридом кислоты в мольном соотношении 1:2 синтезирован дибутоксититанбисбутилмалеинат [79]. Если выделяющийся спирт имеет температуру кипения выше, чем кислота, или же исходный тетраалкоксид металла недоступен, реакцию проводят в две ступени:



Выделяющийся спирт удаляют непрерывной отгонкой при пониженном давлении. Следует отметить, что рассматриваемые

синтезы осуществлялись в отсутствии растворителя, и довольно высокие выходы (до 97%) целевых продуктов свидетельствуют о незначительной роли побочных процессов, например полимеризационных превращений, хотя в этих условиях нельзя полностью исключать такое направление реакции. Вообще использование кислотной переэтерификации требует известной осторожности, как из-за возможности протекания и других побочных реакций (этерификация исходной кислоты выделяющимся спиртом, гидролиз титанового эфира под действием выделяющейся (латентной) воды и т.д.), так и из-за образования оксидных соединений титана $\text{TiO}_x(\text{OOCR})_{4-2x}$ ($x = 0.5$ или 1) при избытке кислоты [80]. Для предотвращения таких осложнений более эффективно использование ангидридов соответствующих кислот для введения непредельных ацильных остатков в алкоксиды металлов:



Использование алкоксидов металлов в качестве исходного реагента особенно важно в тех случаях, когда нужно, например, избежать координации молекулы воды, которая, как известно, вызывает тушение люминесценции у соединений f -элементов. Поэтому в отличие от стандартных способов получения комплексов f -элементов из водных растворов, предложен альтернативный способ синтеза безводного метакрилата **Eu(III)** из три-*изо*-пропоксида европия в органической среде [81]. Этот метод удобен для получения и гетеролигандных комплексов [82] (схема 1.2).

Согласно этой схеме, на первой стадии в безводной среде получают реакционноспособный алкоксид — изопропоксид **Eu(III)**, взаимодействие которого с акриловым и β -дикетонатным лигандами в смеси органических растворителей приводит к формированию мономерного комплекса **Eu(III)** без внутрикоординационных молекул воды.

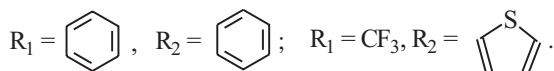
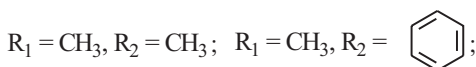
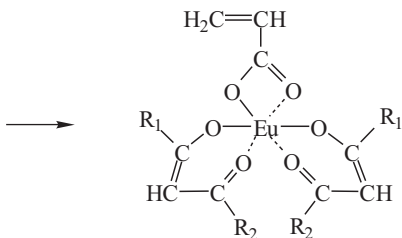
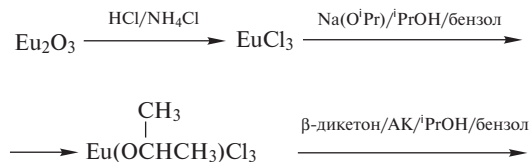
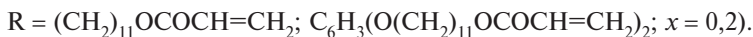
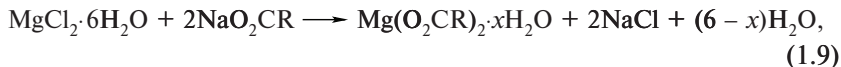


Схема 1.2

1.2.3.3. Другие обменные реакции

Взаимодействием хлоридов или сульфатов металлов с натриевой солью соответствующей непредельной кислоты в воде получены жидкокристаллические мономерные комплексы **Mg(II)** и **Zn(II)** [83]:



Целевые продукты отделяют фильтрованием или извлекают экстрагированием, используя хлороформ или ацетон. По такой же схеме в среде метанола синтезированы (мет)акрилатные [84] и дикарбоксилатные [85] комплексы **Mn(II)**. Использование аммиака в таких обменных реакциях способствует получению растворимых карбоксилатных комплексов, особенно это характерно для меди(II) [86]. В некоторых случаях исходный карбоксилат *s*-металла получают *in situ*. По такому способу синтезированы, например, разнолигандные комплексы европия и тербия с коричной

кислотой состава $\text{Ln}(\text{OOCCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5) \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu(III)}$, Tb(III) , $\text{D} = 1,10$ -фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (2,2'-dipy), бензотриазол (bta) ($n = 2$, $x = 0$), трифенилфосфиноксид (tphpho) ($n = 1$, $x = 2$) [87].

В зависимости от условий синтеза можно получать комплексы различного состава. Так, проведение реакции обмена в неводной среде приводит к формированию биядерного гидромалеината меди, сольватированного молекулами этанола, в то время как присутствие воды способствует превращению этого комплекса в моноядерный кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{OSOCN}=\text{CHSOON})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [54]. Тенденция к гидратации ионов Cu(II) снижалась с повышением температуры реакции.

Обменной реакцией хлорида Cr(II) с натриевой солью акриловой кислоты в инертной атмосфере получен акрилат биядерного Cr(II) [88]. Соединение оказалось весьма чувствительным к кислороду, на воздухе наблюдалось его самовозгорание.

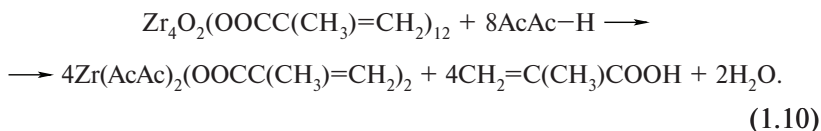
1.2.4. Получение биметаллических соединений

Одним из вариантов обменных реакций является совместный синтез гетерометаллических карбоксилатов. Типичная процедура заключается в том, что к раствору карбоксилата металла M_1 добавляют соль другого металла M_2 и при необходимости карбоксилатный и сопутствующий лиганды. Целевой комплекс выделяют фильтрованием или кристаллизацией. Используя такой подход, были получены гетероядерные карбоксилаты, включающие ионы d - и f -элементов [89–91]. Биметаллический малеинат $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.06$) выделен из растворов малеинатов меди и цинка медленным испарением при 60°C [53]. Аналогичным способом синтезированы гетерометаллические трехъядерные кротонаты с выходом $> 80\%$ [92].

1.2.5. Золь-гель реакции

Перспективными для получения соединений рассматриваемого типа являются методы золь-гель синтеза, основанные на реакциях гидролиза M(OR)_4 в органической среде с последующей конденсацией образующихся продуктов, приводящей к формированию геля [93, 94]. Наличие карбоксилатной функции в молекуле алкоксида позволяет регулировать его реакционную способность и благодаря формированию латентной воды осуществлять контролируемый гидролиз и рост карбоксилат-замещенного оксометаллокластера. Примеры таких реакций многочисленны. Так, взаимодействие

алкоксида **Zr(IV)** или **Hf(IV)** с избытком метакриловой кислоты в растворе пропанола приводит к образованию полиядерного оксокарбоксилата [95, 96]. Интересно, что при попытке замещения хелатных метакрилатных групп в $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_{12}$, полученном вышеуказанным способом, на ацетилацетонатный (AcAc) лиганд происходит мономеризация полиядерного комплекса [97]:



Этот пример свидетельствует о том, что последующая модификация формирующейся оксокластерной молекулы, по-видимому, представляется затруднительной. Показано, например, что оксокомплексы $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}$ и $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}]_2$ (RCOO — метакрилат [95] или акрилат [98]) не переходят один в другой [99], хотя они структурно взаимосвязаны и достаточно лабильны в растворе из-за обмена карбоксилатными лигандами координационных мест. Используя обменный механизм, можно частично или полностью замещать метакрилатные лиганды $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}$ на нефункциональные карбоксильные группы, например, пропионовой или изомасляной кислоты [100]. В принципе, осуществлен и прямой синтез $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_8$ (изо-бутират) $_4$ (BuOH) реакцией $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ со смесью метакриловой и изомасляной кислоты. Есть примеры модификации алкоксидов металлов такими неопределенными лигандами, как ангидрид итаконовой кислоты [101, 102], ацетоацетоксиэтилметакрилат [102, 103], *n*-винилбензойная и *n*-винилфенилуксусная кислоты [102].

Наряду с основным фактором, позволяющим эффективно регулировать состав и размеры формирующихся оксокластерных молекул, которым является молярное соотношение металлоалкоксид/органическая кислота, решающую роль играет и природа алкоксида металла. При взаимодействии, например, изопропоксида **Sn(IV)** с различными кислотами, включая и метакриловую, при соотношении реагентов 1:1 формировался димер с гексакоординированными атомами олова, молярное соотношение между 1.4 и 2 приводило к соединениям состава $[\text{Sn}(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})(\text{O}^i\text{Pr})(\text{O}_2\text{CR})_2]_2$ (R = (Me)C=CH₂, C₆H₅, CH₃) [104]. Однако даже при $\text{RCOOH}/\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4 > 2$ не удалось получить полиядерные оксокомплексы, конечными продуктами были полимерные образования неидентич-

фицированного строения. Максимальное соотношение карбоксилат/алкоксид титана(IV), приводящее к формированию оксокластерного соединения $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_8$, равняется 1.33 [105]. При более высоких молярных значениях образуются полимерные или олигомерные структуры, как, например, в $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OPr})_4(\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_{16}$ [106]. Безуспешными были попытки получить оксокарбоксилатные комплексы иттрия. В условиях реакции этерификации был выделен и кристаллографически охарактеризован безводный метакрилат иттрия $\text{Y}(\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_3$ [107]. В то же время, смешанные оксокомплексы на основе Y(III) и Ti(IV) с метакрилатными лигандами различного состава и строения синтезированы с количественными выходами [108].

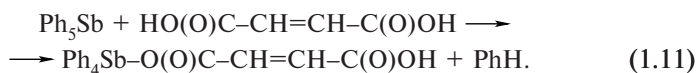
Аналогичные подходы применимы и в случае гетероядерных комплексов [109–111]. Так, варьируя соотношение исходных алкоксидов Ti:Zr (1:1 или 1:2), можно получать комплексы различных составов, например $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{OBu})_4(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{16}$ и $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OBu})_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{14}$ соответственно [109].

1.2.6. Другие реакции

Некоторые соли фумаровой кислоты получают каталитической изомеризацией малеинового ангидрида с последующим взаимодействием образовавшейся кислоты с соединением металла. Фумарат Fe(II), например, синтезировали исходя из малеинового ангидрида в присутствии тиомочевины [112] или HCl [113]. Дальнейшие превращения фумаровой кислоты могут протекать по одному из вышеуказанных способов. Необычную реакцию *транс*-присоединения HCl к тройной связи непредельного лиганда с формированием хлорофумарата тригидрата меди(II) $[\{\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CClCOO})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ наблюдали в водном растворе ацетилендикарбоновой кислоты и CuCl_2 [114, 115]. Удобным объектом для получения карбоксилатов являются основания Шиффа. При взаимодействии комплексов Fe(III) на основе тетрадентатных лигандов N, N'-*бис* (салицилиден) этилендиамин (salenH_2) или *бис* (салицилиден)-*о*-фенилендиамин (salophH_2) с раствором ацетилендикарбоновой кислоты в BuOH были получены биядерные комплексы Fe(III) $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2(\text{OOC}\equiv\text{CCOO})]$ и $[\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2(\text{OOC}\equiv\text{CCOO})]$ с дикарбоксилатными мостиками [116].

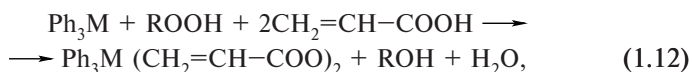
Нередки примеры использования в качестве исходных реагентов металлоорганических соединений [117–120]. Например, реакция пентафенилсурьмы с малеиновой кислотой с разрывом связи M–

С легко осуществляется при комнатной температуре и приводит к образованию ацильных производных Sb (V) [120]:



Изменение мольного соотношения реагентов позволяет получать дизамещенные карбоксилаты. Следует отметить, что образующиеся продукты чувствительны к влаге воздуха и легко гидролизуются.

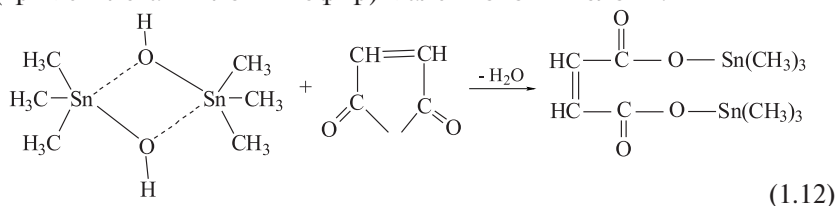
Карбоксилаты сурьмы (висмута) могут быть также получены одностадийно окислительной реакцией трифенилсурьмы (трифенилвисмута) с акриловой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода по схеме [121, 122]



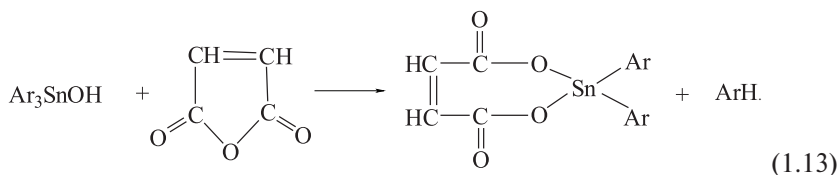
M = Sb, Bi; R = *t*-Bu, H.

Реакция протекает легко при комнатной температуре в эфире с выходом 50–90%.

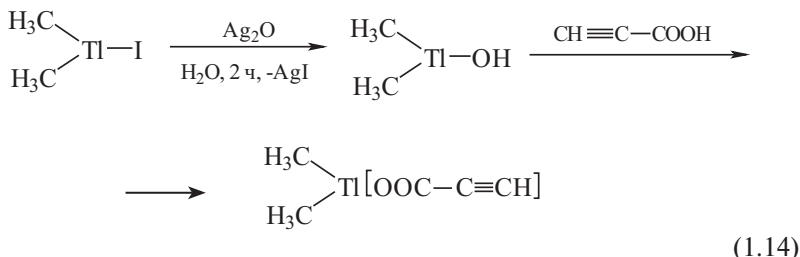
Весьма интересным оказалось взаимодействие триметилстаннанола с малеиновым ангидридом [121]. Независимо от условий реакции вместо ожидаемого монопроизводного образуется ди (триметилстанниловый эфир) малеиновой кислоты:



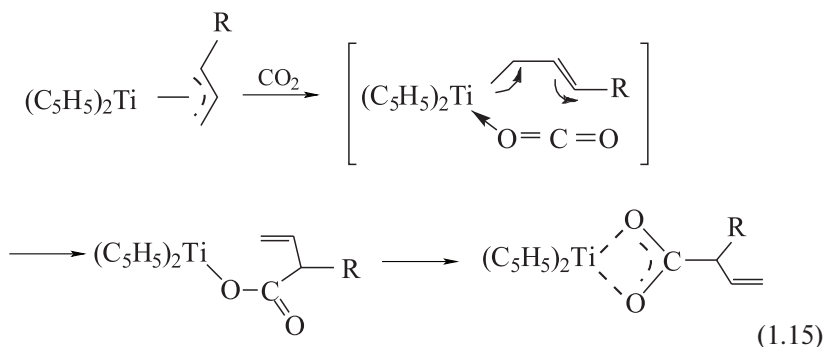
Такое направление реакции, вероятно, связано с димерной структурой исходного реагента. В случае арильных производных гидроксида олова наблюдается отщепление одной арильной группы и образование циклического элементоорганического диэфира малеиновой кислоты:



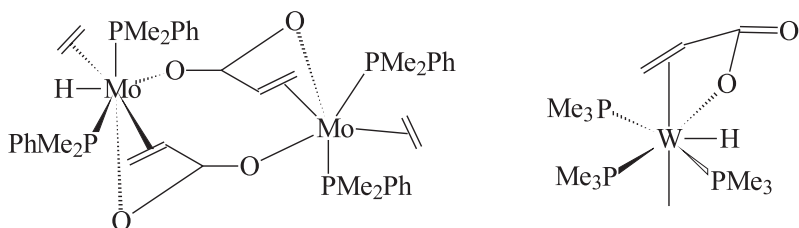
Аналогичным способом получены свинецорганические малеинаты. Олово (свинец) органические производные малеиновой кислоты — твердые вещества, кристаллизующиеся в виде игл или пластинок и растворимые в органических растворителях. В некоторых случаях для вышеуказанной реакции исходный алкилгидроксид металла получают *in situ*. Например, синтез диметилпропиноата таллия(III) [123] протекает по следующему схеме:



Специфическая реакционная способность аллилтитаноценовых соединений по отношению к ряду соединений, в том числе и к двуокиси углерода, может приводить к образованию соответствующих карбоксилатов [124, 125]. Взаимодействие с CO_2 , например, протекает по механизму внедрения в связь $\text{Ti}-\eta^3$ -аллил:

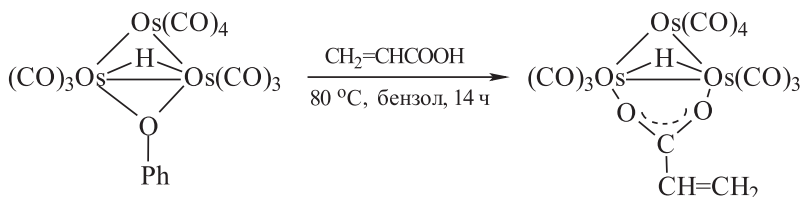


Теоретическими [126, 127] и экспериментальными [128–131] исследованиями показано, что ключевой стадией каталитического взаимодействия CO_2 с этиленом является формирование монобидерных акрилатных комплексов, в том числе гидridoакрилатных форм:

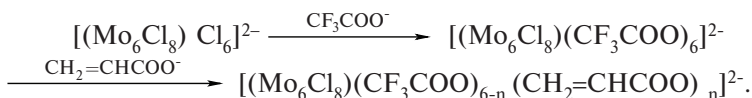


1.2.7. Синтез кластерсодержащих непредельных карбоксилатов

Перспективным представляется синтез кластерсодержащих карбоксилатов — молекулярных соединений со связями металл–металл, имеющих в своем составе лиганды, способные подвергаться полимеризационным превращениям. Для получения кластерсодержащих мономеров развиты два основных подхода: введение полимеризационноспособных лигандов в полиядерные комплексы (замещение собственных лигандов на аналоги с кратными связями, их окислительное присоединение, присоединение в мягких условиях по кратным связям **М–М** и др.) или же достройка соответствующих лигандов кластерами [22]. С высокими выходами синтезированы карбоксилаты на основе трехъядерных карбонильных кластеров $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и его производных $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$, $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OR})(\text{R}=\text{H}, \text{Ph})$ [132, 133]:



Принцип внешнесферного замещения был положен в основу ряда проведенных последовательных синтезов, направленных на получение **Mo**₆-кластерных карбоксилатов [134, 135]:



В последние годы удалось решить основную проблему, связанную с осуществлением таких реакций, а именно проблему замещения всех шести внешнесферных атомов хлора на внешнесферные лиганды. Этого достигают, применяя промежуточные трифлатные группы CF_3COO^- , которые, в свою очередь, в мягких условиях могут быть легко замещены на акрилатные группы. Количество трифлатных групп, замещенных акрилатными группами, найденное по соотношению интегральных интенсивностей протонов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)^{4+}$ (группа $\text{N}-\text{CH}_2-$) и групп $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ в спектрах ^1H , составляло [136] от 1 до 3.

Анализируемые методы в равной степени применимы и к конструированию мономерных карбоксилатов на основе гетерополиядерных кластеров [137].

Таким образом, методы синтеза солей непредельных карбоновых кислот весьма разнообразны и, в принципе, совпадают со способами и приемами, характерными для получения насыщенных карбоксилатов металлов, за исключением, пожалуй, методов сплавления. Последний способ широко применяется в промышленности, позволяет получать с хорошими выходами безводные карбоксилаты, однако для рассматриваемых солей этот подход может иметь ограничения из-за возможного протекания полимеризации уже на стадии синтеза мономера. В случае легко гидролизующихся карбоксилатов, как, например, ацильных производных алкоксидов металлов, реакцию целесообразно проводить в неводных средах. Как отмечалось выше, специфика той или иной реакции обуславливает особенности свойств получаемого продукта, т. е. целенаправленно изменяя условия синтеза, можно получать карбоксилаты заданного состава и строения. Согласно итоговой таблице 1.3, для синтеза карбоксилатов металлов рассматриваемого типа используют практически весь арсенал препаративной неорганической и металлоорганической химии, однако в ряде случаев для их получения требуется разработка специальных методик.

Таблица 1.3.
Получение и некоторые характеристики солей непредельных карбоновых кислот

Карбоксилат металла	Исходные реагенты		Условия реакции	Некоторые характеристики	Литература
	Кислота	Соединение металла			
1	2	3	4	5	6
Взаимодействие (гидро)оксидов и карбонатов металлов с непредельными карбоновыми кислотами					
<i>(Met) акрилаты металлов</i>					
$\text{Na}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})$	Акриловая кислота	NaOH	pH = 7.0±0.1		[17]
$\text{Ba}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Метакриловая кислота	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Горячая вода, кристаллизация		[138]
$\text{Ba}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2$		Барий метакрилат, кристаллогидрат	Дегидратация, вакуум, 50°C или кристаллизация из безводного метанола		[138]
$\text{Li}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})$	Метакриловая кислота	Li_2CO_3	Метанол, 15°C. сильное перемешивание, переосажден диэтиловым эфиром	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1572$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1423 \text{ см}^{-1}$	[18]
$\text{Na}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})$	Метакриловая кислота	Na_2CO_3	Те же	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1558$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1419 \text{ см}^{-1}$	[18]

Таблица 1.3. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Метакриловая кислота	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Метанол, 24 ч, перемешивание, затем кипячение, 5 ч, кристаллизация при -20°C , ~ 12 ч	$\mu_{\text{eff}} = 1.35 \mu_{\text{B}}$ (298 K), $\lambda_{\text{max}} = 722$, 364 нм, M = 483 (осмометрически в бензоле)	[33]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2\text{Py}$				$\mu_{\text{eff}} = 1.39 \mu_{\text{B}}$ (298 K), $\lambda_{\text{max}} = 749$, 384 нм, M = 614 (осмометрически в бензоле)	[33]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2(4\text{-VPy})$				$\mu_{\text{eff}} = 1.45 \mu_{\text{B}}$ (298 K), $\lambda_{\text{max}} = 746$, 386 нм, M = 689 (осмометрически в бензоле)	[33]
$\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ M = Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)	Акриловая кислота	Гидро-оксиды и (гидро)-карбонаты металлов	Метанол, ДМФА, бензол, толуол, перемешивание 3-5 ч, переосаждение эфиром, ацетоном	Двойные связи $> 94\%$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1520\text{--}1575 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1360\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$	[28, 29]

$[M_3O(CH_2CHCOO)_6 \cdot 3H_2O]n$, M = Fe(III), Cr(III), V(III)	Акриловая кислота	Гидрооксиды металлов	Метанол, этанол, перемешивание, 3–5 ч, осаждение эфиром	[30, 31]
Fe $(CH_2=C(CH_3)COO)_3$	Метакриловая кислота	$NaHCO_3$, $FeCl_3$	Вода, 40 °С,	[48]
$Cu_2[CH_2=C(CH_3)COOI_4(H_2O)_2]$	Метакриловая кислота	$Cu_2(OH)_2CO_3$	Кипячение 2 ч, метанол	[32]
<i>Дикарбоксилаты металлов</i>				
$Co(NO_2SSCH=CHCOO)_2 \cdot 5H_2O$	Малеиновая кислота	$CoCO_3$	Горячая вода, перемешивание, pH = 7	[52]
$Ni(OOCCSCH=CHCOO) \cdot 2H_2O$	Малеиновая кислота	$NiCO_3$	Те же	[52]
$Cu(OOCCSCH=CHCOO) \cdot H_2O$	Малеиновая кислота	$(CuOH)_2CO_3$	Те же	[10]
$ZnH(OOCCSCH=CHCOO)(OH) \cdot H_2O$	Малеиновая кислота	ZnO	Вода, перемешивание, 60–70 °С	[21]
$Be(OOCCSCH=CHCOO) \cdot 2H_2O$	Малеиновая кислота	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Вода, перемешивание 17 ч, кипячение 3 ч, pH = 3, кристаллизация	[49]

ИК: 3400, 3575,
1190–1125,
1310–1350 cm^{-1}

1H -ЯМР (D_2O , 20°C):
 δ = 6.05, s, 2H, CH;
 ^{13}C { 1H } ЯМР:
 δ = 133.3, 2С, CH;
 9Be ЯМР:
 δ = 1.21, s, 1Be

Таблица 1.3. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
$(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})]$	Малеиновая кислота	25% NH_4OH , $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Вода, перемешивание 16 ч, кипячение 5 ч, рН = 5.5, кристаллизация	^1H ЯМР (D_2O , 20 °C): $\delta = 6.02$, s, 2H, CH; ^{13}C { ^1H } ЯМР: $\delta = 134.6$, 2C, CH, 171.2, 2C, COO; ^9Be ЯМР: $\delta = 2.02$, s, 1Be	[49]
$\text{AgOOCCH}=\text{CHCOOH}$	Малеиновая кислота	Ag_2CO_3	Горячая вода, суспензия		[13]
$\text{CuOOCCH}=\text{CHCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	То же		[12]
$\text{Cd}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	CdCO_3	Водная суспензия, избыток карбоната		[139]
$\text{Cd}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	CdCO_3	Водная суспензия, карбонат: кислота = 1:2 (мол.)		[140]
$\text{LnN}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO})\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1; 1.5; 2$; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Er	Итаконовая кислота	Карбонаты РЗЭ	Вода, конц. раствор кислоты	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1540-1580 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1300-1335 \text{ см}^{-1}$, ПР — 10^{-8} , $K_{\text{уст}} = 6.0 \cdot 10^3 \div 1.25 \cdot 10^4$	[44]

$\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Водный раствор MeIA ($< 0^\circ\text{C}$, лед-солевая баня)	ИК: 1660, 1700, 835 cm^{-1} ; $\mu_{\text{eff}} = 1.97$ μB (298 K)	[54]
$\text{Cu}(\text{OSCH}=\text{CHCOO})$	Фумаровая кислота	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Метанол, кипячение 3 ч, pH 3-4		[11]
<i>Другие соли</i>					
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOO})$	Сорбитовая кислота	LiOH	Горячая вода, pH = 8	^1H -ЯМР: $\delta = 1.6$ (d, 6-H), 5.6 (d, 2-H), 6.0 (m, 4-H, 5-H), 6.8 (dd, 3-H)	[19]
$\text{Ca}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3-бутеновая кислота	CaCO_3	Вода, 3 ч	ИК: 3448, 3081, 2987, 1582, 1547, 983, 912 cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 5.94$ (1H, ddt, $J = 14.2$, 10.2, 7.0 Гц), 5.13 (1H, br d, $J = 14.2$ Гц), 5.10 (1H, br d, $J = 10.2$ Гц), 2.97 (br d, 2 H, $J = 7.0$ Гц)	[20]

Таблица 1.3. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
Взаимодействие ацетатов и других солей с непредельными карбоновыми кислотами					
<i>(Мет)акрилаты металлов</i>					
$\text{Тb}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)(\text{ОС}(\text{CH}_3)=\text{CHОСОС}_2\text{H}_5)_2$	Акриловая кислота	$\text{Тb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Этанол, этилацетоацетат, N_2 , 40°C , 48 ч		[55]
$\text{Fe}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)(\text{ОС}(\text{CH}_3)=\text{CHОСОС}_2\text{H}_5)_2$	Акриловая кислота	FeCl_3	Этанол, этилацетоацетат, N_2 , 40°C , 48 ч		[55]
$\text{Ni}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)(\text{ОС}(\text{CH}_3)=\text{CHОСОС}_2\text{H}_5)_2$	Акриловая кислота	NiCl_2	Этанол, этилацетоацетат, N_2 , 40°C , 48 ч		[55]
$\text{Mn}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)(\text{ОС}(\text{CH}_3)=\text{CHОСОС}_2\text{H}_5)_2$	Акриловая кислота	MnCl_2	Этанол, этилацетоацетат, N_2 , 40°C , 48 ч		[55]
$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$	Метакриловая кислота	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3^-\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Суспензия в толуоле, 2 ч, переосаждение гексан: CH_2Cl_2	ИК: 1635, 1560, 1419, 941, 626 см^{-1} ; выход 65%	[57]

$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_{16}$	Акриловая кислота	$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Суспензия в толуоле, 2 ч + 12 ч, переосаждение гексаном	ИК: 1630, 1550, 1441, 1372, 981, 625 см ⁻¹ ; выход 89%	[56]
Дикарбоксилаты металлов					
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CSN}=\text{CHCO}_2)$	Фумаровая кислота	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7 мл воды, автоклав, 150 °С, 1,5 дня, pH = 2-4	FTIR: 3047, 1521, 1388, 1353, 1212, 1194, 776, 711; ρ = 3.24 г/см ³	[60]
$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CSN}=\text{CHCO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Водные растворы, кристаллизация	ИК: 1665, 1620, 854, 838 см ⁻¹ ; μ _{eff} = 2.00 μ _B (298 К)	[53, 54]
$[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CSN}=\text{CHCO}_2\text{H})_4] \cdot \text{HOOCN}=\text{CHCOOH} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Малеиновая кислота	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Этанол, кипячение 2 ч, кристаллизация	ИК: 1715, 1660 – 1620, 863, 838, 822 см ⁻¹ ; μ _{eff} = 1.12 μ _B (298 К)	[54]
$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CSN}=\text{CHCO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Водная суспензия, кристаллизация		[52, 53]

Таблица 1.3. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{ZnH}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Малеиновая кислота	ZnCl_2 , NH_4OH	Водные растворы, нейтрализованная кислота		[21]
$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCN}=\text{CHCO}_2\text{H})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Малеиновый ангидрид	CuCl	Водный раствор, кристаллизация		[12]
<i>Другие соли</i>					
$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSOCN}=\text{CH}_2)$	3,4-бис(11-акрилоилоксисундеканоксисбензойная) кислота	NaOH , $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Водные растворы, перемешивание 2 ч, экстракция хлороформом	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1559 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1433 \text{ см}^{-1}$, $^1\text{H-ЯМР}$: $\text{OSOCN}=\text{CH}_2$ 5.77, 6.10, 6.37 (6H, ABX); ^{13}C ЯМР: $\delta = \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 128.60, 130.16, 166.17	[84]
$\text{Mg}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSOCN}=\text{CH}_2)_2$	3,4-бис(11-акрилоилоксисундеканоксисбензойная) кислота	NaOH , $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Водно-этанольные растворы, сильное перемешивание 2 ч, экстракция эфиром	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1558 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1434 \text{ см}^{-1}$, $^1\text{H-ЯМР}$: $\text{OSOCN}=\text{CH}_2$ 5.77, 6.08, 6.40 (3H, ABX); ^{13}C ЯМР: $\delta = \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 128.57, 130.25, 166.22	[84]

$\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSOCN}=\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12-акрилоил-оксидодекановая кислота, $(\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{OSOCN}=\text{CH}_2)$	NaOH, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Водные растворы, сильное перемешивание 30 мин, перекристаллизация в гептане	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1588 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1410 \text{ см}^{-1}$, $^1\text{H-ЯМР}$: $\text{OSOCN}=\text{CH}_2$ 5.77, 6.04, 6.36 (3H, ABX); $^{13}\text{C ЯМР}$: $\delta = \text{OSOCN}=\text{CH}_2$ 128.56, 130.20, 166.37; COO 178.80 [84]
Реакции обмена лигандов				
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OOCR})$ R = $-\text{CH}=\text{CH}-$, <i>цис-</i> , малеинат-анион; <i>транс-</i> , фумарат-анион	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$	Малеинат или фумарат натрия	Водный раствор, сосуд Шленка	ИК: 595, 790, 860, 1010, 1120, 1460, 3105, 4140 см^{-1} (малеинат); 590, 795, 840, 1010, 1120, 1450, 3100 см^{-1} (фумарат); $\mu_{\text{eff}} = 1.61$ (малеинат), 1.68 (фумарат) μ_{B} (298 K), $\lambda = 16700, 13900, 10200$ (малеинат); 17500, 13500, 10500 (фумарат) см^{-1} ; т. пл. 290–300 (разл.) (малеинат); 260–262 (разл.) (фумарат) [73, 74]

Таблица 1.3. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
$(C_5H_5)_2Ti(OSOC(CH_3)=CH)_2$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Метакрилат калия	Хлороформ, перемешивание, 60–70 °С, 3 ч	М. м. 347.1 (криоскопически; бензол)	[71]
$[(C_5H_5)_2Ti(OOCSH=CHCOO)]_2$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Малеиновая кислота	Вода	ИК: 1715, 1640, 1530, 1310 cm^{-1}	[77]
$[(C_5H_5)_2Ti(\mu-OSOC\equiv COCO)]_2$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Ацетиленди-карбоновая кислота	Вода-хлороформ, 20 °С, кристаллизация		[75]
$Ti(OR)_3OSOC(CH_3)=CH_2$ R = <i>t</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>t</i> -амил, 2-этилгексил	$Ti(OR)_4$	Метакриловая кислота	Без растворителя, 50–55 °С, 110–150 мм рт. ст.	$\nu_{as}(COO) = 1516 - 1588\ cm^{-1}$, $\nu_s(COO) = 1423 - 1525\ cm^{-1}$, $\nu(Ti-O) = 553 - 668\ cm^{-1}$	[79]
Eu (TTA) ₂ (CH ₂ =CHCOO) TTA-теноилтрифторацетон	Eu(OiPr) ₃	Акриловая кислота, теноилтрифторацетон	2-пропанол:бензол (1:1), 4.5 ч, кипячение	FTIR: 1613, 1582, 1543, 1512, 1458, 1412, 1357, 935 cm^{-1} ; УФ-вид.: 313, 332 нм; т. пл. >250 °С	[83]

$\text{Eu}(\text{acac})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})$	$\text{Eu}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Акриловая кислота, ацетилацетон	2-пропанол:бензол = 1:1, 4.5 ч, кипячение	FTIR: 1589, 1522, 1437, 1385, 922 cm^{-1} ; УФ-вид.: 297 нм; т. пл. >250°C	[83]
$\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})$	$\text{Eu}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Акриловая кислота, бензоил-ацетон	2-пропанол:бензол = 1:1, 4.5 ч, кипячение	FTIR: 1595, 1558, 1531, 1487, 1452, 1387, 962 cm^{-1} ; УФ-вид.: 311, 336 нм; т. пл. >250°C	[83]
$\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})$	$\text{Eu}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Акриловая кислота, дибензоил-ацетон	2-пропанол:бензол = 1:1, 4.5 ч, кипячение	FTIR: 1597, 1552, 1522, 1479, 1456, 1442, 941 cm^{-1} ; УФ-вид.: 316, 341 нм; т. пл. >250°C	[83]
$[\text{CuLa}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_5-(\text{phen})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Водно-этанольный раствор, pH 4.1; кристаллизация	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1419 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1648 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{eff}} = 1.95 \mu_{\text{B}}$	[90]

Таблица 1.3. (Окончание)

1	2	3	4	5	6
$\begin{array}{c} \text{[Co}_2\text{M} \\ (\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3)_6(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2] \\ \text{M} = \text{Mn, Mg} \end{array}$	Mn и Mg карбонаты		Этанол, кипячение, 3–4 ч, кристаллизация	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}) = 1530,$ $1572 (\text{Mn}), 1546,$ $1592 \text{ см}^{-1} (\text{Mg})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1401 (\text{Mn}),$ $1400 \text{ см}^{-1} (\text{Mg});$ $\lambda_{\text{max}} = 525, 550,$ $574 (\text{Mg}), 526, 555,$ $580 \text{ см} (\text{Mn})$	[93]
Eu ($\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$) $_2$ ·2(phen)	Eu (NO_3) $_3$ ·6H ₂ O	NaOOC–CH=CHC ₆ H ₅	Вода, этанол, pH = 6–7, выход 82–90%	т. пл. = 220 °С	[88]
Eu ($\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$) $_2$ ·2(dipy)	Eu (NO_3) $_3$ ·6H ₂ O	NaOOC–CH=CHC ₆ H ₅	Вода, этанол, pH = 6–7, выход 82–90%	т. пл. = 227 °С	[88]
Eu ($\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$) $_2$ ·2(bta)	Eu (NO_3) $_3$ ·6H ₂ O	NaOOC–CH=CHC ₆ H ₅	Вода, этанол, pH = 6–7, выход 82–90%	т. пл. = 215 °С	[88]
Eu ($\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$) $_2$ ·2(tphpho)·2H ₂ O	Eu (NO_3) $_3$ ·6H ₂ O	NaOOC–CH=CHC ₆ H ₅	Вода, этанол, pH = 6–7, выход 82–90%	т. пл. = 218 °С	[88]
Tb($\text{OOCCH}=\text{CHCH}_3$) $_2$ ·H ₂ O	Tb (NO_3) $_3$ ·6H ₂ O	NaOOC–CH=CHC ₆ H ₅	Вода, этанол, pH=6–7, выход 82–90%	т. пл. = 290 °С	[88]

Другие реакции					
$(C_6H_5)_4SbOCH=CHCOOH$	Малеиновая кислота	$(C_6H_5)_5Sb$	Бензолдиоксан (5:1), 24 ч, 20 °C	$\nu(C=O) = 1700,$ 1620 cm^{-1} , т. пл. 165 °C, выход 87%	[120]
$(C_6H_5)_4SbOCH=CHCOOSb$ $(C_6H_5)_4$		$(C_6H_5)_5Sb$	1:2 (мол.), диоксан, 60 °C	$\nu(C=O) = 1640,$ 1620 cm^{-1} , т. пл. 232 °C (разл.), выход 99%	[120]
$(CH_3)_3SnOCH=CHCOOSn$ $(CH_3)_3$	Малеиновый ангидрид	$(CH_3)_3SnOH$	Бензол, 6 ч, 80 °C, перекристаллизация из ацетона	Выход 82%	[121]
$(C_6H_5)_2Pb(OCOCH=CHOCO)$		$(C_6H_5)_3PbOH$	Бензол, 4 ч, 80 °C	Выход 70%	[121]
$[Fe(salen)]_2(OOCC\equiv CCOO)]$	Ацетилен-дикарбоновая кислота	$[Fe(salen)]_2$	BuOH, кипячение. 3 ч	ИК: 2084, 1626, 1596, 1542, 1440, 1382, 968 cm^{-1}	[119]
$[Fe(saloph)]_2(OOCC\equiv CCOO)]$		$[Fe(saloph)]_2$	BuOH, кипячение. 3 ч	ИК: 1632, 1604, 1578, 1552, 1534, 1440, 1372, 920 cm^{-1}	[119]

Литература

1. *Luskin L.S.* Acrylic acid, methacrylic acid and the related esters. // Vinyl and diene monomers /Ed. E.C. Lepnard. Part 1. N.-Y: Wiley-Intern, 1971. — P. 105–262.
2. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. — С. 696.
3. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide, 76-th Ed. 1995–1996. New York, London, Tokyo: CRC Press. Boca Raton, 1995.
4. Beil. V. 2, 402; V. 2 (1), 804.
5. *Bouyssi D., Gore J., Balme G.* // Tetrahedron. Lett. — 1992. — V. 33, — P. 2811.
6. *Vintonyak V.V., Maier M.E.* // Org. Lett. — 2007. — V. 9. — P. 655.
7. Beil. V. 2, IV, 1693.
8. *Монахов К.Ю., Стромнова Т.А.* // Журн. общ. хим. — 2007. — Т. 77. — С. 1841.
9. *Allan J.R., Baillie G.M., Bonner J.G., Gerrard D.L., Hoey S.* // Thermochim. Acta. — 1989. — V. 143. — P. 283.
10. *Allan J.R., Baillie G.M., Bonner J.G.* // Eur. Polym. J. — 1990. — V. 26. — P. 963.
11. *Wang Y.Y., Wang X., Shi Q.Z.* // Trans. Metal Chem. — 2002. — V. 27. — P. 481.
12. *Завалий П.Ю., Мыськив М.Г., Гладышевский Е.И.* Кристаллография. — 1985. — Т. 30. — 688 с.
13. *Олейник В.В., Мыськив М.Г.* // Журн. неорг. химии. — 1996. — V. 41. — р. 398.
14. *Baggio R., Foxman B., Garland M.T., Perec M., Shang W.* // Acta Cryst. C. — 2000. — V. 56. — P. e505.
15. *Badea M., Olar R., Marinescu D., Vasile G.J.* // Therm. Anal. Cal. — 2005. — V. 80. — P. 683.
16. *Randhawa B.S., Kaur M.* // J. Therm. Anal. Calorimetry. — 2007. — V. 89. — P. 251.
17. *Pei-Yun Jiang, Zhi-Cheng Zhang, Man-Wei Zhang.* // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. — 1996. — V. 34. — P. 695.
18. *Rufino E.S., Monteiro E.E.C.* // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 4213.
19. *Schlitter S.M., Beck H.P.* // Chem. Ber. — 1996. — V. 129. — P. 1561.
20. *Vela M.J., Snider B.B., Foxman B.M.* Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 3167.
21. *Vancso-Szmercsanyi I., Kallo A.J.* // Polym. Sci.: Polym. Chem. — 1982. — V. 20. — р. 639.
22. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. — 384 с.
23. Пат. 84660, СРР. — 1984.
24. *Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Rivera C.* // Eur. Polym. J. — 2007. — V. 43. — P. 1.
25. Пат. ПНР 94753. — 1977.
26. Заявка 60-20833. Япония. — 1985.
27. Заявки 2218639 и 60-92238. Япония. — 1985.
28. *Woiczak Z., Gronowskii A.* // Polimery. — 1982. — V. 27. — P. 471.
29. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — С. 1525.
30. *Шульга Ю.М., Рошупкина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — С. 1739.
31. *Шульга Ю.М., Чернушевич И.В., Джардималиева Г.И., Рошупкина О.С., Додонов А.Ф., Помогайло А.Д.* // Изв. АН, сер. хим. — 1994. — С. 1047.
32. *Wang Y., Shi Q., Yang B., Shi Qi Z., Gao Y., Zhou Z.* // Science in China. B. — 1999. — V. 42. — P. 363.

33. *Kuchen W., Schram J.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1988. — V. 27. — P. 1695.
34. *Urena-Munoz F., Diaz-Jimenez P., Barrera-Diaz C., Romero-Romo M., Palomar-Pardave M.* // *Radiation Physics Chem.* — 2003. — V. 68. — P. 819.
35. *Sayyah S.M., Bahgat A.A., Sabhy A.I., Said F.I. A., El-Hamouly S.H.* // *Acta Polymerica.* — 1988. — V. 39. — P. 399.
36. *Anand M., Srivastava A.K.* // *Angew. Makromol. Chem.* — 1994. — V. 219. — P. 1.
37. *Asadov Z.H., Nurbas M., Kabasakai S., Solener M., Nasibova S.M., Agazade A.D.* // *Iranian Polym. J.* — 2005. — V. 14. — P. 597.
38. *Ghandour M.A., Aboulkazim E.* // *J. Indian Chem. Soc.* — 1984. — V. 61. — P. 504.
39. *Симеу А.С., Радченко А.Ф., Ермолина Г.Е., Молодкин А.К.* // *Журн. неорг. химии.* — 1988. — Т. 33. — **Р. 3107.**
40. *Симеу А.С., Ермолина Г.Е., Молодкин А.К.* // *Журн. неорг. химии.* — 1988. — Т. 33. — **С. 1249.**
41. *Макушова Г.Н., Файфель Б.Л., Пиркес С.Б., Лапицкая А.В., Бессуднова Л.В.* // *Журн. неорг. химии.* — 1989. — Т. 34. — **С. 628.**
42. *Lan Mu, Young V.Y., Comerford N.B.* // *J. Chem. Eng. Data.* — 1993. — V. 38. — P. 481.
43. *Меркулов Д.А., Корнев В.И.* // *Журн. неорг. химии.* — 1999. — Т. 44. — **С. 439.**
44. *Красовская Т.А., Пиркес С.Б., Молотков А.С.* // *Журн. неорг. химии.* — 1984. — Т. 29. — **С. 1964.**
45. *Contreras J.E., Belkis Ramirez V., Diaz de Delgado G.* // *J. Chem. Crystallography.* — 1997. — V. 27. — P. 391.
46. *Briceno A.V., Diaz de Delgado G., Ramirez B.V., Velasquez W.O., Bahsas. A. B.* // *J. Chem. Crystallography.* — 1999. — V. 29. — P. 785.
47. *Sharma P.R. S., Jagannathan R., Vithal M.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1992. — P. 723.
48. *Galvan-Sanchez A., Urena-Nunez F., Flores-Llamas H., Lorez-Castanares R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1999. — V. 74. — P. 995.
49. *Schmidt M., Bauer A., Schmidbaur H.* // *Inorg. Chem.* — 1997. — V. 36. — P. 2040.
50. *Wong Ch. Y., Woolins J.D.* *Coord. Chem. Rev.* — 1994. — V. 130. — P. 143.
51. *Mehrotra R.C., Bohra R.* *Metal Carboxylates.* London: Academic Press, — 1983. — 396 p.
52. *Cernak J., Chomic J., Kappenstein Ch., Robert F.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1997. — P. 2981.
53. *Gora K., Kyuno E., Tsuchiya R.* // *Bull. Chem. Soc.* — 1968. — V. 41. — P. 2624.
54. *Wu S., Wu Y., Zeng F., Tong Z., Zhao J.* // *Macromol. Rapid Commun.* — 2006. — V. 27. — P. 937.
55. *Palacio F., Oliete P., Schubert U., Mijatovic I., Husing N., Peterlik H.* // *J. Mater. Chem.* — 2004. — V. 14. — P. 1873.
56. *Willemin S., Donnadien B., Lecren L., Henner B., Clerac R., Guerin C., Pokrovskii A. V., Larionova J.* // *New J. Chem.* — 2004. — V. 28. — P. 919.
57. *Cusnir, R., Dzhardimalieva G., Shova, S., Prodius, D., Golubeva, N., Pomogailo, A., Turta C.* *Int. Conf. on Coord. Chemistry-ICCC38, Jerusalem, Israel. 20–25 July.* — 2008. — **P. 475.**
58. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Саранский Л.И., Гарновский А.Д.* *Координационная химия.* М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 487 с.
59. *Young D.M., Geiser U., Schultz A.J., Hau Wang H.* // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120. — P. 1331.
60. *Forster P.M., Burbank A.R., Livage C., Ferey G., Cheetham A.K.* // *Chem. Commun.* — 2004. — P. 368.

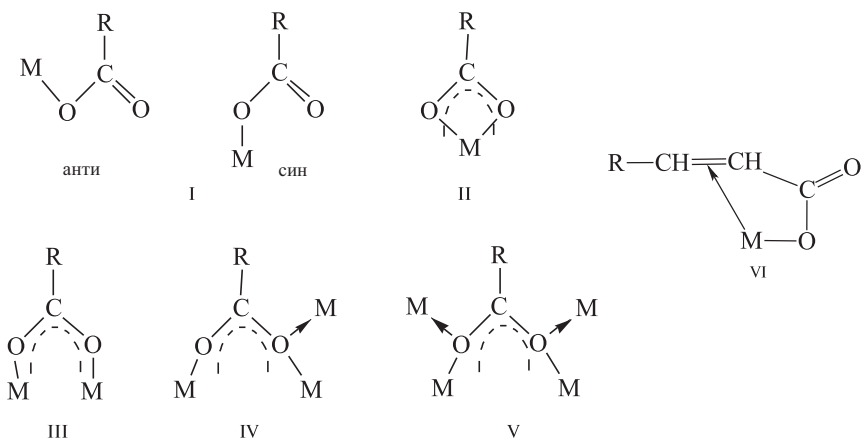
61. Zhu W. H., Wang Z. M., Gao S. // Dalton Trans. — 2006. — P. 765.
62. Li X., Zou Y. Q. // J. Chem. Cryst. — 2005. — V. 35. — P. 351.
63. Michaelides A., Skoulika S., Bakalbassis E.G., Mrozinski J. // Cryst. Growth Des. — 2003. — V. 3. — P. 487.
64. Tao J., Tong M. L., Shi J. X., Chen X. M., Ng S.W. // Chem. Commun. — 2000. — P. 2043.
65. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н. // Журн. неорг. химии. — 1983. — Т. 28. — С. 2779.
66. Panyushkin V.T., Achrimenko N.V., Khachatryan A.S. // Polyhedron. — 1998. — V. 17. — P. 3053.
67. Панюшкин В.Т., Ахрименко Н.В. // Коорд. химия. — 1995. — Т. 21. — С. 747.
68. Сторожко Т.П., Панюшкин В.Т. // Журн. неорг. химии. — 1990. — Т. 35 — С. 2396.
69. Shi T., Elding L.I. // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37, №2. — P. 5544.
70. Несмеянов А.Н., Ногина О.В., Берлин А.М., Гиршович А.С., Шаталов Г.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. — 1961. — С. 2146.
71. Ralea R., Ungurenasu G., Maxim I. // Rev. Roum. Chin. — 1967. — V. 12. — P. 523.
72. Coutts R.S. P., Wailes P.C. // Aust. J. Chem. — 1967. — V. 20. — P. 1579.
73. Francesconi L.C., Corbin D.R., Clauss A.W., Hendrickson D.N., Stucky G.D. // Inorg. Chem. — 1981. — V. 20. — P. 2078.
74. Guthner T., Thewalt U.J. // Organomet. Chem. — 1988. — V. 350. — P. 235.
75. Klein H. — P., Doppert K., Thewalt U. // J. Organomet. Chem. — 1985. — V. 280. — P. 203.
76. Doppert K., Sanchez-Delgado R., Klein H. — P., Thewalt U. // J. Organomet. Chem. — 1982. — V. 233. — P. 205.
77. Ятлук Ю.Г., Суворов А.Л. // Журн. прикл. химии. — 1985. — Т. 58. — С. 1824.
78. Camail M., Humbert M., Margailan A., Riondel A., Vernet J.L. // Polymer. — 1998. — V. 39. — P. 6525.
79. Бурдин А.Б., Суворов А.Л., Сенников В.В. // Пласт. массы. — 2003. — С. 27.
80. Ятлук Ю.Г., Черняк С.В., Суворов А.Л., Абрамова Е.А. // Ж. общ. химии — 2001. — V. 71. — С. 965.
81. Ling Q.D., Cai Q.J., Kang E.T., Neoh K.G., Zhu F.R., Huang W. // J. Mater. Chem. — 2004. — V. 14. — P. 2741.
82. Wang L. — H., Wang W., Zhang W. — G., Kang E. — T., Huang W. // Chem. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 2212.
83. Marcot L., Maldivi P., Marchon J.-C., Guillon D., Ibn-Elhaj M. // Chem. Mater. — 1997. — V. 9. — P. 2051.
84. Wu H. — L., Gao Y. — C. // J. Coord. Chem. — 2006. — V. 59. — P. 137.
85. Shi Z., Zhang L., Gao S., Yang G., Hua J., Gao L., Feng S. // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 1990.
86. Mukherjee P.S., Maji T.K., Mostafa G., Ribas J., El Fallah M.S., Chaudhuri N.R. // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 928.
87. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Лифар Л.И. // Коорд. химия. — 2001. — Т. 27. — С. 551.
88. Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Шульга Ю.М., Фролов Е.Н., Помогайло А.Д. // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — P. 1145.
89. Wu B., Lu W. M., Zheng X. M. // Chin. J. Chem. — 2002. — V. 20. — P. 846.
90. Wu B., Lu W. M., Zheng X. M. // J. Coord. Chem. — 2002. — V. 55. — P. 497.
91. Wu B., Guo Y. Acta Cryst. E. — 2004. — V. 60. — P. m1356.

92. *Clegg W., Hunt P.A., Straughan B.P.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1989. — P. 1127.
93. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — С. 60.
94. *Помогайло А.Д.* // Коллоидн. журн. — 2005. — Т. 67. — С. 726.
95. *Kickelbick G., Schubert U.* // Chem. Ber. — 1997. — V. 130. — P. 473.
96. *Gross S., Kickelbick G., Puchberger M., Schubert U.* // Monatsh. Chem. — 2003. — V. 134. — P. 1053.
97. *Moraru B., Kickelbick G., Battistella M., Schubert U.* // J. Organomet. Chem. — 2001. — V. 636. — P. 172.
98. *Kickelbick G., Wiede P., Schubert U.* // Inorg. Chim. Acta. — 1999. — V. 284. — P. 1.
99. *Puchberger M., Kogler F.R., Jupa M., Gross S., Fric H., Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2006. — P. 3283.
100. *Kogler F.R., Jupa M., Puchberger M., Schubert U.* // J. Mater. Chem. — 2004. — V. 14. — P. 3133.
101. *Barglik-Chory Ch., Schubert U.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 1995. — V. 5. — P. 135.
102. *Gbureck U., Probst J., Thull R.* // J. Sol-Gel Sci. Techn. — 2003. — V. 27. — P. 157.
103. *Sanchez C., In M.* // J. Non-Cryst. Solids. — 1992. — V. 147/148. — P. 1.
104. *Martinez-Ferrero E., Boubekeur K., Ribot F.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2006. — P. 802.
105. *Schubert U., Arpac E., Glaubitt W., Helmerich A., Chau C.* // Chem. Mater. — 1992. — V. 4. — P. 291.
106. *Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 1998. — P. 159.
107. *Fric H., Jupa M., Schubert U.* // Monatsh. Chem. — 2006. — V. 137. — P. 1.
108. *Jupa M., Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2004. — P. 1835.
109. *Moraru B., Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2001. — P. 1295.
110. *Mendezz-Vivar J., Bosch P., Lara V.H.* // J. Non-Cryst. Solids. — 2005. — V. 351. — P. 1949.
111. *Albinati A., Faccini F., Gross S., Kickelbick G., Rizzato S., Venzo A.* // Inorg. Chem. — 2007. — V. 46. — P. 3459.
112. *Novrocik J., Pecha J., Novrocikova M.* А.С. 243823 ЧССР, 1984. // РЖХим. — 1988. — 11Н53П.
113. *Khurshid Alam K.M., Kaniz F.M., Gulzar A.* // Pakistan J. Sci. Ind. Res. — 1987. — P. 707.
114. *Billetter H., Pantenburg I., Ruschewitz U.* // Acta Cryst. E. — 2006. — V. 62. — P. m 881.
115. *Billetter H., Pantenburg I., Ruschewitz U.* // Acta Cryst. E. — 2005. — V. 61. — P. m 1857.
116. *Kopel P., Sindelar Z., Klicka R.* // Transition Met. Chem. — 1998. — V. 23. — P. 139.
117. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K.* // J. Organomet. Chem. — 1997. — V. 536–537. — P. 87.
118. *Мищенко В.Ф., Рзаев З.М., Зубов В.А.* Биостойкие оловоорганические полимеры. М.: Химия. 1995.
119. *Kamal M., Srivastava A.K.* // React. Funct. Polym. — 2001. — V. 49. — P. 55.
120. *Kamal M., Srivastava A.K.* // Polym. — Plast. Technol. Eng. — 2001. — V. 40. — P. 293.

121. Гуцин А.В., Додонов В.А. // Тезисы докл. Международной конференции «Фундаментальные проблемы науки о полимерах», 21-23 января 1997 г. Москва, 1997. — С. 21.
122. Гуцин А.В., Моисеев Д.В., Додонов В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. — 2001. — Т. 50. — С. 1291.
123. Moloney M.J., Foxman B.M. // Inorg. Chim. Acta. — 1995. — V. 229. — P. 323.
124. Klei E., Teuben J.H., Meijer H.J. D., Kwak E.J., Bruins A.P. // J. Organomet. Chem. — 1982. — V. 224. — P. 327.
125. Blenkins J., Meijer H.J. D., Teuben J.H. // J. Organomet. Chem. — 1981. — V. 218. — P. 383.
126. Schubert G., Parai I. // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — V. 125. — P. 14847.
127. Papai I., Schubert G., Mayer I., Besenyei G., Aresta M. // Organometallics. — 2004. — V. 23. — P. 5252.
128. Fischer R., Langer J., Malassa A., Walther D., Gorls H., Vaughan G. // Chem. Commun. — 2006. — P. 2510.
129. Galinda A., Pastor A., Perez P.J., Carmona E. // Organometallics. — 1993. — V. 12. — P. 4443.
130. Collazo C., Der Mar Conejo M., Pastor A., Galindo A. // Inorg. Chim. Acta. — 1998. — V. 272. — P. 125.
131. Aresta M., Pastore C., Giannoccaro P., Kovacs G., Dibeneditto A., Papai I. // Chem. Eur. J. — 2007. — V. 13. — P. 9028.
132. Максаков В.А., Кирич В.П., Конченко С.Н., Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Барановская И.Г., Ткачев С.В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. — 1993. — С. 1293.
133. Bravaya N.M., Potogailo A.D. // Metal-Containing Polymeric Materials (Eds. C.U. Pittman, Jr., C.E. Carraher, Jr., M. Zeldin, B. Culberston). New York: Plenum Publ. Corp, 1996. — P. 51.
134. Голубева Н.Д., Адаменко О.А., Бойко Г.Н., Петрова Л.А., Ольхов Ю.А., Помогайло А.Д. // Неорг. матер. — 2004. — Т. 40. — С. 363.
135. Адаменко О.А., Лукова Г.В., Голубева Н.Д., Смирнов В.А., Бойко Г.Н., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. // Докл. АН. — 2001. — Т. 381. — С. 360.
136. Голубева Н.Д., Адаменко О.А., Помогайло С.И., Бойко Г.Н., Петрова Л.А., Ольхов Ю.А., Помогайло А.Д. В кн.: Труды 3 Всероссийской каргинской конференции «Полимеры — 2004». Москва, 2004. — С. 138.
137. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. — 672 с.
138. O'Donnell J.H., Sothman R.D. // Radiat. Phys. Chem. — 1979. — V. 13. — P. 77.
139. Post M.L., Trotter J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1974. — P. 674.
140. Hempel A., Hull S.E., Raja Ram, Gupta M.P. // Acta Cryst. B. — 1979. — V. 35. — P. 2215.

Спектральные характеристики и молекулярная структура солей непредельных карбоновых кислот

В наиболее типичных случаях карбоксилат-анион RCOO^- может координироваться с металлом как монодентатный (I) анти- и син-конфигурации, бидентатно-циклический (хелатный) (II), бидентатно-мостиковый (III), тридентатный (IV), и тетрадентатный лиганд (V) [1–3]:



Среди экспериментально установленных структур известны также координационные комплексы олигомерного и полимерного строения с одинарными, двойными, тройными и четверными карбоксильными мостиками между каждой парой атомов металла.

Столь большое разнообразие возможных составов и структур карбоксилатов металлов в случае их ненасыщенных аналогов может дополняться структурной функцией самой кратной связи, которая, как известно, способна принимать участие в координации

Таблица 2.1.
Заряды на атоме кислорода карбоксильной группы $q(O)$ и атоме углерода карбоксилатной группы $q(COOH)$, частоты валентных колебаний $\nu(C=O)$, сдвиг углерода $COOH$ в спектре ЯМР ^{13}C , энергии ионизации (ЭИ) и энергии диссоциации протона в газовой фазе $E_n(H^+)$ для ненасыщенных моноосновных карбоновых кислот [4]

R	$q(O)$		$q(COOH)$	$\nu(C=O), \text{см}^{-1}$		$\delta(RCOOH),$ м.д	ЭИ, эВ	$E_n(H^+),$ эВ
	C=O	O-H		расч.	эксп.			
$CH_2=CH$	-0.419	-0.621	0.493	1872	1702	170.01	11.03	15.48
$CH_2=CH-CH_2$	-0.413	-0.618	0.490	1847	—	175.35	10.14	15.34
$CH_2=C(CH_3)$	-0.375	-0.585	0.450	1884	1696	171.40	10.92	15.07
$CH_3-CH=CH$	-0.429	-0.629	0.494	1866	1702	169.78	10.48	15.60
$CH_3-CH=C(CH_3)$	-0.383	-0.595	0.479	1878	1687	170.05	10.46	15.15
$CH_2=CH-CH_2CH_2$	-0.415	-0.613	0.464	1846	—	179.40	9.97	15.44
$E-CH_2=CH-CH=CH$	-0.378	-0.590	0.493	1889	—	170.85	9.84	14.99
$E-CH_3-CH=CH-CH=CH$	-0.429	-0.632	0.473	1852	1694	169.38	9.11	15.54
$C_6H_5-CH=CH$	-0.425	-0.632	0.463	1856	1680	171.02	8.95	15.42

с атомом металла с образованием π -связи (VI). И хотя по данным квантовохимических расчетов донорно-акцепторных свойств карбоновых кислот [4] в металлокомплексах анионы моноосновных непредельных карбоновых кислот должны бы координироваться по двойной связи, экспериментальные данные свидетельствуют об их координации по атому кислорода (см., например, [5–7]). В то же время в ненасыщенных кислотах ситуация осложняется специфическими электронными факторами — наличием π - π -сопряжения между кратной связью в заместителе и в карбоксильной группе, что уменьшает потенциал ионизации и частоту валентных колебаний $\nu_{C=O}$ (табл.2.1)

В связи с этим представляет интерес проанализировать особенности геометрии и типы координации металлокарбоксилатного фрагмента в ряду анионов непредельных моно- и дикарбоновых кислот.

2.1. СОЛИ МОНОКАРБОНОВЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ. (МЕТ)АКРИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

При исследовании строения карбоксилатов металлов используются разнообразные методы. Колебательная спектроскопия и спектроскопия поглощения в УФ- и видимой областях спектра, а также данные магнито- и γ -резонансной спектроскопии широко применяются для получения стереохимической информации о координационном числе и форме координационного полиэдра, дентатности и о способе координации карбоксилатного лиганда. Дифракционные методы (электроно-, нейтроно- и рентгенография) позволяют получить полную количественную структурную информацию. Интенсивно привлекаются методы квантовохимических расчетов, включая МО ЛКАО и методы, основанные на теории функционала плотности (DFT). Рассмотрим примеры идентификации пространственных форм карбоксилатов указанного типа по данным экспериментальных методов.

2.1.1. ИК-спектроскопия

Наиболее характерными в ИК-спектрах карбоксилатов металлов являются частоты $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$, соответствующие валентным асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-иона. Структуры I–VI предполагают наличие равноценных и неравноценных атомов кислорода в карбоксильной группе, что по-разному проявляется в спектрах. Монодентатные структуры обнаруживают значения $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ заметно

Таблица 2.2.
Структурные функции RCOO–

Карбоксилат металла	$\nu_{as}(\text{COO})$, cm^{-1}	$\nu_s(\text{COO})$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Тип коорди- нации	Расстояние, Å			Лите- ратура
					C–O _{коор}	C–O _{конц}	M–O,	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{H}_2\text{O})_2$	1572	1415	157	III				[8]
$\text{Cu}[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_2(\text{bimH})_2$	1564	1361	203	I	1.2620 (13)	1.2452 (13)	1.9752 (7)	[8]
$\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{bimH})_2$	1583	1420	163	III			1.961 1.994	[8]
$\text{Ti}(\text{OBu})_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1556	1424	132	III				[9]
$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pro})_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1561, 1516	1424	137, 92	II, III				[9]
$\text{Ti}(\text{O}-t\text{-Bu})_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1588, 1550, 1525	1425	163, 125, 100	II, III				[9]
$\text{Ti}(\text{O}-t\text{-Am})_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1586, 1554, 1517	1423	163, 131, 94	II, III				[9]

$\text{Ti}(\text{O-Eth})_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1556, 1519	1423	133, 96	II, III,				[9]
$\text{Cu}_3[\text{CH}_2=\text{CHCOO}]_5(\text{OH})(\text{imH})_2$	1570, 1565	1418, 1370	195, 152	I, III				[10]
$\text{Cu}_3[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_5(\text{OH})(\text{imH})_2$	1575, 1564	1413, 1365	199, 162	I, III			1.9751 ^{mono'} 2.0064 ^{mono'} 1.9988 ^{mono'} 1.9878 ^{bi'} 2.1476 ^{bi'} 1.9457 ^{b is}	[10]
$[\text{La}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				II, III			2.498 _{br} , av' 2.606 _{ch} , av	[11]
$[\text{La}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2$ $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2]$				II, III			2.494 _{br} , av' 2.612 _{ch} , av	[12]
$[\text{CuLa}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$	1550	1419	131	II, III			2.484 _{br} 2.582 _{ch}	[13]
$[\text{CoCe}((\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})-$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}))]_2$	1549	1422	127	II, III			2.570(3) _{ch} ' 2.529(3) _{ch} , 2.476(3) _{br} 2.439(3) _{br}	[14]
$[\text{CuTb}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})-$ $(\text{H}_2\text{O})]_2$	1558	1427	131	II, III			2.455 _{ch} , av' 2.339 _{br} , av	[15]

Таблица 2.2. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[\text{LaZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)-(2,2'\text{-bipy})_2]$	1567	1421	146	III			2.429(3) _{br} -2.507(3) _{br} (La-O), 2003(3) _{br} -2.083(3) _{br} (Zn-O)	[16]
$[\text{PrZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)-(2,2'\text{-bipy})_2]$	1574	1414	160	III			2.394(3) _{br} -2.454(3) _{br} (Pr-O), 2003(3) _{br} 2.077(3) _{br} (Zn-O)	[17]
$[\text{NdZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)-(2,2'\text{-bipy})_2]$	1574	1408	166	III			2.382(4) _{br} -2.438(4) _{br} (Nd-O), 2008(3) _{br} -2.073(3) _{br} (Zn-O)	[18]

Таблица 2.2. (Окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Ca}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1582, 1547			II, III			2.318(15) -2.356(13) _{br} [*] 2.5979(13) -2.562(14) _{ch}	[19]
$\text{Li}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1572	1423	149					[20]
$\text{Na}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO})$	1558	1419	139					[20]

Примечание: ch — хелатный, br — мостиковый, av — средний, моно — монодентатный, bi — бидентатный, terd — тридентатный.

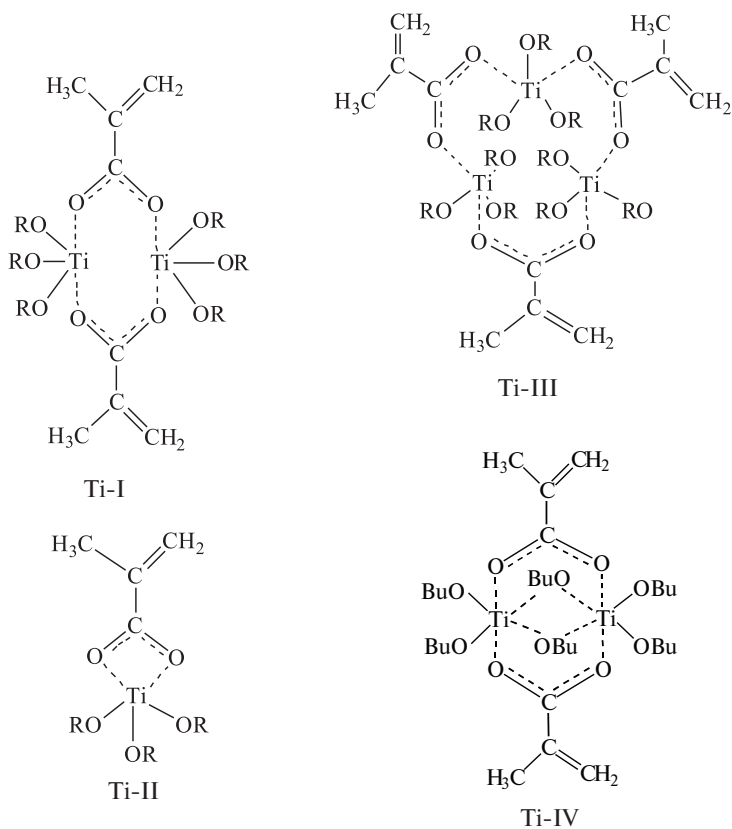


Схема 2.1

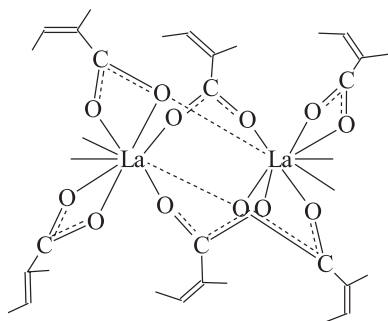


Схема 2.2

большие, чем в ионных соединениях ($164\text{--}171\text{ см}^{-1}$), в то время как бидентатные комплексы характеризуются гораздо меньшими значениями $\Delta\nu$ [2]. Так, биядерный метакрилат $\text{Cu(II) Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в среде метанола и при замещении воды более сильным донорным лигандом, таким как бензимидазол, мономеризуется и бидентатная функция метакрилат-лиганда становится монодентатной ($\Delta\nu = 203\text{ см}^{-1}$) [8]. Спектроскопические данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. В подавляющем большинстве случаев связь C–O при координированном атоме кислорода длиннее, чем у некоординированного (табл. 2.2). В то же время, данные PCA не могут служить критерием оценки донорно-акцепторных свойств заместителя **R** в группе **RCOO**, тогда как данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с результатами расчета электронного строения анионов карбоновых кислот, как это продемонстрировано для $\text{Pd}_3(\mu\text{-OCOR})_6$ (**R** = $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$) [5].

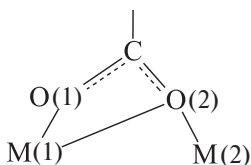
На структурные функции карбоксилатного лиганда заметное влияние оказывают стерические факторы. Так, в триалкоксиметакрилатах Ti(IV) общей формулы $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})\text{Ti}(\text{OR})_3$ соединения с **R** = *изо*-пропил (*i*-Pr), *трет*-бутил (*t*-Bu), *трет*-амил (*t*-Am), 2-этилгексил (Eth) представляют собой равновесную смесь структур с мостиковой и циклической бидентатной координацией метакрилатной группы (см. табл. 2.2) [9] (схема 2.1).

В то же время трибутоксититанметакрилат с менее громоздкими буюксигруппами образует димер, в котором атомы титана соединены карбоксильными и буюкси-мостиками. В структуре имеются также и терминальные алкоксигруппы (схема 2.1, IV).

Образование четырехчленных циклов при хелатном присоединении карбоксильной группы требует больших напряжений в валентных углах атома металла. В соединениях редкоземельных элементов такие напряжения не возникают и возможность бидентатно-циклической координации возрастает. Вероятно, этому способствуют повышение полярности связи металл-лиганд, а также высокие координационные числа металла. Например, в гетероядерных Cu_2La_2 [13, 21] или CoCe [14] метакрилатных комплексах на лантаноидном центре наряду с мостиковыми группами имеются также и хелатные. Более того, в карбоксилатах рассматриваемого типа нередко случаи и тридентатной координации метакрилатных групп, когда один из атомов кислорода карбоксильной группы образует связи одновременно с двумя атомами металла. В изоморфных биядерных комплексах *транс*-2,3-диметакрилатов **La** или **Gd** $[\text{M}(\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH})_3(\text{phen})]_2$ атомы металлов соединяются посредством двух мостиковых бидентатных и двух тридентатных карбоксилатных групп [22] (схема 2.2.).

Биядерное строение имеют и метакрилатные комплексы $[\text{Gd}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23], $[\text{La}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] и $[\text{La}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2]$ [12]. Как и в вышеуказанной структуре, координационное окружение атомов металла имеет конфигурацию слегка искаженной трехшапочной тригональной призмы, металлоцентры соединяются между собой посредством двух бидентатных и двух тридентатных карбоксилатных групп. К описанным структурам примыкает также тетраядерный цинк-цериевый метакрилатный комплекс $[\text{Zn}_2\text{Ce}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{10}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [24]. Каждый ион $\text{Ce}(\text{III})$ координируется девятью атомами O из одной хелатной и пяти мостиковых карбоксильных групп и из молекулы воды, формирующих координационный полиэдр трехшапочной тригональной призмы. Между центрами $\text{Ce}-\text{Ce}$ и $\text{Ce}-\text{Zn}$ находятся две тридентатно мостиково-циклические группы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$ и три бидентатно-мостиковые группы соответственно. Напротив, в структурах изоморфных трехъядерных карбоксилатов $[\text{PrZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)(2,2'\text{-bipy})_2]$ [17], $[\text{NdZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)(2,2'\text{-bipy})_2]$ [18] и $[\text{LaZn}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{NO}_3)(2,2'\text{-bipy})_2]$ [16] имеются лишь карбоксилатные мостики бидентатного типа. В соответствии с этим находятся и данные ИК-спектроскопии ($\Delta\nu = 146\text{--}166\text{ см}^{-1}$).

Отметим, что переход от мостиковой к циклической функции группы RCOO приводит к удлинению связей $\text{M}-\text{O}$ (см. табл. 2.2). Средние длины связей $\text{Ln}-\text{O}_{\text{br}}$, $\text{Ln}-\text{O}_{\text{ch}}$ и $\text{Ln}-\text{O}_{\text{terd}}$ составляют 2.473, 2.556 и 2.615 Å для вышеупомянутого комплекса La и 2.365, 2.455 и 2.530 Å для комплекса Gd [22]. Эта тенденция прослеживается и в случае метакрилатных комплексов [11, 12, 23], а также и на других примерах [19]. Сопоставление расстояний $\text{M}-\text{O}$ в тридентатной мостиково-циклической группе



показывает, что во всех случаях циклизующая связь $\text{M}(1)-\text{O}(2)$ слабее двух других. Например, ее длина составляет 2.6385(15) Å по отношению к $\text{M}(1)-\text{O}(1)$ (2.5674(18) Å) в молекуле гетероатомного метакрилатного комплекса ZnCe [24], эти же расстояния в $[\text{Gd}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23] равны 2.644(3)

и 2.456(3) Å соответственно. И что примечательно, связь $M(2)-O(2)$ чаще всего короче, чем $M(1)-O(1)$, т.е. наиболее прочную связь с металлом осуществляет тридентатный атом кислорода, который отдает часть своей связывающей электронной плотности второму атому металла.

В свою очередь более высокая плотность заряда на атоме кислорода монодентатной карбоксилатной группы по сравнению с мостиковой вызывает также соответствующее укорочение связи $M-O$. Об этом свидетельствуют, например, структурные данные по трехъядерному метакрилату $Cu(II)$ [10], в молекуле которого имеются монодентатные и бидентатно-мостиковые карбоксилатные группы. Средняя длина связи $Cu-O_{\text{моно}}$ составляет 1.9934 Å, что короче средней длины $Cu-O_{\text{би}}$ (2.0270 Å).

Обращает на себя внимание тот факт, что даже в преимущественно ионных соединениях, как, например, метакрилатах лития и натрия [20], могут наблюдаться отклонения $\Delta\nu$ от чисто ионных значений и усиление степени ковалентности связи ион металла — лиганд¹ [25] (см. табл. 2.2). Как часть общей тенденции, это может быть связано с усилением акцепторных свойств карбоксилатного лиганда, содержащего неопределенную группировку.

2.1.2. Магнитные свойства

Антиферромагнитные взаимодействия играют важную роль в изучении природы связи металл–металл и строения карбоксилатов металлов. Величина эффективных магнитных моментов для ряда (мет)акрилатов меди равна 1.4 μ_B , что значительно ниже чисто спиновых значений и согласуется с димерной структурой соответствующих карбоксилатов (табл. 2.3). Температурная зависимость магнитной восприимчивости в таких системах свидетельствует о сильном антиферромагнитном обменном взаимодействии неспаренных электронов ионов металла, который может осуществляться как напрямую, так и через **ОСО-мостики**.

Как правило, аддукты карбоксилатов двухвалентных переходных металлов — Mn , Fe , Co , Ni — имеют состав $ML_2(RCOO)_2$ ($L-H_2O$, ROH , Pu и др.) или $ML_4(RCOO)_2$ и являются мономерными комплексами. Для (мет)акрилатов данных металлов это подтверждается отсутствием обменных взаимодействий; согласно маг-

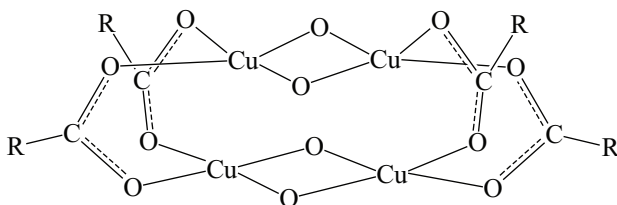
¹ Преимущественно ковалентный характер связи $Ti-O$ связи выявлен для малеинатного и фумаратного цикlopentadiенильных производных $Ti(III)$ [25]. Молярная электропроводность для малеината и фумарата в метаноле составляют 18.3 и 6.0 $cm^2/(Om \cdot mol)$ соответственно. Для сравнения отметим, что для Cr_2TiCl она равна 86.4 $cm^2/(Om \cdot mol)$.

нитным измерениям они, в основном, являются высокоспиновыми октаэдрическими комплексами, $\mu_{\text{эф}}$ которых слабо изменяется в зависимости от температуры (см. табл. 2.3). Интересно отметить, что величина магнитной восприимчивости гетероядерных метакрилатов CuLa , NiLa [13] и CuTb [15] соответствует значениям двух не взаимодействующих $S = 1/2$ спинов ионов меди и во всем исследованном интервале температур следует закону Кюри-Вейсса с небольшими константами Вейса ($\theta = -0.82$ К) (рис.2.1), т.е. возможность обменного взаимодействия между центрами меди также незначительна.

Таблица 2.3.
Магнитные свойства (мет)акрилатов металлов

Карбоксилат металла	$\mu_{\text{эф}}$, μB		Антиферро-магнитный обмен	Литература
	295 К	78 К		
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.40	0.22	Сильный обмен	[26]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.35	–	–	[27]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2\text{Py}$	1.39	–	–	[27]
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 2(4\text{-VPy})$	1.45	–	–	[27]
$\text{Cr}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.45	1.22	Обмен	[28]
$[\text{CuLa}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$	1.95	1.91	Обмена нет	[13]
$\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.10	4.53	Обмена нет	[13]
$\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.60	3.47	Обмена нет	[26]
$\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.92	4.35	Обмена нет	[28]

В то же время обнаружено, что основные (мет)акрилаты Cu(II) составов $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]$ [29] и $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]$ [30] могут проявлять ферромагнитные свойства. Эффективный магнитный момент для основного акрилата меди(II), приходящийся на один ион Cu(II) , равен $1.86\mu_{\text{B}}$ при 293 К и $2.45\mu_{\text{B}}$ при 78 К. Характер магнитного поведения комплексов рассматриваемого типа авторы связывают с их возможным тетрамерным строением:



Имеются сведения и о других ферромагнитных биядерных μ -гидро-сокомплексах меди(II) [31].

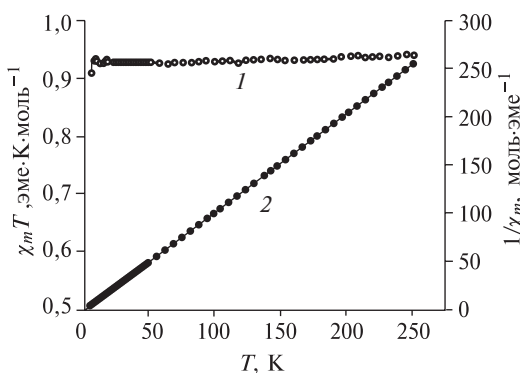
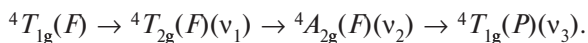


Рис. 2.1. Зависимость $\chi_m T$ (1) и $1/\chi_m$ (2) от T для $[\text{CuLa}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{phen})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$

2.1.3. Электронная спектроскопия

Спектры диффузионного отражения изучены для акрилатов переходных металлов [26, 32] и метакрилатных комплексов меди(II) [8, 10]. В этих комплексах теоретически возможны три разрешенных по спину $d-d$ -перехода [33]:



Полосы ν_2 и ν_3 , наблюдаемые в электронном спектре акрилата Co(II) , расположены при 18760 и 20500 см^{-1} , что согласуется с октаэдрической координацией, подтверждаемой и значением эффективного магнитного момента (см. табл. 2.3). Электронные переходы ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (13500 см^{-1}) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (24920 см^{-1}) свидетельствуют об аналогичном хромофоре и в акрилате Ni(II) . По-

лоса при 15152 см^{-1} в спектре мономерного комплекса метакрилата **Cu(II)** соответствует $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) в плоскоквадратном лигандном поле, в то же время полоса при 13369 см^{-1} с плечом при 9760 см^{-1} для биядерного метакрилата **Cu(II)** отнесены к $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ переходам в тетрагональном поле лиганда. Появление плеч в спектрах, как в последнем случае, является характерным для мостиковых систем с антиферромагнитным взаимодействием. В случае комплексов со смешанными карбоксилатными функциями, как правило, электронные переходы $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ и $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ перекрываются и, например, для трехъядерного акрилатного и метакрилатного комплексов **Cu(II)** проявляются в спектрах в виде полос при $15152, 14338\text{ см}^{-1}$ и плеч при $9886, 9668\text{ см}^{-1}$ соответственно [10] (табл. 2.4).

Таблица 2.4.

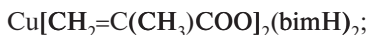
Данные электронных спектров для (мет)акрилатных комплексов **Cu(II)** [8, 10]

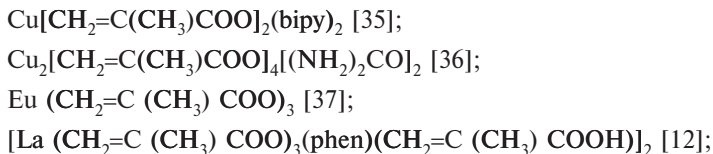
Комплексы	$\nu_{\max}, \text{ см}^{-1}$		
	ν_1	ν_2	ν_3
$\text{Cu}[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_2(\text{bimH})_2$	15152	–	39683, 45455
$\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{bimH})_2$	13369, 9760	26882	39683, 46296
$\text{Cu}_3(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_5(\text{OH})(\text{imH})_3$	15152, 9886	26418	47619, 37313
$\text{Cu}_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{OH})(\text{imH})_3$	14388, 9668	26884	46296, 39370

Разумеется, на основании одних только спектральных данных нельзя прийти к достаточно обоснованным заключениям относительно природы связи и способа координации в карбоксилатах металлов. И хотя необходимость одновременного рассмотрения рентгеноструктурных данных очевидна, кристаллохимические исследования неопредельных карбоксилатов металлов не столь многочисленны.

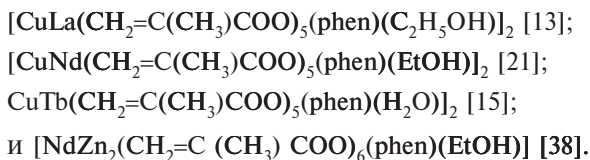
2.1.4. Молекулярная структура

Имеющиеся структурные данные касаются, главным образом, метакрилатных комплексов. В ряду (мет)акрилатов исследованы:





а также гетероядерные соединения:



Также как и для их насыщенных аналогов, характерной особенностью рассматриваемых соединений является образование биядерных комплексов-фонариков типа $\text{LM(RCOO)}_4\text{ML}$. Типичная структура комплексов данного семейства на примере акрилата меди представлена на рис. 2.2.

Атомы меди связаны в дуюдерные комплексы четырьмя (мет)акрилатными группами $\mu_2\text{-O}$, O' . Роль апикальных лигандов в этих соединениях выполняют разнообразные донорные молекулы (этанол или метанол, бензимидазол, бипиридин, фенантролин).¹ По структурным данным координация атомов меди — квадратно-пирамидальная с типичным удлинением апикальной связи на $\sim 0.2 \text{ \AA}$. [8, 34]. Основание пирамиды — почти правильный квадрат с расстояниями $\text{O}-\text{O}$ $2.72\text{--}2.78 \text{ \AA}$ [26]. Расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ находятся в пределах $1.93\text{--}1.98 \text{ \AA}$ в сольватированных акрилатах [34] и в среднем составляют 1.97 \AA в метакрилатных комплексах [8, 36]. Длины связей $\text{C}-\text{O}$ изменяются незначительно от 1.248 до 1.267 \AA в $\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$ [36] и от 1.244 до 1.260 \AA в $\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{bimH})_2$ [8], что указывает на делокализацию плотности π -электронов карбонильных групп и бидентатно-мостиковый характер координации. Расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ равно в (мет)акрилатных комплексах 2.609 и 2.617 \AA [26], 2.662 \AA [8], или 2.609 \AA [36]. Изменение стерических условий упаковки комплексов и природы аксиальных лигандов вызывают необходимость усиления выхода металла из экваториальной плоскости кислородных атомов, т. е. увеличения

¹) Такие полидентатные лиганды, как phen, могут замещать $\text{O}_{\text{карб}}$ в экваториальной плоскости, разрушая металл-карбоксилатные каркасы и сетки. В частности, в тетраядерном комплексе Cu_2La_2 -метакрилат каждый атом Cu координирован с тремя атомами кислорода карбоксильных мостиковых групп и двумя атомами N, один из которых находится в экваториальной позиции, а другой — в вершине пирамиды, тем самым предотвращается образование полимерной структуры [13].

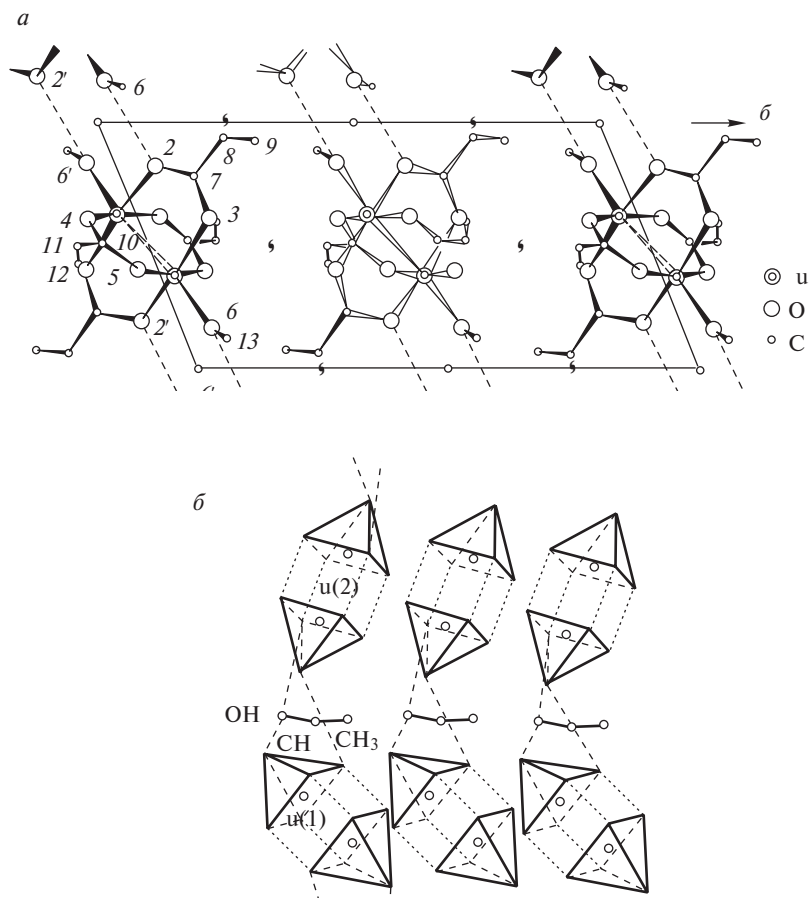
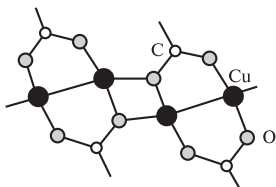


Рис. 2.2. Проекция структуры $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ вдоль оси c (а) и формирование в ней комплексов-фонариков, объединенных водородными связями (пунктир) (б)

расстояния Cu–Cu. Величина такого отклонения в комплексе $\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{bimH})_2$ составляет 0.2178 \AA [8], что соответствует максимальному значению расстояния Cu–Cu в рассматриваемом ряду (мет)акрилатных комплексов. Хотя относительно короткие расстояния ($2.61\text{--}2.66 \text{ \AA}$) допускают существование прямой связи металл–металл, однако далеко не всегда очевидно, как осуществляется обменное взаимодействие между атомами металла, непосредственно или через мостики атомов. Поэтому утверждения авторов [8] о прямом сильном взаимодействии металл–металл в вы-

шеупомянутом бензимидазольном комплексе биядерного метакрилата меди без привлечения физико-химических данных по магнитным и резонансным свойствам представляются недостаточно обоснованными. Длины двойной связи в анализируемых комплексах находятся в обычных пределах (1.32–1.36 Å), т. е. они не принимают участия в дополнительной координации с атомом металла.

Двухъядерные фрагменты с двойными карбоксилатными мостиками могут составлять основу олигомерных и полимерных координационных структур. Обычно в таких комплексах роль аксиальных лигандов выполняют атомы кислорода соседних фрагментов, и таким образом возникают цепи. Подобную структуру предположительно имеет акрилат одновалентной меди $\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})$ [28]. Карбоксилатные группы находятся в *транс*-позиции друг к другу, а соседние фрагменты связываются в ленты дополнительными связями $\text{Cu}-\text{O}$, т. е. акрилатные группы выступают в роли тридентатных лигандов.



Как известно, важным фактором, определяющим строение карбоксилата, является конкуренция карбоксильных и сопутствующих лигандов за образование прочных связей с металлом. В некоторых случаях это может приводить к изменению структурной функции карбоксилатного лиганда. В частности, в присутствии донорного лиганда имидазола получение (мет)акрилатного карбоксилата $\text{Cu}(\text{II})$ **сопровождается повышением нуклеарности** формирующегося комплекса и наряду с моноядерным метакрилатом меди $\text{Cu}[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_2(\text{imH})_2$ формируются биядерный $\text{Cu}_2[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_4(\text{imH})_2$ [39], а также трехъядерные карбоксилаты $\text{Cu}_3(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_5(\text{OH})(\text{imH})_3$ или $\text{Cu}_3(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_5(\text{OH})(\text{imH})_3$ [10]. Молекулярное звено комплексов включает два (мет)акрилатных лиганда $\mu_2\text{-O}$, O' и $\mu_3\text{-OH}$ -группу, связывающие атомы меди. Координация каждого атома меди дополняется монодентатными карбоксилатными группами и атомами азота имидазольных лигандов (Схема 2.3).

Соответственно координация одного из атомов меди является искаженной тригональной бипирамидой, а для двух других — квадратно-планарной. Координация атома Cu с двумя моноден-

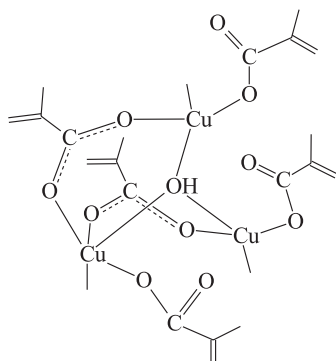


Схема 2.3

татными метакрилатными группами и молекулами бензимидазола приводит к образованию комплекса с плоско-квадратной *транс*-конфигурацией (рис. 2.3, *а*). Каждое молекулярное звено связано с четырьмя соседними звеньями системой водородных связей (длина связи 2.721 Å), что способствует формированию двумерной супрамолекулярной структуры (рис. 2.3, *б*). Другой донорный лиганд — трис(2-бензимидазолилметил)амин(*ntb*) образует прочные связи с атомом металла с участием всех четырех атомов N и в молекуле комплексов Zn(II) [Zn(*ntb*)(CH₂=CHCOO)](NO₃)(H₂O) и [Zn(*ntb*)(CH₂=C(CH₃)COO)](NO₃)(H₂O) (мет)акрилатные лиганды координируются лишь монодентатным способом [40].

В некоторых случаях вышеуказанные структурные изменения сопровождаются восстановлением иона металла, как это наблюдали при получении смешанновалентного комплекса Cu₂^ICu₂^{II} [CH₂=C(CH₃)COO]₆(PPh₃)₄(MeOH)₂ из соответствующего биядерного метакрилатного кристаллогидрата Cu(II) [41].

2.2. СОЛИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Наличие двух карбоксильных групп в молекуле дикарбоновых кислот расширяет их функциональные возможности в качестве лигандов и тем самым определяет разнообразие структур карбоксилатов металлов на их основе. В зависимости от природы металла и условий реакций возможно формирование монозамещенных кислых солей либо линейных или трехмерных координационных полимеров. Рассмотрим наиболее характерные примеры.

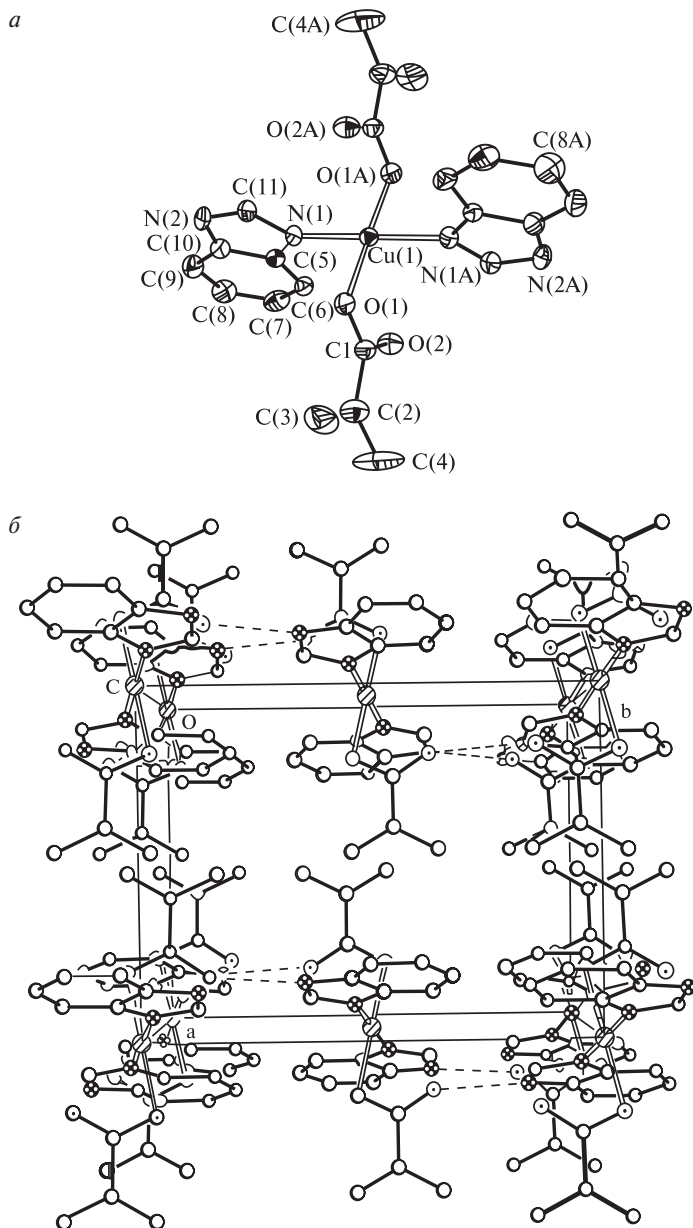


Рис. 2.3. Молекулярная структура комплекса $\text{Cu} [\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}]_2(\text{bimH})_2$ (*a*) и диаграмма его кристаллической упаковки (*b*)

2.2.1. Мономерные соли

Типичными представителями этого класса соединений являются кислые малеинаты Co и Fe [42, 43], Zn, Ni [44, 45], Mn [46] и Mg [47, 48] состава $M(C_4H_3O_4)_2 \cdot 4H_2O$. В centrosимметричном комплексе с атомом металла связаны два монодентатных остатка малеиновой кислоты (длина связи Co–O равна 2.123 Å, Fe–O — 2.157 Å [42]), координация дополняется до октаэдра молекулами воды (рис. 2.4). Плоское строение малеинатного лиганда в таких комплексах стабилизировано внутримолекулярной водородной связью. Например, для малеината Fe длина связи H(7)...O(5) равна 1.87 Å, в молекуле тетрафенилмалеината Sb^I она составляет 2.439 Å [49] и в целом, малеинатный лиганд характеризуется параметрами близкими к структуре свободной кислоты (табл. 2.5).

Действительно, расстояния O · · O в молекулах кислых малеинатов обычно находятся в пределах 2.39–2.44 Å, но симметрия водородной связи может сильно различаться, от кристаллографически симметричной до сильно асимметричной. Например, наиболее асимметричная водородная связь (O · · O = 2.445 (1) Å, O–H = 1.079 (2) Å, H · · O = 1.367 Å) была обнаружена в молекуле кристаллогидрата кислого малеината натрия Na(OOCSH=CHCOOH)·3H₂O с использованием дифракции нейтронов [58].

Интересно отметить, что в молекуле биядерного комплекса [59] $[Cu_2(OOCSH=CHCOO)(phen)_4](OOCSH=CHCOO) \cdot 11H_2O$ имеются два различных по характеру остатка фумаровой кислоты: один является мостиковым, соединяя два атома меди, другой выполняет функцию противоиона. Группы COO[–] координируют

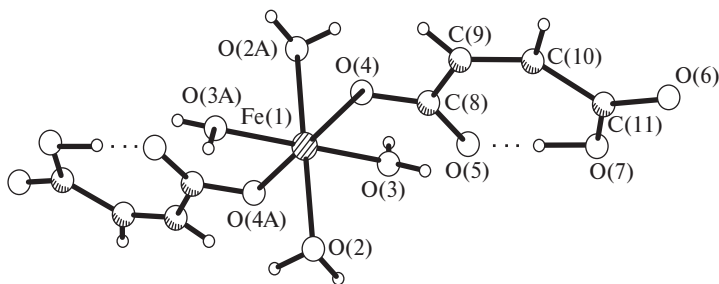


Рис. 2.4. Молекулярная структура кислого малеината Fe(II)

¹ Обращает на себя внимание удлинение связи металл–O (2.509 Å), что значительно превышает сумму ковалентных радиусов.

ся с атомом металла монодентатным способом ($\Delta\nu = 197 \text{ см}^{-1}$). Двойную функцию выполняет также и дианион малеинового лиганда в молекуле гексаазомакроциклического комплекса $\text{Cu(II) Cu(L)(H}_2\text{O)(OOCCH=CHCOO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 3,10\text{-бис (2-гидрокси-этил)-1,3,5,8,10,12-гексаазоциклотетрадекан}$) [56]. С одной стороны — это аксиальный лиганд, связывающийся с атомом металла монодентатной карбоксильной группой ($\Delta\nu = 249 \text{ см}^{-1}$), с другой — вторая карбоксильная группа является противоионом. Наличие широкой сети внутримолекулярных водородных связей приводит к тому, что связи C-O в некоординированной карбоксильной группе выравниваются из-за делокализации электронов (1.255(3) и 1.262(3) Å). Однако такая же тенденция наблюдается и для координированной (1.255(3) Å) и некоординированной C-O (1.273(3) Å) связей из-за участия некоординированного O в формировании трех типов водородных связей.

Широким спектром структур, включающих моноядерные, биядерные и тетраядерные комплексы, характеризуются ацильные производные металлоценов. Как отмечалось в разд. 1.3, при взаимодействии Cr_2TiCl_2 с ацетилендикарбоновой кислотой при комнатной температуре в двухфазной системе образуется биядерный карбоксилат $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_2$, а в присутствии катализатора межфазного переноса тетрабутиламмоний бромида и при более низких температурах — изоструктурное тетраядерное соединение $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [60]. Длины связей Ti-O и углы Ti-O-C находятся в пределах от 1.95 до 1.98 Å и от 138 до 144°. Карбоксилатные группы ацетилендикарбонового лиганда некомпланарны, соответствующие плоскости образуют угол от 64.6 до 72° для би- и тетраядерного комплексов. Формирование макроциклического комплекса, очевидно, является выгодным. Присутствие молекул растворителя, структурно соответствующих центральному полю пространству макроцикла, способствует реализации такой упаковки.

Мономерное строение бис(циклопентадиенил) малеината и фумарата Ti(III) [25] подтверждены спектроскопическими и магнитными исследованиями. По данным ИК-спектроскопии величины $\Delta\nu$ невысоки — 75 см^{-1} (малеинат) и 100 см^{-1} (фумарат), что соответствует симметрично связанным карбоксильным группам с хелатной координацией. Характерно, что в другом соединении, тоже мономерного строения, $\text{Cr}_2\text{Ti(OOCCH=CHCOOH)}_2$, гидромалеинатные анионы выполняют роль монодентатного лиганда [61]. Эффективные магнитные моменты (1.61 и 1.68 μ_B) согласуются с наличием одного неспаренного электрона на ато-

Таблица 2.5.
Некоторые кристаллографические и структурные характеристики
дикарбоксилатов металлов

Карбоксилат металла	Пространственная группа	Геометрия	Расстояние, Å				Литература
			M–O	C=C	C–O		
1	2	3	4	5	6	7	
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	Квадратно-пирамидальная	2.402 (ср)	1.336(1)	1.293(1) 1.281(1) 1.250(1) 1.264(1)	[50]	
$\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$		1.99 (ср)	1.34(1)	1.23(1) 1.28(1) 1.24(1) 1.30(1)	[51]	
$\text{Cu} (\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2/m$	Искаженный октаэдр	1.933(2) 1.959(2) 2.682(2)	1.336(3)	1.235(3) 1.286(3)	[52]	
$\text{CuH}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	Квадратно-пирамидальная	1.97(2) 2.00(2) 2.00(2) 1.97(2)	1.33(5)	1.28(3) 1.25(3) 1.28(3) 1.23(3)	[52]	

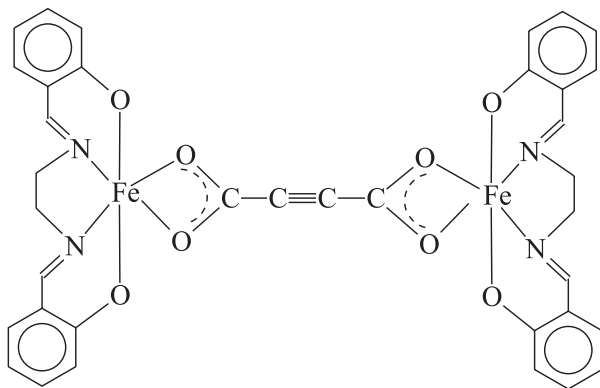
$\text{Cu}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cc	Тригональная бипирамида	1.988(3) 2.125(2) 2.022(2) 2.109(2) 1.999(3)	1.328(4)	1.281(4) 1.240(4) 1.247(3) 1.278(3)	[53]
$\text{Cu}_2(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})$	P1	Псевдо- тригональная пирамида Тригонально- планарная	1.987(5) 2.027(5) 1.909(5) 1.887(5) 2.231(5) 2.058(6) 2.120(6) 2.303(5) 2.306(5) 1.833(6) 1.866(5)	1.488(9) 1.371(14)		[54]
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Pm2_1$	Тригональная пирамида	1.996(6)	1.405(10)	1.262(9) 1.292(2)	[55]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})$	$P2_1/c$	Тригональная бипирамида	2.509(3)	1.305(7)	1.219(2) 1.258(6) 1.298(6) 1.213(6)	[49]

Таблица 2.5. (Окончание)

1	2	3	4	5	6	7
$(C_6H_5)_4SbOOSCH=CHCOOSb(C_6H_5)_4$	$P2_1/n$	Тригональная бипирамида	2.217(3) 2.207(3)	1.317(6)	1.286(5) 1.226(5) 1.306(5) 1.211(5)	[49]
$CoC_4H_2O_4 \cdot 3H_2O$	Cc	Моноклинная сингония	2.071(4) 2.079(4) 2.083(4) 2.096(4) 2.104(4) 2.144(4)	1.327(8)	1.251(6) 1.270(6) 1.245(6) 1.260(7)	[42]
$CoC_4H_2O_4 \cdot 5H_2O$	C2		Co1 (2.066(2), 2.078(2), 2.131(2)) Co2 (2.083(3), 2.106(2), 2.119(2))	1.321(3)	1.245(2) 1.275(2) 1.245(2) 1.273(2)	[42]

$\text{Fe} (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P1</i>		2.149(2) 2.157(2)	1.338(3)	1.253(2) 1.260(3) 1.223(2) 1.294(3)	[42]
$\text{Cu} (\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ L = 3,10-бис(2-гидроксиэтил)- 1,3,5,8,10,12-гексаазоциклотетра- декан	<i>P2(1)</i>		2.3601(18)	1.338(4)	1.252(3) _{coord} 1.273 (3) _{noncoord} 1.262(3) _{free} 1.255(3) _{free}	[56]
$[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})_3-(4,4'-\text{bipy})_2]$	<i>P2/n</i>		1.973(4) monodentate 1.955(3) br 2.054(4) br 2.089(4) ch 2.367(4) ch		1.258(5) _{ch} 1.260(5) _{ch} 1.27295) _{br} 1.247(5) _{br} 1.294 (6) _{mono}	[57]

ме Ti(III), а невысокие значения констант Вейса (-4K) указывают на то, что обменные взаимодействия в системе невелики. В то же время наличие ненасыщенности в молекуле фумарата ($\text{Cr}_2\text{TiOOCOH}=\text{CHOCOTiCr}_2$) [62] не оказывает влияния на величину антиферромагнитного обменного взаимодействия, значения $J = -1.6 \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.98$ близки к обменным параметрам для насыщенного аналога с сукцинатным мостиком. Это свидетельствует о том, что такого рода внутримолекулярные взаимодействия осуществляются преимущественно за счет перекрывания σ -орбиталей. В целом, комплексы дикарбоновых кислот с бидентатными карбоксилатными мостиками между парамагнитными центрами являются эффективными магнито-концентрированными системами. Например, высокоспиновые октаэдрические комплексы [63] $\text{Fe(III)} \{[\text{Fe}(\text{salen})_2\text{L}]\}$ или $[\{\text{Fe}(\text{saloph})_2\text{L}\}]$ (salenH_2 —N,N'-бис(салициден)этилендиамин, salophH_2 — бис(салициден)-o-фенилендиамин, L—фумарат-, ацетилендикарбоксилат-анионы)



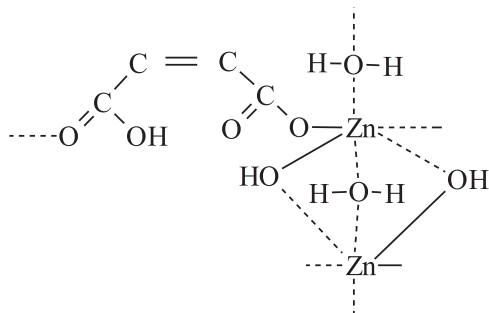
имеют константы обменного взаимодействия $J = -4.75 \div -5.47 \text{ см}^{-1}$. О сверхобменном взаимодействии между парамагнитными центрами и высокоспиновой электронной конфигурации свидетельствуют также данные по магнитным свойствам комплекса $[\text{Mn}_2(\text{salen})_2(\mu\text{-фумарат})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [64].

2.2.2. Координационные полимеры

Как отмечалось, полидентатность дикарбоновых кислот, с одной стороны, и тенденция к координационному насыщению центрального иона металла, с другой, являются важными факторами, способствующими преимущественному формированию поли-

мерных структур. Стабилизация таких систем дополнительно осуществляется сетью внутри- и межмолекулярных водородных связей.

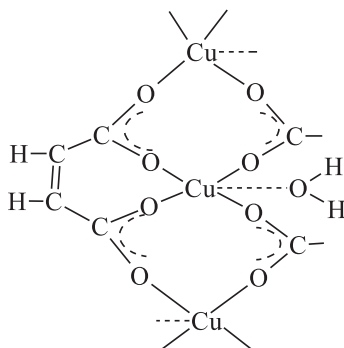
Интересной особенностью строения тетрагидрата дигидромалеината меди(II) [52] состава $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является то, что каждый атом Cu ($\text{КЧ} = 4$) непосредственно координирует не кислотный остаток, а четыре молекулы воды (угол связи $\approx 90^\circ$). Взаимодействие катиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с четырьмя анионами $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^-$ осуществляется через молекулы воды посредством мостиковых водородных связей, и таким образом формируется цепь катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2n+}$. Когда малеиновая кислота ведет себя как одноосновная, возможно также образование соли иного состава и строения. Примером полимерной цепи, состоящей из атомов металла, скрепленных одинарными карбоксилатными мостиками, может служить молекула гидромалеината цинка(II) [65] — $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Каждый ион цинка имеет две валентные связи с гидромалеинатной и гидроксильными группами. Координация дополняется до шести соседними ионами $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]^-$ и OH^- и двумя молекулами воды:



Гидромалеинатный лиганд связывает пару атомов цинка, в результате образуется спиралеобразная конформация макромолекулы, характерная для *цис*-конфигурации кислоты. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям посредством гидроксильных групп, связывающих атомы цинка соседних нитей, формируется вторичная структура по типу кабеля, свитого из нескольких жил (рис. 2.5). Дегидратация приводит к формированию анизотропного продукта волокнистого строения состава $[\text{ZnH}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})(\text{OH})]_n$, превращающегося в порошок при тепловой обработке.

Специфика структуры малеиновой кислоты, а именно планарное строение и *цис*-положение карбоксильной группы относитель-

но двойной связи (см. разд. 2.2.), обуславливает ее способность формировать металлохелаты. В образовании валентных связей с металлом могут принимать участие обе карбоксильные группы maleиновой кислоты и дентатность ее будет равна 4 (или выше). В большинстве случаев это приводит к образованию структур, содержащих семичленные хелатные циклы [42, 52, 66–69]. Так, в моногидрате maleината Cu(II) [52] состава $\text{CuC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ два атома кислорода различных карбоксильных групп maleинатного лиганда координированы ионом Cu, в результате образуется семичленный хелатный цикл (средняя длина связи Cu–O, 1.99 Å). Квадратно-пирамидальная координация металла завершается за счет атомов кислорода соседних maleинатных лигандов и молекулы H_2O (Cu–O, 2.26 Å). Каждая maleинатная группа, выступая как тетрадентатный лиганд, связана с тремя атомами Cu полимерного каркаса:



Отдельные maleинатные звенья соединены между собой посредством водородных связей, образуемых молекулами воды и атомами кислорода карбоксильных групп. Формирование такой двумерной структуры характерно и для биметаллического maleината Cu–Zn [53].

Аналогичная картина хелатирования наблюдается в случае тригидрата maleината Co(II) [42, 70], координационный полиэдр которого представляет собой искаженный октаэдр. Кислотный остаток, связываясь посредством двух атомов кислорода карбоксильных групп с ионом металла (длина связи O(2)–Co равна 2.096 Å, O(4)–Co — 2.071 Å (см. табл. 2.5)), формирует семичленный хелатный цикл [42] (рис. 2.6), а координация O(3) и O(5) с атомами Co приводит к формированию трехмерной каркасной структуры (рис. 2.7). Maleиновая кислота в данном случае выступает как тетрадентатный лиганд. Полиэдр завершается до октаэдра двумя

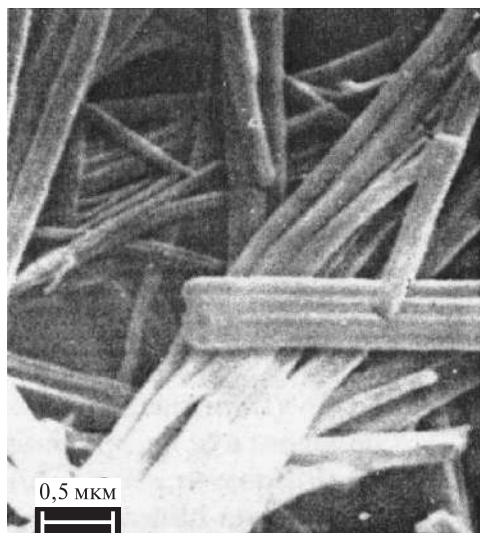


Рис. 2.5. Морфология координационного полимера $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ по данным сканирующей электронной микроскопии

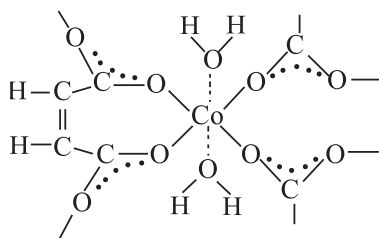


Рис. 2.6. Фрагмент координационного полиэдра малеината $\text{Co}(\text{II})$

молекулами H_2O (O(6) и O(7)), расположенными в *цис*-ориентации друг к другу. Третья молекула H_2O является кристаллизационной. Ее атом O(12) имеет три укороченных межмолекулярных контакта: с карбоксильным атомом O(3), не входящим в хелатный цикл — 2.76 Å и с двумя атомами O(7) (2.77 Å и 2.86 Å) координационных молекул H_2O соседних атомов Co.

Иной тип хелатообразования выявлен в случае малеината моногидрата $\text{Sn}(\text{II})$ [71] состава $\text{SnC}_4\text{H}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Атом олова координирует одну карбоксильную группу через атомы кислорода. Замыкание семичленного хелатного цикла возможно при формировании

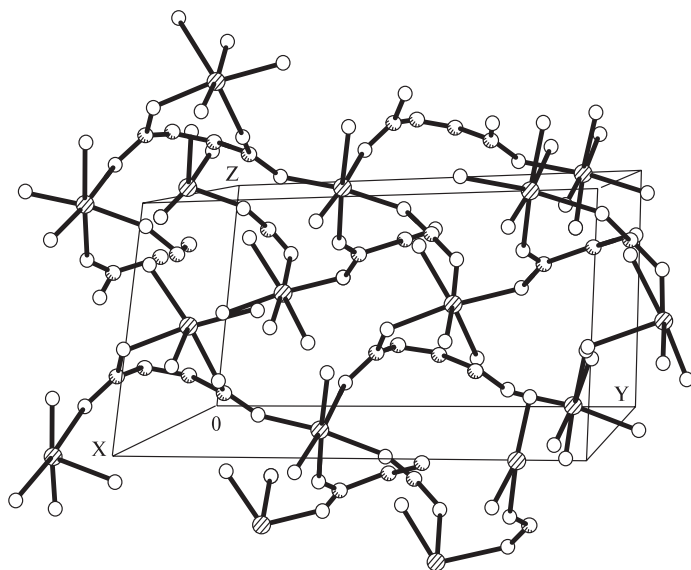
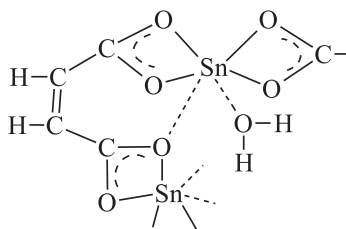


Рис. 2.7. Структура трехмерного координационного полимера малеината Co(II)

дополнительной донорно-акцепторной связи с атомом О другой функциональной группы благодаря неподеленной электронной паре на атоме кислорода ($\text{Sn-O } 2.817 \text{ \AA}$). Координация завершается ($\text{КЧ} = 6$) двумя атомами О соседнего остатка малеиновой кислоты и молекулой воды:



Наличие тригонального атома кислорода увеличивает дентатность остатка малеиновой кислоты до пяти.

Влияние условий синтеза на строение металлокомплексов можно продемонстрировать на примере дигидрата малеината кадмия(II). Полученные разными методами [72, 73] соли имеют одинаковый состав $\text{CdC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но различную структуру.

В одной из них выявлены два кристаллографически различных атома кадмия — Cd(1) и Cd(2) (рис. 2.8) и два типа малеинатных лигандов (тип А и В) [72].

Так, Cd(1) имеет КЧ = 6, координирует два атома O(1) и O(3) различных малеинатных лигандов и четыре молекулы воды (координационный полиэдр — искаженный октаэдр). Для Cd(2) КЧ = 8 и он хелатируется с четырьмя карбоксильными группами двух типов малеинатных остатков. Малеинатный лиганд типа А, O(1–4), наряду с типом В, O(5–8), участвует в хелатировании двух Cd(2). Кроме того, он включает два тригональных атома кислорода O(1) и O(3) (по одному в карбоксильной группе), связанных с Cd(1), чем достигается формирование трехмерного координационного полимера, упрочняющегося за счет водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода карбоксильных групп.

Изоформульный дигидрат малеината Cd(II) [73] содержит только один тип ионов Cd с искаженной октаэдрической координацией. Ион Cd (КЧ = 6) координирует две молекулы воды и четыре атома кислорода трех малеинатных групп. Каждый остаток малеиновой кислоты, являясь тетрадентатным лигандом, взаимодействует с тремя ионами Cd, образуя координационный полимер.

Как и следовало ожидать, для *транс*-изомера фумаровой кислоты формирование хелатных структур в значительной мере затруднено пространственной удаленностью функциональных

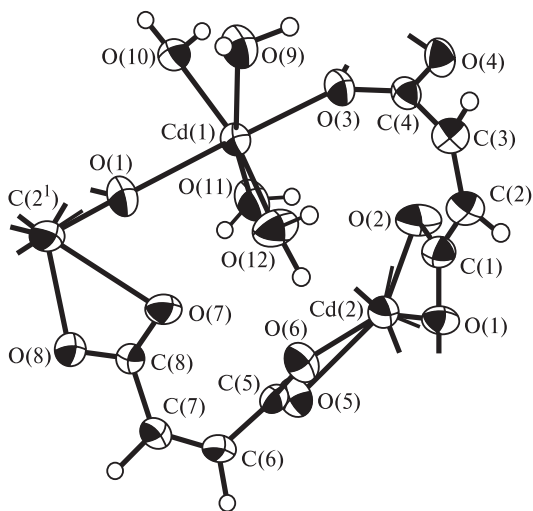


Рис. 2.8. Кристаллическая структура малеината дигидрата Cd(II)

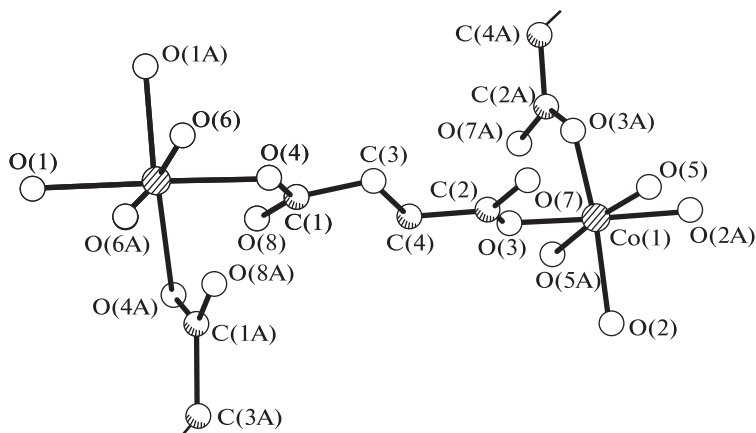
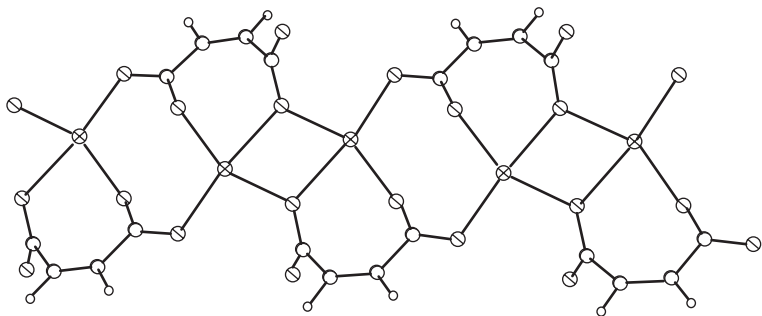


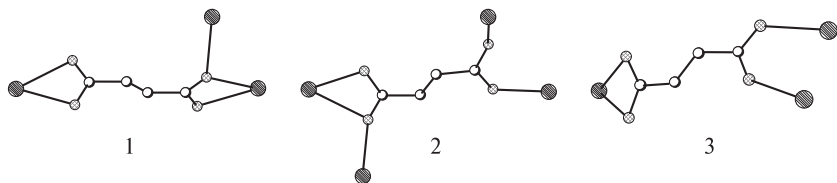
Рис. 2.9. Фрагмент структуры координационного полимера пентагидрата фумарата Co(II)

групп друг от друга. Так, в пентагидрате фумарата Co(II) состава $[\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ два атома кислорода различных карбоксильных групп связывают соседние атомы кобальта, выполняя роль мостика [42, 74]. Длины связей $\text{O(3)}-\text{Co(1)}$ и $\text{O(4)}-\text{Co(2)}$ равны 2.078 Å и 2.106 Å соответственно. Четыре молекулы H_2O дополняют координацию металла до октаэдра, пятая — кристаллизационная. Два кристаллографически независимых атома Co расположены в частных позициях на двойной оси, что приводит к образованию бесконечной цепи координационного полимера с *цис*-расположенными остатками фумаровой кислоты, фрагмент которой приведен на рис. 2.9. Кристаллизационная молекула воды также расположена в двух частных позициях на двойных осях и образует прочные (2.69–2.73 Å) водородные связи с полимерными цепями, связывая их в трехмерный каркас.

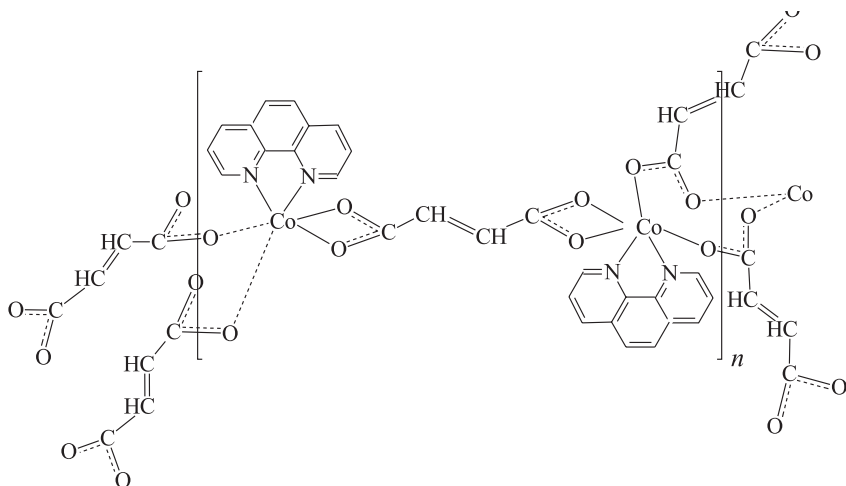
Таким образом, можно полагать, что конформационный тип лиганда как *цис*- и *транс*-изомерия малеиновой и фумаровой кислот может служить эффективным средством для регулирования строения и топологии координационных полимеров рассматриваемого типа. Еще одним примером такой структурной трансформации от двумерного до трехмерного координационного полимера являются смешаннолигандные комплексы 4,4-бипиридина (*bipy*) и малеината/фумарата Mn(II) , $\{\text{Mn(малеинат)}(\mu\text{-4,4'-bipy})\} \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})_\infty$ и $\{\text{Mn(фумарат)}(\mu\text{-4,4'-bipy})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 0.5(\mu\text{-4,4'-bipy})_\infty$ [75]. В случае малеинатного комплекса атомы Mn хелатируются карбоксилатными группами лиганда, формируя зигзагообразную $[\text{Mn(малеинат)}]_\infty$ цепь:



Здесь можно выделить два типа координации карбоксилатных групп. По одному из них карбоксильная группа образует мономостик между двумя ионами Mn , таким образом формируется четырехчленный цикл. Кстати, мостики такого типа, как будет обсуждаться ниже, важны для сверхобменных взаимодействий. По второму способу малеинатный лиганд как бидентатный связывает два центра Mn . В результате формируется цепь из последовательных семи-, восьми-, семи- и четырехчленных колец. Звенья μ -4,4'-bipy объединяют эти цепи между собой в двумерный координационный полимер. Ключевым моментом в структуре изомерного фумаратного комплекса является то, что фумаратные мостики объединяют разные атомы Mn , формируя таким образом двумерную цепь из 14 и 22-членных циклов. Способ координации карбоксилатной группы является как монодентатным, так и бидентатным. Соответственно слои 2-D $[Mn(\text{фумарат})]_{\infty}$ и звенья μ -4,4'-bipy создают трехмерную сетку в виде открытого каркаса. Аналогичный структурный мотив выявлен и для взаимопроникающей трехмерной сетки координационного полимера фумарата $Zn(II)$ полиядерной структуры [57] (см. разд. 2.3). Формированию координационных 3D-полимеров способствует тот факт, что фумаратные лиганды могут проявлять различные типы координации COO с ионами металлов даже в одном и том же соединении, особенно это характерно для лантаноидных комплексов. Так, в изоморфных структурах $[Sm_2(OOCH=CHCOO)_3(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ [76] и $[Eu_2(OOCH=CHCOO)_3(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ [77] выявлены три типа фумаратных лигандов 1) с одним хелатным и одним мостиково-циклическим анти- COO -концами; 2) с одним мостиково-циклическим анти- и одним мостиковым син-анти- COO -концами; 3) с одним хелатным и с одним мостиковым син-син- COO -концами:



Как уже отмечалось выше, использование нейтрального лиганда в качестве дополнительного хелатирующего агента определенным образом влияет на структурную функцию карбоксилатного лиганда и на прочность его связи с металлом. Усиливается конкуренция лигандов за места во внутренней сфере комплексов и создается тенденция к снижению дентатности карбоксильных лигандов. В одних случаях это приводит к смещению карбоксилатного аниона в аксиальные позиции¹, как это имеет место в соединениях поли {[[[пиразин [2,3-*f*][1,10]-фенантролин]цинк(II)]- μ_4 -фумарат- μ_2 -фумарат} [79] или ди- μ -фумарат-бис(*o*-фенантролин)-дикоальт (II) [80].

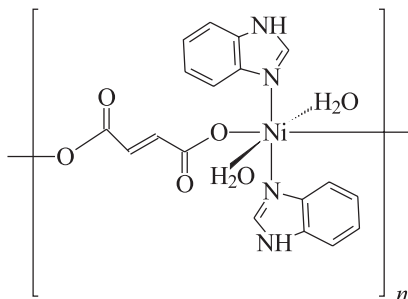


В последней структуре кристаллографически различающиеся три фумарат иона соединяют катионы кобальта в двумерный каркас

¹ Особенно это характерно для нейтральных лигандов группы насыщенных аминов, которые почти всегда вытесняют часть атомов O карбоксильных групп из экваториальной позиции. В молекуле [Cu(N,N'-диметилэтан-1,2-диамин)(μ -фумарат)(μ -H₂O)]_n [78] каждый атом меди локализован на оси симметрии второго порядка и имеет октаэдрическую конфигурацию, которая включает экваториальные атомы N диаминового лиганда и O карбоксильного лиганда, а также две молекулы воды в качестве аксиальных лигандов.

необычного строения, состоящего из последовательно чередующихся 8- и 28-членных колец.

Благодаря такой же структурной модификации в 1,10-фенантролиновом [81] и бензимидазольном [82] фумаратных комплексах **Ni(II) дианионный лиганд связывает соседние атомы металла** монодентатным способом в димерное звено или молекулярную полимерную гетероцепь:



Роль монодентатного лиганда выполняют фумаратные мостики и в 1D-3D полимерных комплексах **Cu(II)** [78, 83, 84]. Димерные звенья ($\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.268 \text{ \AA}$) в $\{[\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CClCOO})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$ объединяются бифункциональными хлорфумаратными анионами в одномерные ленты, соединяющихся между собой водородными связями, в том числе и с участием третьей молекулы воды. Аналогичным образом фумаратные дианионы формируют зигзагообразную цепь между центрами **Cu(II)**-диамин в комплексе $[\text{Cu}(\text{N}, \text{N}'\text{-диметилэтан-1,2-диамин})(\mu\text{-фумарат})(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ [78] (рис. 2.10, а), а в формировании 2D-структур $[\text{Cu}(\mu\text{-фумарат})(\text{пиперазин})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [84] принимают участие как фумаратные мостики, так и молекулы пиперазина. Соответственно, взаимопроникающие эквивалентные 2D-слои создают трехмерную сетку (рис. 2.10, б).

Как предельные случаи трансформации структурных функций карбоксильных групп можно рассматривать примеры, когда все координационные места атома металла заняты нейтральными лигандами, а карбоксилатному аниону отводится лишь роль противоиона [85, 86] (схема 2.4).

Характерным отличием координационных полимеров итаконатов $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [87] и $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ [88] является наличие в структуре контактов ($< 4.2 \text{ \AA}$) между двойными связями соседних молекул, что определяет возможность топохимической реакции полимеризации при нагревании или облучении.

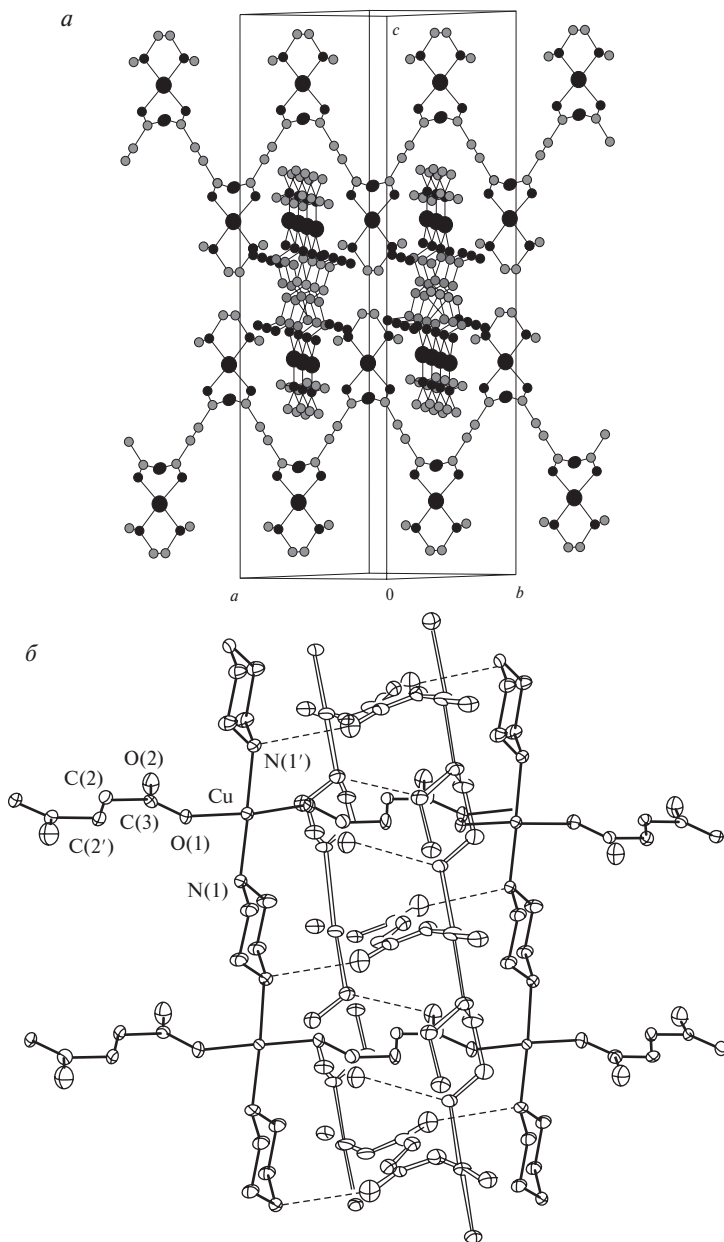


Рис. 2.10. Полимерные структуры фумариатных комплексов меди(II): $\{[\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CClCOO})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$ (*a*), $[\text{Cu}(\text{N,N}'\text{-диметилэтан-2-диамин})(\mu\text{-фумарат})(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (*б*) и $[\text{Cu}(\mu\text{-фумарат})(\text{пиперазин})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (*в*).

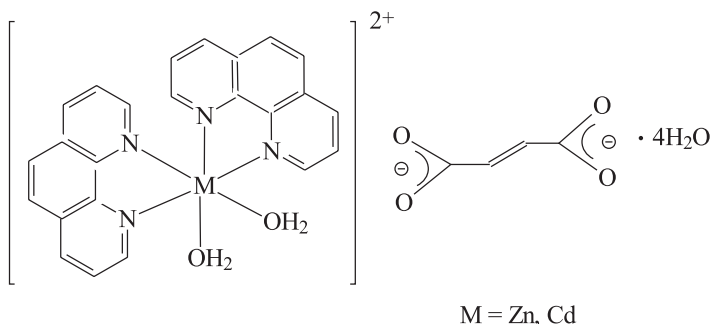


Схема 2.4

2.2.3. Ферромагнитные свойства дикарбоксилатов металлов

Важным свойством, обусловленным полимерным характером карбоксилатов металлов, прежде всего их слоистым двумерным или трехмерным строением, является ферромагнитное поведение отдельных комплексов рассматриваемого типа. Особенности кристаллической структуры моногидрата малеината $Cu(II)$ [67] (рис. 2.11), в которой ион меди имеет квадратно-пирамидальную координацию, а каждая малеинатная группа связывает три атома меди, формируя полимерные слои, объединенные между собой водородными связями, приводят к возникновению в системе взаимодействий дальнего порядка.

Увеличение магнитного момента при низких температурах, положительная величина константы Вейса указывают на ферромагнитный характер этих взаимодействий (табл. 2.6). Показано,

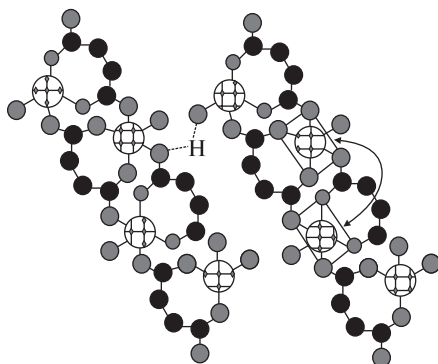
Рис. 2.11. Кристаллическая структура моногидрата малеината $Cu(II)$

Таблица 2.6.
Ферромагнитные свойства дикарбоксилатов металлов [59, 67].

Соединение	J , см ⁻¹	G	Θ , К	$\mu_{\text{эф}}$, μ_B
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (малеинат)	+4.3	2.0	+8	4.4 (5.9K) 1.9 (66 K)
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фумарат)	+1.15	2.09	+3.2	–
$[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{phen})_4]$ $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	–34			
	(2J, < 130K)	2.20		1.73 (75.4 K)
	+17 (2J, >130K)	2.03	–	1.80 (145.4 K)

что структурное отличие молекулы тетрагидрата кислого малеината $\text{Cu}(\text{II})$ [89] отражается в меньшей величине параметра J (+ 0.6 см⁻¹), т.е. сверхобменные взаимодействия, осуществляемые через молекулы воды, не столь эффективны, как малеинатные мостики в этих процессах. Слабые антиферромагнитные и ферромагнитные взаимодействия были обнаружены также в вышеупомянутом комплексе фумарата Cu с фенантролином [59], а также в $\{[\text{Dy}_2(\text{MeCH}=\text{CHCOO})_6(\text{H}_2\text{O})\}0.5\text{MeCH}=\text{CHCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [90]. Как уже отмечалось, для систем $\text{Cu}(\text{II})$ с локальным спином $S = \frac{1}{2}$ характерна модель доминантного ферромагнитного взаимодействия с альтернантным чередованием ферро- и антиферромагнитных цепей, в которых ферромагнитное взаимодействие осуществляется через алкоксимостики димерных фрагментов соединения. В полимерном фумарате $\text{Cu}(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ [91] одна из карбоксилатных групп аниона выступает в качестве моноатомного мостика, связывающего два иона $\text{Cu}(\text{II})$, оставшаяся группа функционирует как монодентатный лиганд, формируя одномерную цепь с альтернантным чередованием 4- и 14-членных колец (рис. 2.12).

В димерном фрагменте молекулы один из мостичных атомов O занимает аксиальную позицию у первого атома Cu , в то же время этот же атом O по отношению к другому атому Cu находится в экваториальной позиции. Другой атом кислорода связан с $\text{Cu}(\text{II})$ обратным образом. Теоретическими расчетами [92] показано, что доминирующими в такой системе являются внутримолекулярные ферромагнитные взаимодействия, осуществляемые через мостичные группы алкоксидного типа. Спиновый магнитный момент составляет 1 μ_B на молекулу, основной вклад в него вносят 3d-ор-

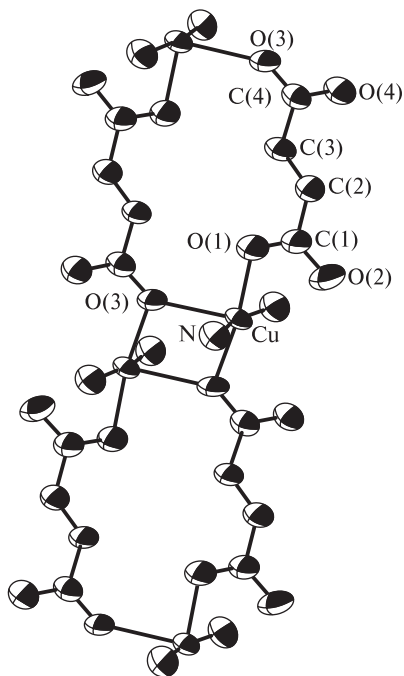


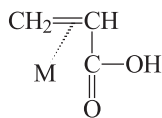
Рис. 2.12. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2)](\text{H}_2\text{O})_m$

битали Cu. Расчетная величина обменной энергии $\Delta E = -0.015(7)$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными параметров обменного взаимодействия $J_F = +12 \text{ см}^{-1}$, $J_{AF} = -3.8 \text{ см}^{-1}$.

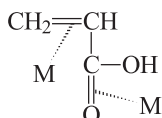
2.3. π -КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Координационные соединения, содержащие π -связанные моно- или дикарбоновые кислоты (π -комплексы типа VI) легче получаются с металлами, проявляющими способность к образованию π -комплексов с монодентатными π -олефиновыми лигандами, например с обычными алкенами: Cu(I), Ag(I), Rh(I), Pd(II), Pt(II). Предполагается [93], что перекрывание связывающих π -орбиталей C=C-связи и вакантных орбиталей атома металла происходит в большей степени, чем перекрывание орбиталей, участвующих в обратном процессе (из-за более сильных донорных свойств кратной связи). В большинстве комплексов с α , β -ненасыщенными кислотами они ведут себя именно так. Кроме того, известны случаи

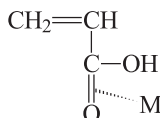
образования мостиков между двумя различными атомами металла, как и образования хелатов с координацией обеих групп на одном и том же атоме (VI, а–г):



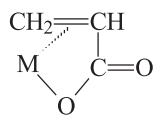
VIa



VIб



VIв



VIг

Образованию π -комплексов типа VIa, например в металлоорганической карбоновой кислоте $(\text{CO})_{10}\text{Co}_4\text{HC}=\text{CCOOH}$, способствует, вероятно, компланарность групп $-\text{COOH}$ и групп $\text{HC}=\text{C}$ пропиоловой кислоты [94]. Согласно расчетам методом самосогласованного поля Фенске–Холла вклад карбоксильного фрагмента в верхнюю заполненную орбиталь (НОМО) достаточно высок и составляет 15%.

В том случае, когда с олефиновой системой сопряжены две электроноакцепторные карбонильные группы, акцепторный характер двойной связи $\text{C}=\text{C}$ особенно повышается. Среди производных α , β -ненасыщенных дикарбоновых кислот малеиновый ангидрид обладает наилучшими акцепторными свойствами. К наиболее изученным соединениям переходных металлов с непредельными моно- и дикарбоновыми кислотами относятся аддукты с солями меди. Так, CuCl образует бесцветные кристаллы состава 1:1 с монокрбоновыми кислотами — кротоновой, тиглиновой, α , β -диметакриловой, а также желтые продукты с дикарбоновыми кислотами: малеиновой, фумаровой, мезаконовой и цитраконовой. Уже в сравнительно ранних исследованиях [95] сделано предположение, что желтые продукты представляют собой хелаты, в которых кроме олефиновой π -связи существует взаимодействие между Cu(I) и одной из карбоксилатных групп. Растворение CuCl в водных растворах малеиновой кислоты (H_2L) сопровождается образованием четырех термодинамически стабильных комплексов: $[(\text{H}_2\text{L})\text{CuCl}]$ (константа равновесия (K_p) при 20°C , отнесенная к ионной силе раствора в интервале 0.1–1 равна $9.7 \cdot 10^4$), $[(\text{H}_2\text{L})\text{Cu}]^+$ ($K_p = 1.2 \cdot 10^{-2}$), $[(\text{HL})\text{CuCl}]^-$ ($K_p = 7.6 \cdot 10^5$) и $[(\text{HL})\text{Cu}]$ ($K_p = 2.7 \cdot 10^{-2}$ – $3.9 \cdot 10^{-1}$). Интересно, что в результате координации с атомом меди константа диссоциации малеиновой кислоты ($\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HL}^-$) ($K_p = 2,2 \cdot 10^{-2}$), возрастает почти в 10 раз, а кислый анион HL^- малеиновой кислоты образует с Cu^+ более прочный комплекс, чем сама малеиновая кислота (соответственно

$K_p = 2,02 \cdot 10^4$ и $1,13 \cdot 10^3$). В целом, поведение π -комплексов меди(І) специфично. Например, как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители этиленового лиганда способствуют снижению стабильности соответствующих комплексов Cu(І) [96]. По-видимому, заметную роль в этом случае играют прежде всего стерические факторы. И другая особенность, как уже отмечалось, состоит в том, что депротонированные формы ненасыщенной кислоты формируют более устойчивые комплексы (табл. 2.7). Переход от карбоновых кислот к их анионам приводит к перестройке зарядовой системы в молекуле: отрицательный заряд на кислороде индуцирует электростатическое взаимодействие между ионом металла и кислородом, увеличивая константу стабильности комплексов.

В отличие от α, β -ненасыщенной кротоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ β, γ -ненасыщенная винилуксусная кислота $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ по своей тенденции к комплексообразованию находится ближе к группе аллиловых спиртов. Доказано [99] образование комплекса между Cu(І) и двойной связью $\text{C}=\text{C}$ β, γ -ненасыщенного карбокси-аниона винилуксусной и 2-бутен-1,4-дикарбоновых кислот. Возможно, даже Cu(ІІ) в некоторой степени взаимодействует с олефиновой системой анионов этих кислот, однако их карбоксильная группа является хорошим лигандом для этого катиона, поэтому образование π -комплекса Cu(ІІ) с этими лигандами маловероятно.

Не обнаружено и образования π -комплексов катиона серебра с винилуксусной и фумаровой кислотами. В чистом виде не выделены желтые комплексы хлорида платины с винил- и аллилуксусной кислотами, но выделены с аллилмалоновой кислотой $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$ [100]. Комплексы $\text{Pd}_3(\mu\text{-OCOR})_6$, где $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ представляют собой тримеры с плоским циклическим металлоостовом симметрии D_{3h} , по сторонам которого попарно координированы шесть мостиковых карбоксилатных лигандов, три из которых расположены над плоскостью, а три других под плоскостью металлотреугольника $\text{Pd}_3[\text{Pd}_3(\mu\text{-OCO}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHMe})_6]$. Среднее расстояние Pd-Pd составляет $3,125 \text{ \AA}$, $\text{Pd-O} - 2,000 \text{ \AA}$ [5].

Наличие эффективного π -дативного взаимодействия в молекуле ненасыщенных карбоксилатов оказывает заметное влияние на геометрию карбоксильных групп, как это наблюдали для гидромалеината меди [55], $\text{CuOOCCH}=\text{CHCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором атом металла образует $\pi\text{-Cu}-(\text{C}=\text{C})$ -связь (расстояние $\text{C}=\text{C}$ $1,405(10) \text{ \AA}$). Тригонально-плоская координация Cu(І) дополняется до пирамидальной атомом О молекулы кристаллизационной воды, расстояния C-O карбоксильных групп гидромалеинат аниона

Таблица 2.7.
Константы стабильности комплексов меди(II) с π -лигандами

Лиганд	K, M^{-1}			Литера- тура
	H_2L	HL	L	
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	1130	20200		[95, 97]
	2300	12000	28000	[96]
	11000 (K_{eff})			[98]
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \quad \text{H} \end{array}$	9200			[95]
	7300	11000	15000	[96]
	7100 (K_{eff})			[98]
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	1600			[95]

практически одинаковы (1.262(9) и 1.268(11) Å) (см. табл. 2.3). В аналогичном комплексе малеиновой кислоты с **Ag(I)** **двойная** связь гидромалеинат-иона не принимает участия в координации с атомом металла, поэтому и длина кратной связи C=C (1.336(8) Å) и геометрия карбоксильных групп близки к свойствам свободной малеиновой кислоты. В то же время в полимерном комплексе [101] $[Ag_2(\text{цис-}C_4H_2O_4)]_n$ один из ионов серебра координируется этиленовой связью малеинат-аниона (Ag–C 2.448(5) Å, 2.529(4) Å), что приводит к формированию тетраэдрической конфигурации **Ag(I)**, в отличие от псевдотригонально-пирамидальной для другого иона **Ag(I)**, не образующей π -связи. Следует отметить, что π -комплексы рассматриваемого типа — довольно стабильные соединения [96, 102], в отличие от металлоорганических соединений, в которых олефиновый лиганд соединяется с металлом только через η^2 -связь [103–105]. Это, по-видимому, объясняется тем, что благодаря связи металл–O карбоксилатный анион прочно встраивается в молекулярную решетку, тем самым предотвращается внедрение молекул O₂ или H₂O в связь металл–олефин, как это имеет место в случае фумарата Cu(I) [54]. Комплекс имеет плотную слоистую структу-

ру, в которой параллельные слои Cu фумаратной цепи связаны в двух направлениях, образуя тройной ярус (рис. 2.13, *a*). Каждый из них содержит восьмичленный цикл, который включает мостики $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$, а атомы Cu также связаны с этиленовыми заместителями соседних цепей, расположенных выше плоскости циклов, образуя тригонально-планарные центры. В структуре имеются 4 кристаллографических элемента с $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{Cu}(3\text{A})$ и $\text{Cu}(3\text{B})$ и два кристаллографически независимых фумарат-лиганда с удлинен-

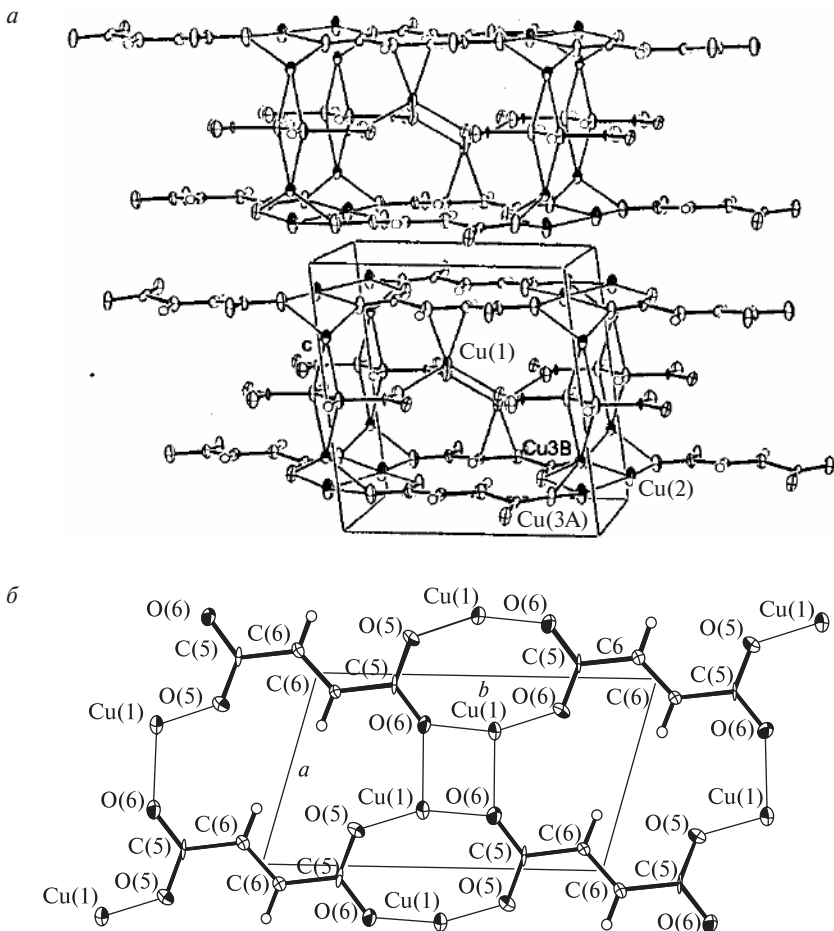
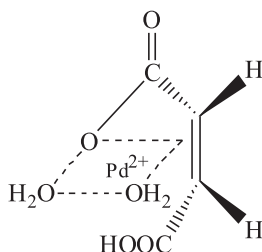


Рис. 2.13. Слоистая кристаллическая упаковка (*a*) и два кристаллографически независимых слоя (*б*) в структуре фумарата $\text{Cu}(\text{I})$

ными связями C=C из-за π -координации с атомом металла (см. табл. 2.5). Координационная сфера Cu(1) — псевдо-тригональная пирамида. Cu(1) связан с атомами O(5) и O(6) и олефиновой C=C группой с близко эквивалентными расстояниями до C(2) и C(3) (2.039(8) и 2.057(7) Å соответственно) (рис. 2.13, б). Благодаря расстоянию 2.335(5) Å Cu(1)–O(6') может рассматриваться как связь, дополняющая координацию до пирамиды. Двойная связь между C(2) и C(3) (1.488(9) Å) удлинена по сравнению со свободной этиленовой связью (1.34 Å). Cu(2) атом имеет тригонально-плоскую конфигурацию, и не координирован с олефиновой группой. Cu(3) моделируется двумя положениями, Cu(3A) и Cu(3B), аналогичными в координации Cu(1) и Cu(2) соответственно.

Для малеиновой кислоты *цис*-координация карбоксильных групп по отношению к π -связи хотя геометрически осуществима, но может быть стерически напряженной. Поэтому может возникать асимметрическая координация группы C=C. Так, взаимодействие Pd(II) с малеиновой кислотой приводит к формированию 4.5-членного олефин-карбоксилатного хелатного комплекса [106]:

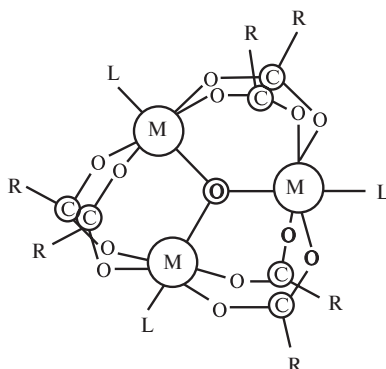


В спектре ^1H -ЯМР данного соединения имеются два неэквивалентных протонных сигнала при 4.2 и 3.3 м.д., соответствующих координированной малеиновой кислоте, а в спектре 2D (^{13}C vs ^1H) алкеновые углероды резонируют в более высоких полях ($\Delta\delta \approx 58$ и 107 м. д. соответственно), чем для свободной кислоты (131 м. д.). Наблюдаемый высокопольный сдвиг ($\Delta\delta \approx 80$ м. д.) характерен для металл-алкеновых комплексов [107]. Следует отметить, что образующийся карбоксилат Pd(II) является гораздо более прочным комплексом по сравнению с другими карбоксилатными комплексами Pd(II)¹.

¹ Константы равновесия $K_1 = [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OOC}^+][\text{H}^+]/[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{RCOOH}]$ для реакции $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и серии алифатических кислот находятся в пределах 0.45 и 6.4 [106].

2.4. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ μ -ОКСОКАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

Трехъядерные оксоцентрированные карбоксилаты насыщенных кислот и переходных металлов общей формулы $[M_3O(O_2CR) L_3]^{n+}$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$ и др., $L = H_2O$, пиридин и др.) широко используются как катализаторы или интермедиаты в реакциях окисления многих органических субстратов [108, 109], а также в качестве моделей активных центров металлопротеинов [110, 111]. Интенсивно изучаются их структура, спектроскопические, магнитные и редокс-свойства [112–116]. В этих соединениях с металл-оксокарбоксилатными фрагментами атом кислорода находится в общей плоскости с окружающими его тремя атомами металла, составляющими практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла:



Между тем, первые сведения о полиядерных комплексах переходных металлов с непредельными карбоксилатными лигандами появились сравнительно недавно [28, 117–120], хотя эти соединения представляют интерес для получения металлосодержащих полимеров с необычными структурой и свойствами.

2.4.1. ИК-спектроскопия

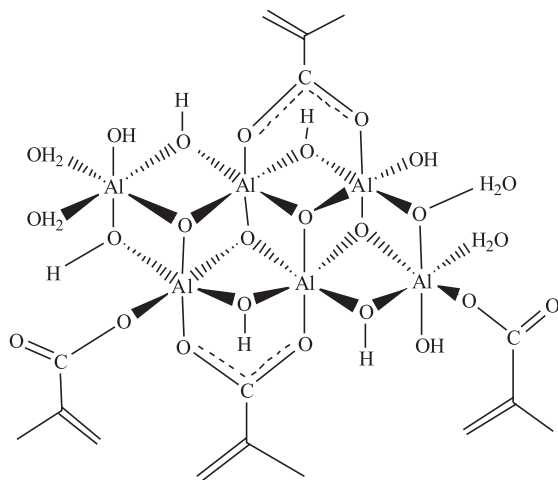
Частоты валентных асимметричных $\nu_{as}(COO^-)$ и симметричных $\nu_s(COO^-)$ колебаний карбоксилатных лигандов указывают на мостиковый характер координации в рассматриваемых оксокомплексах (табл. 2.8).

Таблица 2.8.
Характеристические частоты в ИК-спектрах неопределённых μ -оксокарбоксилатов металлов

Оксокарбоксилат	ν , см^{-1}					Литера- тура
	$>\text{C}=\text{C}<$	$(\text{COO})_{\text{as}}$	$(\text{COO})_{\text{s}}$	M–O	M_3O	
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{OH}$	1635	1575, 1515	1435, 1370	525		[117]
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{OH}$	1635	1575, 1525	1440, 1370	540		[118]
$[\text{V}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6][\text{CH}_2=\text{CHCOO})$	1635	1590, 1527	1444, 1375			[119]
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	1657	1562	1412		628	[120]
$[\text{Co}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	1657	1569, 1537	1409			[120]
$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1659	1559	1413		575, 700	[120]
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}][\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	1639	1578	1445		616	[120]
$[\text{Co}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	1642	1564, 1530	1429			[120]

В то же время, в спектре акрилатов Fe(III) [117] или Cr(III) [118] присутствуют очень интенсивные полосы при 1515–1520 и 1435–1440 см^{-1} , которые можно отнести к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы, имеющей бидентатно-циклический тип координации. Появление дополнительного пика в спектрах некоторых Со оксокарбоксилатов с низкочастотной стороны асимметрических колебаний (см. табл. 2.8) авторами [120] связывается с возможным тридентатным характером одного из карбоксильных кислородных атомов. Ранее Кэннон и сотр. [121] показали, что плоское ядро Fe_3O может проявлять четыре типа фундаментальных колебаний, из которых наивысшая по энергии является дважды вырожденной и для ацетатных комплексов к ней была отнесена полоса около 600 см^{-1} . В смешанных карбоксилатах при снижении симметрии с D_{3h} до C_{2v} вырождение асимметрического колебания Fe_3O снимается и в спектре появляются две полосы (см. табл. 2.8).

Структурный мотив $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_y(\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)_z]$ отличается от вышеописанных комплексов тем, что гексакоординированные ионы Al(III) связаны между собой бидентатными карбоксилатными мостиками наряду с гидроксильными группами, но кроме того имеются также метакрилатные группы, присоединенные к атомам металла монодентатным способом [122]:



2.4.2. Масс-спектрометрия

Для подтверждения полиядерного строения анализируемых соединений в отсутствии рентгено-структурных данных, часто привлекают масс-спектрометрический анализ с экстракцией ионов из растворителя. На рис. 2.14 приведен масс-спектр положительных ионов, выделенных из водно-спиртового раствора акрилата Cr(III), а на врезке фрагмент этого масс-спектра с увеличенным по оси разрешением. Основной пик в масс-спектре ($m/z = 598$) совпадает по массе с расчетной величиной для катиона $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6]^+$. Наличие пиков с $m/z = 596, 599, 600$ и 601 обусловлено изотопами хрома и углерода.

Повышение напряженности электрического поля делает возможной фрагментацию ионов путем их диссоциации при столкновении. Так, по данным [117], в масс-спектре акрилата Fe(III) ионы с $m/z = 539, 468$ и 397 соответствуют отрыву одного, двух и трех акрилатных остатков, а ион с $m/z = 341$ отвечает отрыву молекулы $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_3$ от молекулярного иона $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6]^+$. В пользу кластерного строения свидетельствуют и данные EXAFS-спектров: для малеината Fe(III) [123] длина связи Fe–Fe имеет значение $3,29 \text{ \AA}$, а расстояния до атома мостикового кислорода (R_1') и до атомов O лигандного окружения (R_1), соответственно, равны $1,94 \text{ \AA}$ и $2,03 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными, полученными на основании рентгеноструктурного анализа, например для $[\text{Fe}_3\text{O}(\mu_2\text{-бетаин})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4) \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ($R_1' = 1.917(2) \text{ \AA}$ и $1.917(3) \text{ \AA}$, $R_1 = 2.009, 2.034 \text{ \AA}$) [124].

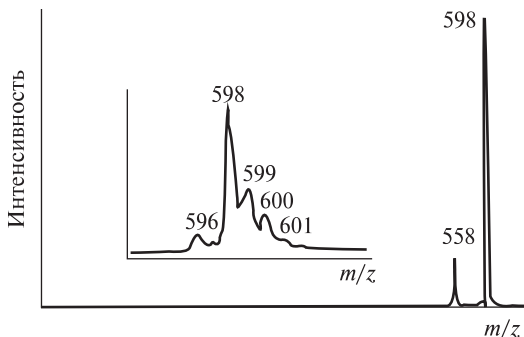


Рис. 2.14. Масс-спектр положительных ионов, экстрагированных из водно-спиртового раствора оксоакрилата Cr(III) при $U = 200 \text{ В}$

Таблица 2.9.

Данные масс-спектрометрического анализа
для малеината и итаконата Cr(III), $U = 110$ В [126]

Катион	m/z , найденно/ вычислено	Интенсив- ность, %
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_6]^{+} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	925.91/926	6.24
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_6]^{+} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	893.93/894	8.78
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_6]^{+}$	861.89/862	31.03
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_4 \cdot (\text{OCOCH}=\text{CHCOO})]^{+}$	745.93/746	3.31
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_2 \cdot (\text{OCOCH}=\text{CHCOO})_2]^{+}$	629.82/630	0.50
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6]^{+} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	1009.97/1010	4.87
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6]^{+} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	977.95/978	5.65
$[(\text{Cr}_3\text{O})_2(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_{10} \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)]^{2+}$	880.90/881	2.55
$[(\text{Cr}_3\text{O})_2(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_8 \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)_2]^{2+}$	815.85/816	8.90
$[(\text{Cr}_3\text{O})_2(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6 \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)_3]^{2+}$	750.85/751	11.57
$[(\text{Cr}_3\text{O})_2(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)_4]^{2+}$	685.83/686	9.98
$[(\text{Cr}_3\text{O})_3(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_8 \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)_5]^{3+}$	729.48/729	1.14
$[(\text{Cr}_3\text{O})_3(\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{OCOCH}_2\text{C}(\text{COO})=\text{CH}_2)_7]^{3+}$	642.47/642	1.32

Следует отметить, что тенденция к образованию координационных полимеров, обусловленная широкими лигандными возможностями непредельных дикарбоновых кислот, вероятно, имеет место и в случае Cr(III) и Fe(III) непредельных оксодикарбоксилатов. Подтверждением этому служит тот факт, что классические катионы были зафиксированы лишь при относительно высокой напряженности электрического поля [125]. Кроме того,

в масс-спектре итаконата Cr(III) (табл. 2.9) наряду с пиками, отвечающими однозарядным ионам $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOC}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6]^+$, имеют место двух- и даже трехзарядные кластерные катионы, в которых «ядра» Cr_3O^{7-} связаны между собой посредством мостиков, образуемых тетрадентатными итаконатными лигандами. Завершение лигандного окружения «ядер» осуществляется за счет остатков итаконовой кислоты, в которых только одна карбоксильная группа принимает участие в координации.

2.4.3. Молекулярная структура

Структурные данные по неопределенным μ -оксокарбоксилатам довольно ограничены и относятся, в основном, к полиядерным алкоксипроизводным Zr и Ti. Например, структура [127] $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_{12}$ включает октаэдрическое $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ядро, в котором треугольные грани Zr_6 октаэдра «шапочно» закрыты μ_3 -O или μ_3 -OH-группами. Хелатные или мостиковые метакрилатные лиганды занимают оставшиеся координационные вакансии Zr. Таким образом, координационная сфера каждого атома Zr состоит из двух μ_3 -O, двух μ_3 -OH и четырех атомов O остатка метакриловой кислоты. Интересно отметить, что структурные параметры данного комплекса, определенные из Zr-K-края EXAFS-спектров оказались в хорошем соответствии с рентгеноструктурными данными (Zr-O: 2.09 Å (КЧ = 2), 2.24 Å (КЧ = 6); Zr-Zr: 3.52 Å (КЧ = 2)) [128]. В противоположность анализируемому Zr_6 -кластеру, структура которого хорошо описывается как сферическая, атомы металлов в гетероядерных оксокарбоксилатах [129] образуют продолговатые зигзагообразные цепи из додекаэдрических $[\text{ZrO}_8]$ и октаэдрических $[\text{TiO}_6]$ звеньев (рис. 2.15). Усредненное окружение атома Zr в этом кластере включает 7.5 атомов O на расстоянии 2.17 Å, 0.5 атомов Ti (3.07 Å) и 1.5 Zr (3.45 Å). Окружение отдельного атома Ti представлено системой атомов O на расстояниях 1.83 Å (2 атома) и 2.04 Å (4 атома), 0.5 Zr атомами и 1 атомом Ti.

Структурно охарактеризованы оксокластеры титана $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OR})_8$, [130, 131] $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^n\text{Pr})_8(\text{OR})_8$ [131], $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^n\text{Pr})_6(\text{OR})_6$ [130, 131] и $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{O}^n\text{Pr})_4(\text{OR})_{16}$ [132] (OR — метакрилатные или акрилатные группы). $[\text{Ti}_9\text{O}_8((\text{O}^n\text{Pr})_4(\text{OOCCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_{16})$ [133] является кластером, содержащим наибольшее число карбоксилатных лигандов на атом Ti (1.78). Благодаря этому молекула имеет достаточно открытую структуру, которая представляет цикл из 6 октаэдров, связанных вершинами, и 2 октаэдров,

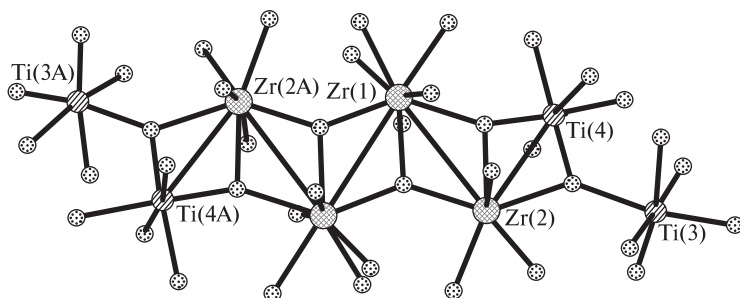


Рис. 2.15. Структура ядра кластера $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{OBu})_4(\text{CH}_2(\text{CH}_3)=\text{CHCOO})_{16}$

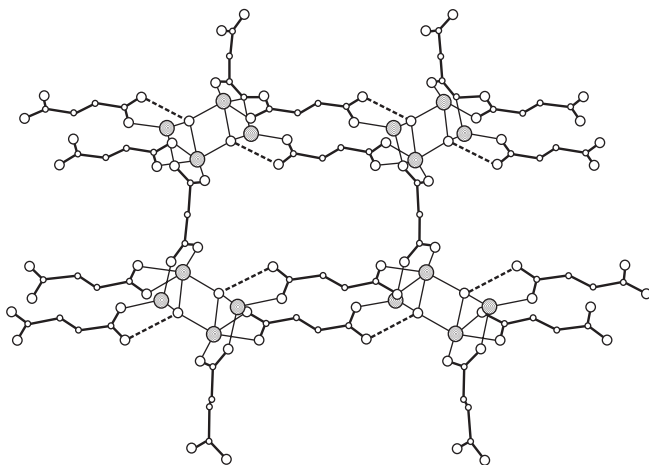


Рис. 2.16. Вид двумерного каркаса координационного полимера $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{фумарат})_3]$

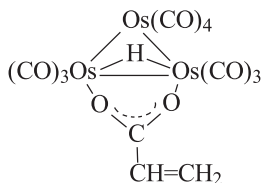
соединяющихся ребрами. Поэтому лишь два оксомостика являются μ_3 -оксо, а шесть остальных μ_2 -оксо. Распределение мостиковых метакрилатных и мостиков OR-групп приводит к формированию несимметричного макроцикла.

Тенденция к формированию координационных полимеров у карбоксилатов дикарбоновых кислот сохраняется и для их оксокомплексов. Еще одной иллюстрацией этому может служить кристаллическая структура бипиридинового комплекса фумарата $\text{Zn}(\text{II})$ [57]. Согласно рентгеноструктурному анализу, основу трехмерного каркаса составляют тетраядерные гидроксо-фрагменты

$[\text{Zn}_4(\text{OH})_2]$, которые посредством бисбидентатных и хелатно-монодентатных фумаратных мостиков образуют двумерные полимерные слои (рис. 2.16). Трехмерная структура координационного полимера формируется за счет столбчатых мостиков лигандов 4,4'-bipy между слоями $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{фумарат})_3]_\infty$. Синтезированы и структурно охарактеризованы также 12-ядерные оксокомплексы $\text{Mn}(\text{II})$ с акрилатными [134, 135] и метакрилатными [136] лигандами, проявляющие свойства молекулярных магнетиков.

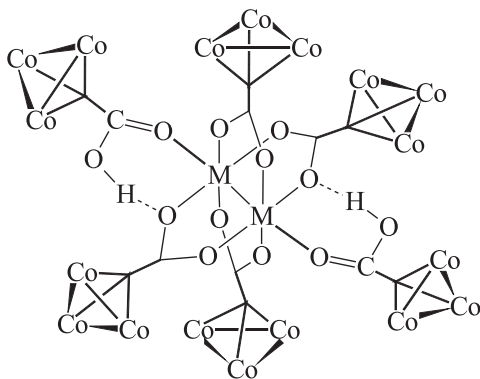
2.5. КЛАСТЕРСОДЕРЖАЩИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ

Кластерсодержащие мономеры — молекулярные соединения, которые имеют остов из атомов металла, находящихся на коротких (не более 3,5 Å) расстояниях, допускающих прямое взаимодействие $\text{M}-\text{M}$, который обрамлен лигандами, способными вступать в полимеризационные превращения. Они являются перспективными соединениями для создания материалов на основе индивидуальных кластеров или ансамблей из нескольких атомов с размерами 1.5–5.0 нм и хорошо охарактеризованными структурами. Один из подходов для получения таких систем — сборка на полимере полиядерных комплексов из моноядерных [137]. Этот подход часто реализуется в случае нефункционализированных полимеров. Вероятно, наиболее удобным может оказаться путь, основанный на полимераналогичных превращениях полимеров с участием индивидуальных кластеров моно- или гетерометаллического типов, включая поли- и сополимеризацию кластерсодержащих мономеров. Эти исследования лишь начинают развиваться. Известны попытки вовлечь в такие синтезы карбонилы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и получить кластерсодержащие мономеры на основе метилового эфира *n*-винилбензойной кислоты [138]. Карбоксилатные мономеры рассматриваемого типа получены на основе трехядерных кластеров $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) или $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $(\mu\text{-H}) \text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OR})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) и акриловой кислоты [139, 140]:



Удобные подходы к установлению структуры таких образований — сопоставление ИК- и ЯМР-спектров исходных, модельных (кластерных аналогов известного строения) и образующихся (в частности, карбонильных) продуктов. В особой мере это относится к трехъядерным кластерам Ru и Os, отсутствие мостиковых лигандов в которых и высокая симметрия обеспечивают их спектроскопическую информативность.

В контексте рассматриваемых проблем весьма интересными представляются комплексы типа кластеры кластеров, интерес к которым в последние годы достаточно вырос благодаря высокой координирующей способности металлоорганических кластерных карбоксилатных лигандов типа $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{COOH}]$ [94, 141–143]. Взаимодействие ацетатов металлов $[\text{M}_2(\text{OOCCH}_3)_4]$ (где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ [144, 145], Cr, Mo , и W [146, 147]) с кластерсодержащей кислотой $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{COOH}]$ приводит к формированию высокоорганизованной структуры с кластерным ядром различной геометрии и природы связи $\text{M}-\text{M}$, обрамленных в свою очередь кластерными фрагментами Co_3 :



По всей видимости, нет принципиальных ограничений для функционализации таких кластерных молекул непердельными лигандами по способу, описанному для других кластерсодержащих мономеров [148, 149].

Рассмотренные карбоксилаты включают лишь кластеры карбонильного типа, хотя для решения многих задач представляют интерес кластерсодержащие мономеры и полимеры также и других типов, например галоидсодержащие.

В этой связи особенно перспективными являются производные галогенидов $\text{Mo}(\text{II})$, легко образующие полиядерные комплексы

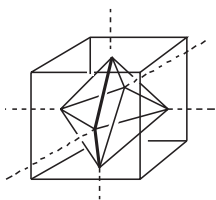


Рис. 2.17. Стафилоядерная структура $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

(типа $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$) из-за сильной тенденции двухвалентного молибдена к ассоциации [150], а из них — включающие стабильную группу $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, получившую название стафилоядерной (рис. 2.17).

Такая группа представляет собой конфигурацию, включающую октаэдр из шести атомов молибдена в центре, окруженный восемью атомами хлора, локализованными в углах несколько искаженного куба. Важно, что октаэдр вписан в куб так, что атомы

Mo(II) расположены в центре граней куба; это и обеспечивает шесть эквивалентных направлений (нормалей), вдоль которых эффект экранирования ионов молибдена ионами хлора минимален. Диаметр такого кластера может быть оценен почти в 1 нм (длина диагонали куба $\text{Cl}-\text{Cl}$ равна 0,6 нм плюс два иона хлора с радиусом 0,18 нм). Устойчивая стафилоядерная группа является центральной в реакциях комплексообразования [151] и способна присоединять до шести аксиальных лигандов—отрицательных ионов или полярных молекул, в том числе имеющих и кратные связи, способные к полимеризации, как, например, остатки акриловой кислоты в $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_{6-n}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_n]^{2-}$ [152,153].

2.6. КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ АЦЕТИЛЕНОВОГО ТИПА

Интерес к этим соединениям обусловлен прежде всего их способностью к полимеризации в твердой фазе под воздействием ионизирующего облучения, что определяется соответствующими расстояниями между реакционными ацетиленовыми центрами, в том числе присутствием бесконечной цепи коротких ацетилен-ацетиленовых контактов, а также энергией кристаллической решетки и сечением поглощения рентгеновских или γ -лучей. Этим структурным критериям отвечают большинство солей тяжелых металлов пропиоловой кислоты [154–156]. В молекуле лантаноидных пропионоатных комплексов [154] ацетилен-ацетиленовые контакты находятся на расстоянии 3.5–3.94 Å, эти же величины для диметилпропионата таллия [156] и трис(пропиоата)скандия(III) [155] составляют 3.454 и 3.79–4.02 Å соответственно. Немаловажным является также тот факт, что в большинстве случаев формируется бесконечная цепь таких контактов, например в структуре

$\text{La}_2\text{O}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.18, *a*), в то же время введение в молекулу более громоздкого лиганда 2,2'-биру приводит к тому, что цепь ацетилен-ацетиленовых контактов укорачивается, как например в комплексе $\text{La}_2\text{O}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 2(2,2'\text{-bipy})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 5–6 контактов [154] (рис. 2.18, *б*), и как следствие, отражается на их реакционной способности в полимеризационных превращениях (см. ниже).

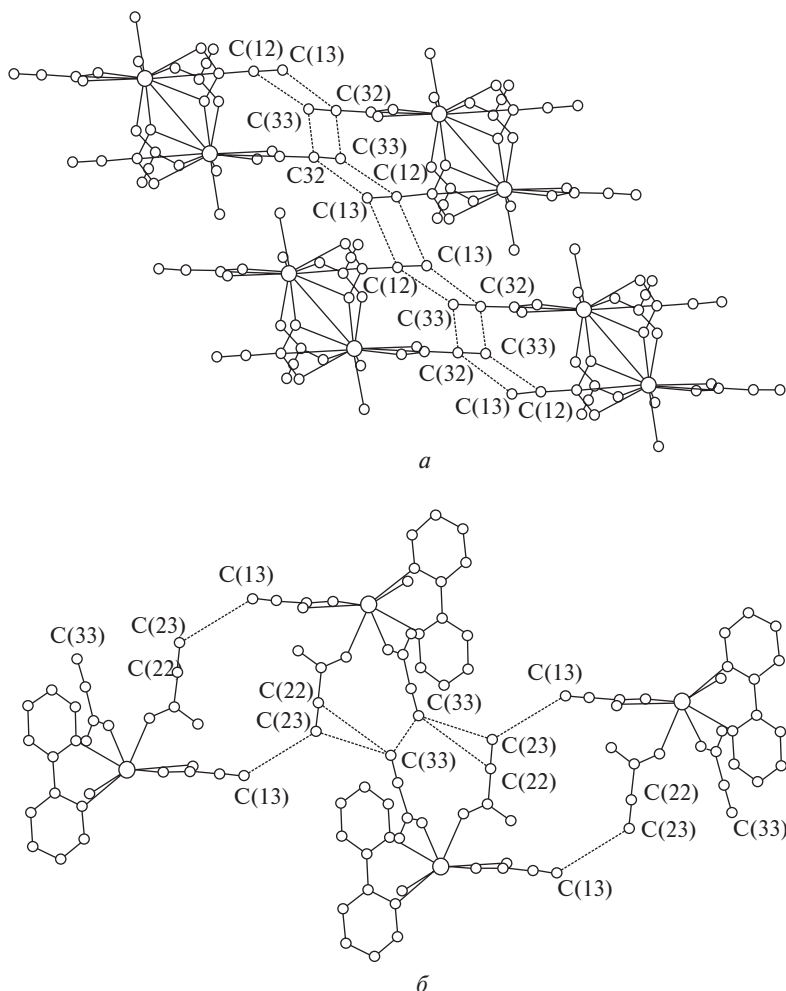


Рис. 2.18. Вид упаковок димерных структур в комплексах $\text{La}_2\text{O}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*a*) и $\text{La}_2\text{O}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\cdot 2(2,2'\text{-bipy})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*б*) с формированием коротких ацетилен-ацетиленовых контактов

Отметим еще одну интересную особенность металлоорганических производных пропиоловой кислоты. Взаимодействие последней с карбонилами кобальта приводит к формированию кластерных комплексов типа VIa $(\text{CO})_6(\text{Co}_2\text{HCC}-\text{COOH})$ и $(\text{CO})_{10}(\text{Co}_4\text{HCC}-\text{COOH})$ [94], т. е., кластерсодержащей карбоновой кислоты — аналогов комплекса $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{COOH}]$, широко используемого в металлоорганических синтезах в качестве карбоксилатного лиганда. Квантово-химическими расчетами показано, что электронная плотность переносится с $\text{Co}(\text{CO})_3$ на $\text{HCC}-\text{COOH}$ фрагмент, тем самым понижая кислотность карбоксильной группы.

Среди производных дикарбоновых кислот с ацетиленовыми связями в молекуле наибольшее внимание привлекают соли ацетилендикарбоновой кислоты, особенности строения и свойства которой были рассмотрены ранее. Как и для дикарбоксилатов металлов, их также отличает большое разнообразие структур, включающих мономерные соли (см. разд. 2.2.1), линейные и трехмерные координационные полимеры. Общий структурный мотив может быть сведен к цепочечным структурам, состоящим из полиэдрических металлоцентров: например, тетраэдрическим в $[\text{Be}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ [157] и $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{HTEA})_2]_n$ (HTEA — триэтиламин [158]), квадратно-пирамидальным $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [159] и $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, [160], тригонально-призматическим $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Phen})]_n$ [161] или октаэдрическим в $[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ [162] или $\text{Mn}(\text{II})$ [163]); $[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [160] и $[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, [164], соединяющимся между собой ацетилендикарбоксилатными дианионами, координированных чаще всего монодентатным способом. Наличие системы водородных связей и π - π -взаимодействий, например, как в комплексах с фенантролиновыми лигандами, чаще всего приводит к формированию трехмерных координационных полимеров. Интересны алмазоподобная топология кристаллической структуры безводного ацетилендикарбоксилата $[\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)]$ [165] (рис. 2.19, а) и вышеупомянутого комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{HTEA})_2]_n$ [158]. Каждый ион цинка в последнем связывается монодентатно четырьмя различными карбоксилатными мостиками, образуя две взаимопроникающие алмазоподобные сетки (рис. 2.19, б). Полагают, что четыре атома С в каждом звене $\text{Zn}(\text{COO})_4$ в виде тетраэдрической единицы, занимая позицию вершины С в алмазной структуре, могут увеличивать и расширять каркас, т. е. служить молекулярным строительным блоком для создания новых сложных структур. Некоторые представители карбоксилатов металлов рассматриваемого типа и их кристаллохимические характеристики представлены в табл. 2.10.

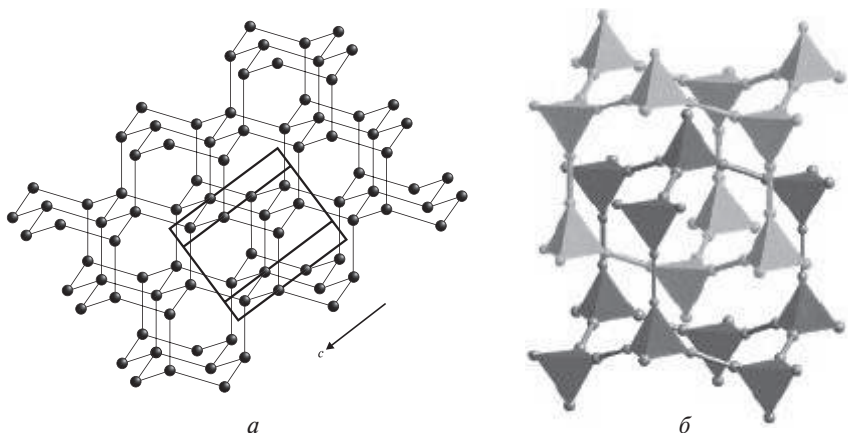


Рис. 2.19. Алмазоподобные структуры в ацетилендикарбоксилатах Sr(II) (а) и Zn(II) (б)

* * *

Таким образом, анализ показывает, что непердельные карбоксилаты металлов, как и их насыщенные аналоги, обнаруживают разнообразные структуры — от моно- и биядерных до кластерных и полимерных комплексов. Способ связывания карбоксильной группы с атомом металла представлен также различными типами (чисто ионная или различной степени ковалентная связи). Наиболее распространенной является бидентатно-мостиковая и бидентатно-циклическая или хелатная координация, реже монодентатная. Нередки случаи их комбинации в одной молекуле. Специфическим проявлением непердельной функции карбоксильного лиганда являются π -комплексы, представители которых, прежде всего, карбоксилаты Cu(II) , Ag(I) и Pd(II) . **Практически** все указанные типы координации подтверждены кристаллографически. Проиллюстрируем это схематично некоторыми характерными примерами (табл. 2.11).

Несмотря на достаточную общность строения и свойств с насыщенными карбоксилатами металлов [166], такие комплексы проявляют много специфических черт, выделяющих их в самостоятельную область и придающих им новые качества. В особой мере это относится к их полимеризационным превращениям, которые, собственно, и преобразуют эти мономеры в металлополимерные нанокмозиты.

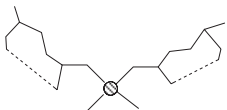
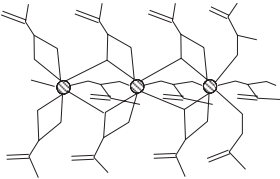
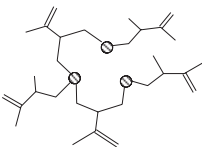
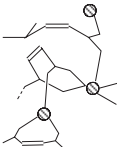
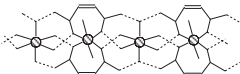
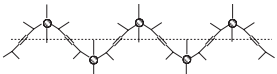
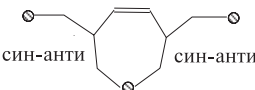
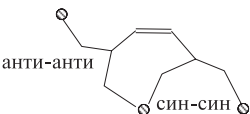
Таблица 2.10.
Кристаллохимические характеристики карбоксилатов металлов с ацетиленовыми лигандами

Карбоксилат металла	Тип координации COO	Геометрия	Пространственная группа	Расстояние, Å			Литература
				C–O _{коор}	C–O _{конц}	M–O,	
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{La}_2\text{O}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	II, III		$P2_1/c$			2.599(2) _{terd}	[154]
						2.523(2) _{terd}	
						2.658(2) _{terd}	
						2.547(2) _{br}	
						2.514(2) _{br}	
	I, II, III		$P\bar{1}$	1.248(3)	1.237(4)	2.583(2) _{ch}	[154]
						2.557(2) _{ch}	
						2.712(1) _{terd}	
						2.521(2) _{terd}	
						2.648(2) _{terd}	
	III	квадратно-пирамидальная	$R\bar{3}m$			2.511(2) _{br}	[156]
						2.484(2) _{br}	
						2.480(2) _{моно}	
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{OOC}\equiv\text{CH})]$						2.76(2) _{br}	[156]
						2.39(2) _{terd}	
						2.65(2) _{terd}	

Таблица 2.10.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Sc}(\text{OOC}\equiv\text{CH})_3$	III	октаэдрическая	$P\bar{a} \bar{3}$			2.091(2) _{br} 2.081(2) _{br}	[155]
$\{\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	I	квадратно-пирамидалная	$P2_1/c$	1.273(2)	1.231(3)	1.9555(15)	[159]
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	I	октаэдрическая	$C2/c$	1.271(1)	1.233(2)	2.1458(8)	[160]
$[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	I	октаэдрическая	$C2/c$	1.270(2)	1.231(2)	2.111(1)	[160]
$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	I	октаэдрическая	$C2/c$	1.268(3)	1.224(4)	2.086(2)	[160]
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	I	квадратно-пирамидалная	$P2_12_12_1$	1.275(8)	1.233(8)	1.953(3)	[160]
$[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	октаэдрическая	$P2_1/a$	1.266(2)	1.237(2)	2.105(1)	[164]

Таблица 2.11.
Основные типы координации COO^- -иона
в непредельных карбоксилатах металлов

Карбоксилат металла	Структура	Литература
$\text{Pd} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H})_2(\text{dppf})$		[167]
$[\text{Eu} (\text{O}_2\text{CC} (\text{Me})=\text{CH}_2)_3]_n$		[37]
$\text{Cu}_3[\text{CH}_2=\text{C} (\text{Me})\text{CO}_2]_5(\text{OH})(\text{imH})_3$		[10]
$[\text{Cu} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[168]
$[\text{Ni} (\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni} (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		[68]
$[\text{Mg} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		[169]
$[\text{Mn} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)(\text{phen})]_n, [\text{Mn} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)(\text{phen})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$		[170]
$[\text{Mn} (\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)(\text{bipy})]$		[170]

Литература

1. *Порай-Кошиц М.А.* // **Итоги науки и техники. Кристаллохимия.** / Под ред. Э.А. Гилянской. Москва: ВИНТИ, 1981. — Т. 15. — С. 3.
2. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // J. Coord. Chem. Rev. — 1980. — V. 33. — P. 227.
3. *Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структур. химии. — 1980. — Т. 21. — С. 146.
4. *Монахов К.Ю., Стромнова Т.А.* // Журн. общ. хим. — 2007. — Т. 77. — С. 1841.
5. *Stromnova T.A., Monakhov K. Yu., Campora J., Palma P., Carmona E., Alvarez E.* // Inorg. Chim. Acta. — 2008. — V. 361. — P. 710.
6. *Han J., Shen Y., Li C., Li Y., Pan Y.* // Inorg. Chim. Acta. — 2005. — V. 358. — P. 4417.
7. *Zelenak V., Cisarova I., Llewellyn P.* // Inorg. Chem. Chem. Commun. — 2007. — V. 10. — P. 27.
8. *Wang Y., Shi Q., Yang B., Shi Q.Z., Gao Y., Zhou Z.* // Science in China B. — 1999. — V. 42. — P. 363.
9. *Catail M., Humbert M., Margaillan A., Riondel A., Vernet J.L.* // Polymer. — 1998. — V. 39. — P. 6525.
10. *Wang Y.Y., Zhou L.J., Shi Q., Shi Q.Z., Gao Y.C., Hou X.* // Transition Met. Chem. — 2002. — V. 27. — P. 145.
11. *Zhu Y., Lu W.-M., Ma M., Chen F.* // Acta Cryst. — 2005. — V. E61. — P. 2044.
12. *Lu W.-M., Shao Z.-P., Hu J.-B., Luo X.-Y., Dong N., Gu J.-M.* // J. Coord. Chem. — 1996. — V. 40. — P. 145.
13. *Wu B., Lu Wei-Min, Zheng Xiao-Ming.* // Chinese J. Chem. — 2002. — V. 20. — P. 846.
14. *Wu B., Lu W., Zheng X.* // J. Coord. Chem. — 2003. — V. 56. — P. 65.
15. *Wu B., Lu W., Zheng X.* // J. Coord. Chem. — 2002. — V. 55. — P. 497.
16. *Zhu Y., Lu W., Chen F.* // Acta Cryst. — 2004. — V. E60. — P. m963.
17. *Zhu Y., Lu W., Chen F.* // Acta Cryst. — 2004. — V. E60. — P. m1459.
18. *Zhu Y., Lu W., Chen F.* // Acta Cryst. — 2005. — V. E61. — P. m1610.
19. *Vela M.J., Snider B.B., Foxman B.M.* // Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 3167.
20. *Rufino E.S., Monteiro E.E. C.* // Polymer. — 2000. — P. 4213.
21. *Wu B., Lu W., Zheng X.* // Transition Met. Chem. — 2003. — V. 28. — P. 323.
22. *Lu Y., Lu W., Wu B., Wang L.* // J. Coord. Chem. — 2001. — V. 53. — P. 15.
23. *Wu B.* // Acta Cryst. — 2006. — V. E62. — P. m2084.
24. *Wu B., Guo Y. — S.* // Acta Cryst. — 2004. — V. E60. — P. m1261.
25. *Coutts R.S. P., Wailes P.C.* // Aust. J. Chem. — 1967. — V. 20. — P. 1579.
26. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — С. 1525.
27. *Kuchen W., Schram J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1988. — V. 27. — P. 1695.
28. *Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Шульга Ю.М., Фролов Е.Н., Помогайло А.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — С. 1145.
29. *Васильев П.А.* // Журн. неорг. химии. — 1994. — Т. 30. — С. 1688.
30. *Васильев П.А., Иванов А.Л., Рубачева О.Н., Глебов А.Н.* // Журн. неорг. химии. — 1996. — Т. 41. — С. 1747.
31. *Волков В.В., Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* // Координац. химия. — 1983. — Т. 9. — С. 31.
32. *Боцман А.П., Федорова Л.Н., Васильченко А.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — С. 576.

33. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.
34. *Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Ивлева И.Н.* // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14. — С. 1537.
35. *Gao Yi-Ci, Wang Yao-Yu, Shi Qi-Zhen.* // Polyhedron. — 1991. — V. 10. — P. 1893.
36. *Wang Yao-Yu, Shi Qian, Shi Qi-Zhen.* // Chinese Sci. Bull. — 1998. — V. 43. — P. 2512.
37. *Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28. — С. 67.
38. *Wu B., Lu W., Zheng X.J.* Coord. // Crystallography. — 2003. — V. 33. — P. 203.
39. *Wang Y.-Y., Shi Q., Shi Q.-Z., Gao Y.-C., Zhou Z.-Y.* // Polyhedron. — 1999. — V. 18. — P. 2009.
40. *Wu H., Gao Y., Yu K.* // Transition Met. Chem. — 2004. — V. 29. — P. 175.
41. *Wang Y. — Y., Shi Q., Shi Q. — Z., Gao Y. — C., Hou X.* // Polyhedron. — 2000. — V. 19. — P. 891.
42. *Породло Н.П., Алиев З.Г., Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Ованесян Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — С. 375.
43. *Barman R.K., Chakrabarty R., Das B.K.* // Polyhedron. — 2002. — V. 21. — P. 1189.
44. *Gupta M.P., Geise H.J., Lenstra A.T. H.* // Acta Cryst. — 1984. — V. C40. — P. 1152.
45. *Sequeira A., Rajagopal H.* // Acta Crystallogr. — 1992. — V. C48. — P. 1192.
46. *Lis T.* // Acta Crystallogr. — 1983. — V. C39. — P. 39.
47. *Gupta M.P., Van Alsenov C., Lenstra T.H.* // Acta Cryst., Sect. C. — 1984. — V. 40. — P. 1526.
48. *Vanhouteghem F., Lenstra A.T. H.* // Acta Cryst., Sect. B. — 1987. — V. 43. — P. 523.
49. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K.* // J. Organomet. Chem. — 1997. — V. 536. — P. 87.
50. *James M.N. G., Williams G.J. B.* // Acta Cryst. B. — 1974. — V. 30. — P. 1257.
51. *Gupta M.P., Prasad S.M., Gupta T.N. P.* // Acta Cryst. B. — 1975. — V. 31. — P. 37.
52. *Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J. C.* // J. Chem. Soc. A. — 1971. — P. 3342.
53. *Cernak J., Chomic J., Kappenstein Ch., Robert F.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1997. — P. 2981.
54. *Young D.M., Geiser U., Schultz A.J., Wang H. Hau.* // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — P. 1331.
55. *Завалий П.Ю., Мыськив М.Г., Гладышевский Е.И.* // Кристаллография. — 1985. — Т. 30. — С. 688.
56. *Kim J. C., Lough A.J.* // J. Chem. Crystallogr. — 2005. — V. 35. — P. 535.
57. *Tao J., Tong M. — L., Shi J. — X., Chen X. — M., Ng S.W.* // Chem. Commun. — 2000. — P. 2043.
58. *Olovsson G., Olovsson I., Lehmann M.S.* // Acta Cryst. — 1984. — V. C40. — P. 1521.
59. *Wang Y.Y., Wang X., Shi Q.Z.* // Trans. Metal Chem. — 2002. — V. 27. — P. 481.
60. *Guthner T., Thewalt U.J.* // Organomet. Chem. — 1988. — V. 350. — P. 235.
61. *Doppert K., Sanchez-Delgado R., Klein H. — P., Thewalt U.* // J. Organomet. Chem. — 1982. — V. 233. — P. 205.
62. *Francesconi L.C., Corbin D.R., Clauss A.W., Hendrickson D.N., Stucky G.D.* // Inorg. Chem. — 1981. — V. 20. — P. 2078.
63. *Kopel P., Sindelar Z., Klicka R.* // Transition Met. Chem. — 1998. — V. 23. — P. 139.

64. *Biswas S., Mitra K., Adhikary B.* // Transition Met. Chem. — 2005. — V. 30. — P. 586.
65. *Vancso-Szmercsanyi I., Kallo A.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. — 1982. — V. 20. — P. 639.
66. *Поролло Н.П., Джардималиева Г.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // Росс. хим. журн. — 1996. — Т. 60. — С. 190.
67. *Padilla J., Hatfield W.E., Wasson J.R., Estes W.E.* // Transition Met. Chem. — 1989. — V. 14. — P. 217.
68. *Zheng Y. — Q., Kong Zu-P.* // J. Coord. Chem. — 2003. — V. 56. — P. 967.
69. *Меркулов Д.А., Корнев В.И.* // Журн. неорг. химии. — 1999. — Т. 44. — С. 439.
70. *Pajtasova M., Jona E., Koman M., Ondrusova D.* // Polish J. Chem. — 2001. — V. 75. — P. 1209.
71. *Dewan J.C., Silver J., Andrew R.H.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1977. — P. 368.
72. *Post M.I., Trotter J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1974. — P. 674.
73. *Hempel A., Hull S.E.* // Acta Cryst. Sect. B. — 1979. — V. 35. — P. 2215.
74. *Zheng Y. — Q., Xie H. — Z.* // J. Solid State Chem. — 2004. — V. 177. — P. 1351.
75. *Shi Z., Zhang L., Gao S., Yang G., Hua J., Gao L., Feng S.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 1990.
76. *Zhu W.-H., Wang Z.-M., Gao S.* // Dalton Trans. — 2006. — P. 765.
77. *Li X., Zou Y.Q.* // J. Chem. Cryst. — 2005. — V. 35. — P. 351.
78. *Mukherjee P.S., Ghoshal D., Zangrando E., Mallah T., Chaudhuri N.R.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2004. — P. 4675.
79. *Che G.-B., Liu B.* // Acta Cryst. — 2006. — V. E62. — P. m2036.
80. *Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F.* // Acta Cryst. — 2003. — V. C59. — P. 304.
81. *Ma J.-F., Yang J., Liu J.-F.* // Acta Cryst. — 2003. — V. E59. — P. 900.
82. *Liu Y., Xu D.-J.* // Acta Cryst. — 2004. — V. E60. — P. 1002.
83. *Billetter H., Pantenburg I., Ruschewitz U.* // Acta Cryst. — 2006. — V. E62. P. 881.
84. *Mukherjee P.S., Dalai S., Mostafa G., Zangrando E., Lu T.-H., Rogez G., Mallah T., Chaudhuri N.R.* // Chem. Commun. — 2001. — P. 1346.
85. *Yang J., Ma J.-F., Liu J.-F.* // Acta Cryst. — 2003. — V. E59. — P. m324.
86. *Yang J., Ma J.-F., Li L., Liu J.-F.* // Acta Cryst. — 2003. — V. E59. — P. 568.
87. *Contreras J.E., Belkis Ramirez V., Diaz de Delgado G.* // J. Chem. Crystallography. — 1997. — V. 27. — P. 391.
88. *Briceno A.V., Diaz de Delgado G., Ramirez B.V., Velasquez W.O., Bahsas A.B.* // I. Chem. Crystallography. — 1999. — V. 29. — P. 785.
89. *Ter Haar L.W., Hatfield W.E.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. — 1984. — V. 107. — P. 171.
90. *Baggio R., Garland M.T., Pena O., Perec M.* // Inorg. Chim. Acta. — 2005. — V. 358. — P. 2332.
91. *Mukherjee P.S., Maji T.K., Mostafs G., Ribas J., Fallah M.S., Chaudhuri N.R.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 928.
92. *Yao K.L., Zhu L., Liu Z.L.* // Eur. Phys. J. B. — 2004. — V. 39. — P. 283.
93. *Фишер Э., Вернер Г.* π -Комплексы металлов. М.: Мир, 1968.
94. *Calvo-Perez V., Vega A., Cortes P., Spodine E.* // Inorg. Chim. Acta. — 2002. — V. 333. — P. 15.
95. *Keefer R.M., Andrews L.J., Kepner R.E.* // J. Am. Chem. Soc. — 1949. — V. 71. — P. 2379–2381.
96. *Navon N., Masarwa A., Cohen H., Meyerstein D.* // Inorg. Chim. Acta. — 1997. — V. 261. — P. 29.

97. Buxton G.V., Green J.C., Sellers R.M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1976. — P. 2160.
98. Meyerstein D. // Inorg. Chem. — 1975. — V. 14. — P. 1716.
99. Resnik R.K., Douglas B.E. // Inorg. Chem. — 1963. — V. 2. — P. 1246.
100. Херберхольд М. // π -Комплексы металлов. М.: Мир. — 1975. — с. 449
101. Smith G., Sagatys D.S., Dahlgren C., Lynch D.E., Bott R.C. // Z. Kristallogr. — 1995. — V. 210. — P. 44.
102. Sprengers J.W., Agerbeek M.J., Elsevier C.J. // Organometallics. — 2004. — V. 23. — P. 3117.
103. Hamed O., Henry P.M. // Organometallics. — 1997. — V. 16. — P. 4903.
104. Zaw K., Henry P.M. // Organometallics. — 1992. — V. 11. — P. 2008.
105. Kumar R., Fronczek F.R., Maverick A.W., Kim A.J., Butler L.G. // Chem. Mater. — 1994. — V. 6. — P. 587.
106. Shi T., Elding L.I. // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37. — P. 5544.
107. Chaloner P.A., Davies S.E., Hitchcock P.B. // J. Organometal. Chem. — 1997. — V. 527. — P. 145.
108. Cannon R.D., White R.P. // Prog. Inorg. Chem. — 1988. — V. 36. — P. 195.
109. Chandler C.D., Roger C., Hampden-Smith M.J. // Chem. Rev. — 1993. — V. 93. — P. 1205.
110. Lippard S.J. // Angew. Chem. Int. Ed. — 1988. — V. 27. — P. 344.
111. Dongwhan Lee, Lippard S.J. // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — V. 123. — P. 4611.
112. Oh S.M., Wilson S.R., Hendrickson D.N., Woehler S.E. // J. Am. Chem. Soc. — 1987. — V. 109. — P. 1073.
113. Saalfrank R.W., Scheure A., Pokorny K., Maid H., Reimann U., Hampel F., Heinemann F.W., Schunemann V., Trautwein A.X. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2005. — P. 1383.
114. Туртэ К.И., Шова С.Г., Жовмир Ф.К., Мереакре В.М., Продиус Д.Н., Гданец М., Каделник И.Г., Симонов Ю.А. // Журн. неорг. химии. — 2003. — Т. 48. — С. 80.
115. Slep L.D., Mijovilovich A., Meyer-Klaucke W., Weyhermuller T., Bill E., Bothe E., Neese F., Wieghardt K. // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — V. 125. — P. 1554.
116. Fujihara T., Aonahata J., Kumakura S., Nagasawa A., Murakami K., Ito T. // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37. — P. 3779.
117. Шульга Ю.М., Рошупкина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. АН, сер. хим. — 1993. — С. 1739.
118. Шульга Ю.М., Чернушевич И.В., Джардималиева Г.И., Рошупкина О.С., Додонов А.Ф., Помогайло А.Д. // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — С. 1047.
119. Васильев П.А., Иванов А.Л., Глебов А.Н. // Журн. общ. химии. — 1998. — Т. 68. — С. 535.
120. Losada G., Mendiola M.A., Sevilla M.T. // Inorg. Chim. Acta. — 1997. — V. 255. — P. 125.
121. Montri L., Cannon R.D. // Spectrochim. Acta. Part A. — 1985. — V. 41. — P. 643.
122. Vilchis-Nestor A.R., Sanchez-Mendieta V., Urena-Munez F., Lopez-Castanares R., Ascencio J.A. // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 102. — P. 5212.
123. Помогайло А.Д., Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Журн. колл. химии. — 2002. — Т. 64. — С. 524.
124. Tong M. — L., Chen X. — M., Sun Zi-M., Hendrickson D.N. // Trans. Metal Chem. — 2001. — V. 26. — P. 195.
125. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. // Macromol. Symp. — 2002. — V. 186. — P. 147.

126. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Хим. журн. Армении. — 1999. — Т. 52. — С. 9.
127. Kickelbick G., Schubert U. // Chem. Ber. — 1997. — V. 130. — P. 473.
128. Kickelbick G., Feth M.P., Bertagnolli H., Morari B., Trimmel G., Schubert U. // Monatsh. Chem. — 2002. — V. 133. — P. 919.
129. Moraru B., Kickelbick G., Schubert U. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2001. — P. 1295.
130. Schubert U., Trimmel G., Moraru B., Tesch W., Fratzl P., Gross S., Kickelbick G., Husing N. // Mater. Res. Symp. Proc. — 2000. — V. 628. — CC2.3.1.
131. Moraru B., Husing N., Kickelbick G., Schubert U., Fratzl P., Peterlik H. // Chem. Mater. — 2002. — V. 14. — P. 2732.
132. Mijatovic I., Kickelbick G., Puchberger M., Schubert U. // New J. Chem. — 2003. — V. 27. — P. 3.
133. Kickelbick G., Schubert U. // Eur. J. Inorg. Chem. — 1998. — P. 159.
134. Palacio F., Oliete P., Schubert U., Mijatovic I., Husing N., Peterlik H. // J. Mater. Chem. — 2004. — V. 14. — P. 1873.
135. Cusnir R., Dzhardimalieva G., Shova S., Prodius D., Golubeva N., Pomogailo A., Turta C. / Int. Conf. Coord. Chem. — ICC38, Jerusalem, Israel, 20–25 July. — 2008. — P. 475.
136. Willemis S., Donnadien B., Lecren L., Henner B., Clerac R., Guerin C., Pokrovskii A.V., Larionova J. // New J. Chem. — 2004. — V. 28. — P. 919.
137. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. — С. 672.
138. Gressier J.C., Levesque G., Patin A. // Polymer Bull. — 1982. — V. 8. — P. 55.
139. Максиков В.А., Кирич В.П., Конченко С.Н., Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Барановская И.Г., Ткачев С.В. // Изв. Акад. наук, серия хим. — 1993. — P. 1293.
140. Bravaya N.M., Pomogailo A.D. // Metal-Containing Polymeric Materials / Eds. C.U. Pittman, Jr., C.E. Carraher, Jr., M. Zeldin, B. Culberston. New York: Plenum Publ. Corp. — 1996. — P. 51.
141. Hallgren J.E., Eschbach C.S., Seyferth D. // J. Am. Chem. Soc. — 1972. — V. 94. — P. 2547.
142. Seyferth D., Hallgren J.E., Eschbach C.S. // J. Am. Chem. Soc. — 1974. — V. 96. — P. 1730.
143. Cen W., Haller K.J., Fehlner T.P. // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 995.
144. Cen W., Haller K.J., Fehlner T.P. // Inorg. Chem. — 1991. — V. 30. — P. 3120.
145. Sturgeon R.L., Olmstead M.M., Schore N.E. // Organometallics. — 1991. — V. 10. — P. 1649.
146. Calvo-Perez V., Fehlner T.P., Rheingold A.L. // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 7289.
147. Cen W., Lindenfeld P., Fehlner T.P. // J. Am. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — P. 5451.
148. Туник С.П., Помогайло С.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Чуев И.И., Алдошин С.М., Никольский А.Б. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1993. — С. 975.
149. Pomogailo S.I., Ershova V.A., Shilov G.V., Pogrebnyak V.M., Podbereskaya N.V., Golovin A.V., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. // J. Organometal. Chem. — 2005. — V. 690. — P. 4258.
150. Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П. / Галогениды молибдена. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1972.
151. Johnston D.H., Gaswick D.C., Lonergan M.C., Stem C.L., Shriver D.F. // Inorg. Chem. — 1992. — V. 31. — P. 1869.

152. Golubeva N.D., Adamenko O.A., Boiko G.N., Pomogailo A.D. // Inorg. Mater. — 2004. — V. 40. — P. 363.
153. Адаменко О.А., Лукова Г.В., Голубева Н.Д., Смирнов В.А., Бойко Г.Н., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. // Докл. АН. — 2001. — Т. 381. — С. 360.
154. Brodtkin J.S., Foxman B.M. // Chem. Mater. — 1996. — V. 8. — P. 242.
155. Brodtkin J.S., Foxman B.M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1991. — P. 1073.
156. Moloney M.J., Foxman B.M. // Inorg. Chim. Acta. — 1995. — V. 229. — P. 323.
157. Robl C., Hentschel S.Z. // Naturforsch. Teil B. — 1990. — V.45. — P. 149.
158. Kim J., Chen B., Reineke T.M., Li H., Eddaoudi M., Moler D.B., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — V. 123. — P. 8239.
159. Billetter H., Hohn F., Pantenburg I., Ruschewitz U. // Acta Cryst. — 2003. — C. 59. — P. 130.
160. Stein I., Speldrich M., Schilder H., Lueken H., Ruschewitz U. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2007. — V. 633. — P. 1382.
161. Wang H.-Y., Gao S., Huo L.-H., Zhao J.-G. // Acta cryst. — 2007. — V. E63. — P. 2995.
162. Wang H.-Y., Gao S., Huo L.-H., Zhao J.-G. // Acta cryst. — 2006. — V. E62. — P. 3152.
163. Wang H.-Y., Gao S., Huo L.-H., Zhao J.-G. // Acta cryst. — 2006. — V. E62. — P. 3281.
164. Pantenburg I., Ruschewitz U. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2002. — V. 628. — P. 1697.
165. Hohn F., Pantenburg I., Ruschewitz U. // Chem. Eur. J. — 2002. — V. 8. — P. 4536.
166. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Саранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — С. 487.
167. Neo Y.C., Yeo J.S. L., Low P.M., Chien S.W., Mak T.C. W., Vittal J.J., Hor T.S. A. // J. Organomet. Chem. — 2002. — V. 658. — P. 159.
168. Li Z. -Y., Xu D.-J., Shi W.-L., Chen De-Yu, Wu J.-Y., Chiang M.Y. // Chinese J. Chem. — 2002. — V. 20. — P. 390.
169. Baier J., Thewalt U. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2002. — V. 628. — P. 1890.
170. Ma C., Chen C., Liu Q., Chen F., Liao D., Li L., Sun L. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2003. — P. 2872.

Гомо- и сополимеризация солей непредельных карбоновых кислот

Полимеризация непредельных карбоксилатов металлов является уникальным методом синтеза металлополимеров, каждое мономерное звено которых включает эквивалент металла. В подавляющем большинстве случаев металлополимеры рассматриваемого типа получают методами радикальной полимеризации, имеющей те же элементарные стадии, что и в случае мономеров традиционного типа. Ее скорость (w) описывается известным уравнением стационарной радикальной полимеризации:

$$w = -d[M]/dt = k_i^{1/2}(k_p/k_t^{1/2})[M][I]^{1/2} \quad (3.1)$$

где k_i , k_p и k_t — константы скоростей инициирования, роста и обрыва цепи; $[M]$ и $[I]$ — **концентрации мономера и инициатора**.

Однако часто наблюдаются отклонения от этого основного уравнения, обусловленные природой полимеризуемых мономеров.

Уравнение, связывающее кинетические параметры и среднюю степень полимеризации \bar{P} имеет вид

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(w_i k_t)^{1/2}}{k_p [M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_s}{k_p} \frac{[S]}{[M]}, \quad (3.2)$$

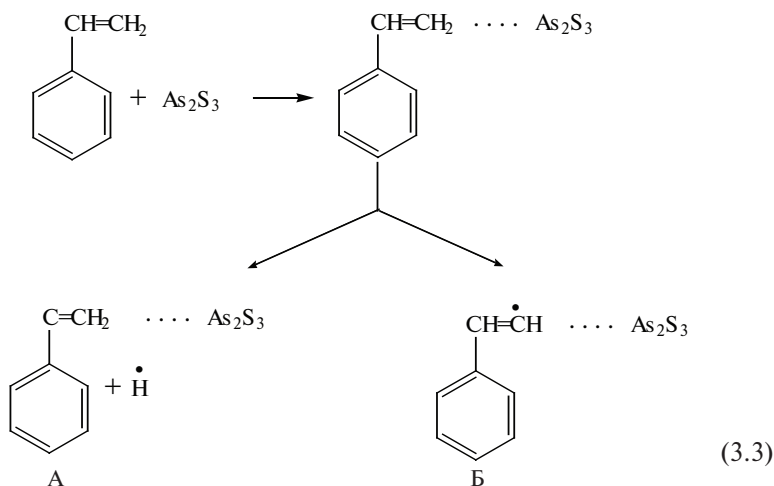
где w_i — скорость инициирования, k_M и k_s — константы передачи цепи на мономер и растворитель либо на специально вводимый в систему агент передачи цепи; $[S]$ — **его концентрация**.

Следует отметить, что в большинстве случаев определение молекулярных масс металлополимеров затруднительно. Как правило, не существует прямых методов (лишь для некоторых пригодны методы ГПХ, эбулиоскопии), а косвенные сводятся к удалению металла из конечного продукта (например, обработкой или диализом в HCl , ионнообменными методами; иногда металл выделяют в водной среде амальгамой цинка, метанольным раствором HCl , с помощью натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и др.). Молекулярные мас-

сы получаемых полимеров чаще всего невысокие. Так, полимеризация солей малеиновой кислоты (инициатор — *трет*-бутилгидропероксид) при 80–180 °С в течение 4–10 ч приводит к образованию полимера с $\overline{M}_n = 300\text{--}5000$ [1]. Видимо, в таких системах реакции передачи цепи играют заметную роль. Например, при полимеризации трибутилоловоакрилата [2] было обнаружено, что инициатор азоизобутиронитрил (АИБН) является энергичным передатчиком цепи в отличие от перекиси лаурила (значения относительных констант передачи цепи на инициатор K_{pi}/K_p равны 0.087 и 0.015 соответственно). Обращает на себя внимание тот факт, что примеры аналогичных реакций для виниловых мономеров, в первую очередь, характерны для инициаторов, которые способны к индуцированному распаду, т. е. для перекисей и гидроперекисей.

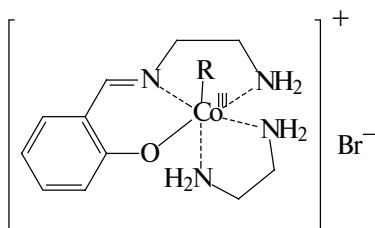
3.1. ТИПЫ ИНИЦИИРОВАНИЯ

В принципе, радикальная полимеризация солей непредельных карбоновых кислот может протекать под действием любых инициаторов или иницирующего излучения. Однако наиболее часто применяют АИБН, пероксид бензоила (ПБ), персульфаты калия или аммония, H_2O_2 , *трет*-бутилгидропероксид, всевозможные окислительно-восстановительные системы и др. В качестве радикального инициатора для полимеризации акрилатов металлов использован также комплекс стирол-сульфид мышьяка [3], который распадается по донорно-акцепторному механизму в полярной среде предположительно с образованием радикала H^\bullet по схеме:



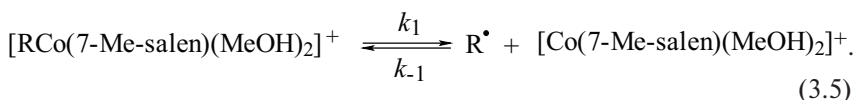
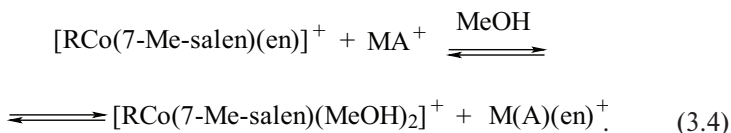
Формирование третичного радикала А как более стабильного, видимо, является предпочтительным. Предложенная схема согласуется с данными ЭПР спектров реакционной полимеризующейся смеси (появляется сигнал с $g = 1.9572$). Кинетические параметры (см. ниже) соответствуют классическому уравнению радикальной полимеризации, о чем свидетельствует также и линейный характер зависимости вязкости полимера от концентрации инициатора $\eta = f([I]^{0.5})$.

Эффективными инициаторами низкотемпературной радикальной полимеризации некоторых акрилатов металлов оказались хелаты алкилкобальта с тридентатным основанием Шиффа [4]:



$[RCo(7\text{-Me-salen})(en)Br]$; R = Me, Et, *i*-Pr

Как известно [5], комплексы этого типа генерируют алкильные свободные радикалы под действием кислот в мягких условиях. Полимеризация акрилатов **Mg**, **Zn**, **Ba** и **Pb(MAcr₂)** под действием рассматриваемых кобальторганических инициаторов протекает при 5–10 °С даже в отсутствии добавок кислоты. По-видимому, роль кислотных реагентов выполняют сами мономеры, для которых степень диссоциации в метаноле довольно высока: при 20 °С $K_d \cdot 10^5$ составляет 3.22, 3.15 и 2.60 для акрилатов **Zn**, **Pb** и **Ba** соответственно [6]. Образующиеся катионы **MA⁺** могут координироваться с этилендиамином с образованием активной формы инициатора:



С предложенным механизмом образования свободных радикалов согласуется наблюдаемая зависимость скорости полимеризации от природы металла в акрилате: $Zn > Mg > Ba$. Она соответствует кислотной силе катиона M^{2+} .

Как и следовало ожидать, полученные полиакрилаты металлов имели более высокие молекулярные массы и, как обсуждается ниже, повышенную синдиотактичность.

γ -Излучение широко используется для иницирования полимеризации рассматриваемых мономеров в твердом состоянии [7–10] и в условиях расстекловывания матрицы [11]. Благодаря низким значениям энергий активации образования свободных радикалов радиационное иницирование эффективно в широком интервале температур, особенно в низкотемпературном диапазоне. Например, величина общей энергии активации для эмульсионной полимеризации акрилата Na в присутствии $K_2S_2O_8$ составила 94.8 кДж/моль, в то время как для ^{60}Co - γ -индуцированной полимеризации она равна 16.7 кДж/моль [12].

Известны примеры и фотоиницированной полимеризации. Метакрилатные производные тетраэтоксититана(IV) успешно полимеризуются в тонких слоях на поверхности металлического субстрата под действием УФ-облучения [13]. В то же время фотохимическое иницирование в растворе для алкоксипроизводных титана(IV) на основе метакриловой, *n*-винилбензойной, *n*-винилфенилуксусной кислот, а также ангидрида итаконовой кислоты оказалось менее эффективным из-за сильного поглощения $Ti(IV)$ -соединениями в УФ-области [14]. Характерно, что УФ-облучение приводит к более регулярной молекулярной упаковке формирующихся металлополимеров по сравнению с термическим иницированием, как это наблюдали в пленках Ленгмюра–Блоджетт на основе кадмиевых солей октадецилфумаровой или малеиновой кислот [15]. Формирующийся полимер имеет одну и ту же ориентацию алифатической части цепи по отношению к субстрату независимо от исходного *цис*- и *транс*-изомеров (схема 3.1).

Высокоориентированные анизотропные полимеры с хорошим выходом (до 80%) и количественным содержанием металла также получены фотоиндуцированной полимеризацией ($\lambda = 365$ нм, фотоинициатор — 2%-й α, α -диметоксидоксибензоин) жидкокристаллических металломономеров с концевыми акрилатными группами [16].

В последние годы активно развивается контролируемая радикальная полимеризация в присутствии галогенидов переход-

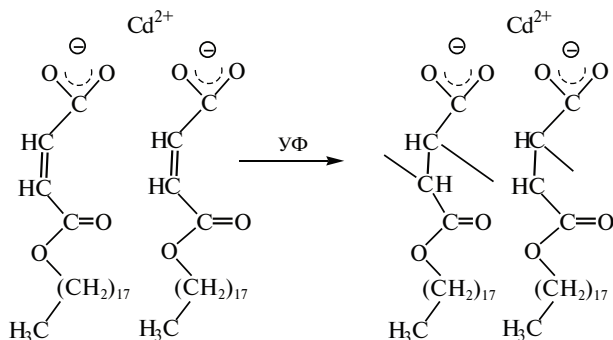


Схема 3.1

ных металлов в каталитических количествах (**atom transfer radical polymerization ATRP**) [17–19]. Способность регулирующих добавок к обратимому взаимодействию с активными радикалами в реакционной системе с образованием лабильных аддуктов позволяет осуществлять радикальную полимеризацию в режиме «живых» цепей. Благодаря высокой скорости процесса происходит практически одновременное инициирование всех цепей, что приводит к полимерам с полидисперсностью, близкой к единице. Первый пример **ATRP рассматриваемых мономеров продемонстрирован** в случае метакрилата **Na** в водном растворе при 90°C в присутствии макроинициатора на основе поли (этиленоксида), катализатора $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ и 2,2'-дипиридила (*bipy*), взятых в молярных соотношениях 2:2:5 [20]. Интересно отметить, что ниже $\text{pH } 6$ **ATRP метакрилата Na** была неэффективной, что может быть следствием протонирования *bipy*-лиганда и нерастворимости катализатора. Образующийся сополимер поли (этиленоксид-блок-метакрилат натрия) имел невысокие молекулярные массы с узкой полидисперсностью (1.2–1.3). Недавно аналогичный подход был использован для полимеризации метакрилата **Na** на поверхности различных субстратов, модифицированных **ATRP-инициатором** [21, 22]. Такой прием позволяет получать полиэлектролитные слои регулируемого состава, толщины и плотности.

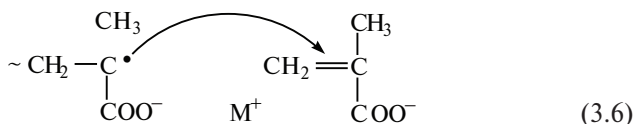
Относительно инициирования анионной или катионной полимеризации рассматриваемых мономеров данные практически отсутствуют. Нам известен лишь один пример анионной полимеризации метакрилата натрия в интервале от -5 до 2°C под действием фенилмагнийбромида [23].

3.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Наличие металла в молекулах солей непредельных кислот обуславливает протекание различных реакций координирования, перераспределения электронной плотности на растущем центре, что определяет все элементарные стадии и специфику полимеризационного процесса в целом.

3.2.1. Радикальная полимеризация солей щелочных и щелочноземельных металлов и непредельных карбоновых кислот

Некоторые сведения, касающиеся полимеризации рассматриваемых мономеров, изложены в монографии [24]. Рассмотрим наиболее характерные примеры. Для анализа особенностей их полимеризации может быть применена гипотеза о кинетической роли ионных пар при радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров, в обобщенном виде сформулированная и развитая в монографии [25]. Согласно ей, в щелочной области pH скорость роста цепей определяется только ростом на макрорадикалах с концевой ионной парой. Наблюдаемые кинетические эффекты объясняются с позиций изменения эффективной реакционной способности макрорадикалов: растущие ионизованные макрорадикалы представляют собой разделенные ионные пары или ионные ассоциаты. В рамках этих представлений при полимеризации металлосодержащих мономеров катиону металла, вероятно, может быть отведена роль противоиона, природа которого (величина заряда, электростатический и кристаллографический радиусы, сольватационная способность) влияет на стабильность ионных пар и на скорость реакции роста цепи:



Одно из первых количественных исследований полимеризации акрилатов **Mg(II)**, **Sr(II)**, **Ba(II)** и **Ca(II)** относится еще к 1955 г. [26]. Изучено влияние концентраций мономера и иницирующей системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также температуры на степень превращения $\text{Ca}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2$ (рис. 3.1). Методом ингибирования с использованием стабильного радикала **N,N-дифенил-N'-пикрилгидразила** оценены константы скорости ($2k_d f$) и энергия активация реакции иницирования радикальной полимеризации метакрилата **Li**,

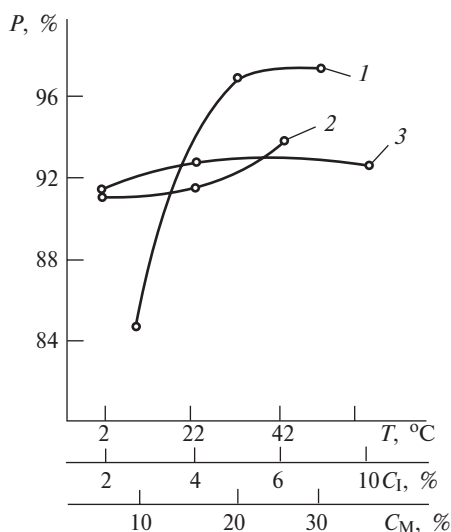


Рис. 3.1. Влияние условий полимеризации на выход полиакрилата кальция: 1 — концентрация мономера; 2 — температура полимеризации; 3 — концентрации инициатора

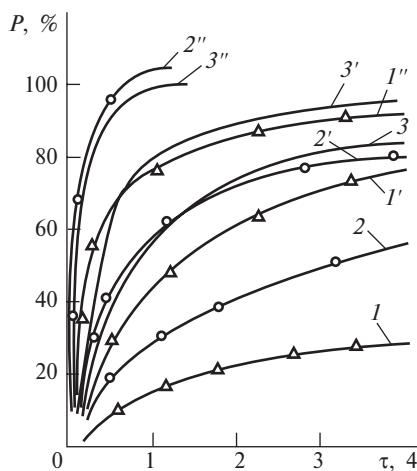


Рис. 3.2. Влияние концентрации акрилатов непереходных металлов на скорость их полимеризации при 80 °С, концентрация инициатора 0,25 мол. %: 1 — акрилат кальция; 2 — акрилат стронция; 3 — акрилат магния; концентрация, моль/л: 0,2 (1, 2, 3), 0,5 (1', 2', 3') и 0,8 (1'', 2'', 3'')

которые составили при 333, 338 и 343 К 3.30 ± 0.02 , 6.19 ± 0.21 и $14.31 \pm 0.60 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и 134.2 кДж/моль соответственно [27]. Максимальные скорости полимеризации (инициатор — персульфат аммония) акрилатов **Mg(II)**, **Ca(II)** и **Sr(II)** ($W_{\text{п}} \cdot 10^6 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$) составляют 160, 433 и 400 (рис. 3.2), а молекулярная масса ($M \cdot 10^{-3}$) соответственно 92,5, 848 и 990 [28]. Эти различия связывают с плотностью заряда на анионе макрорадикала, определяющей взаимодействия в системе растущий макрорадикал — мономерный анион. Полимеризация метакрилата натрия в концентрированных водных растворах (3.15–4.67 моль/л) в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ подчиняется закономерностям реакций нулевого порядка: ее скорость не зависит от начальной концентрации мономера, порядок по инициатору 0.51 ± 0.20 , кажущаяся энергия активации составляет 81.5 кДж/моль [29].

Характерно, что наличие металла в молекуле мономера не препятствует проведению эмульсионной (латексной) полимеризации, при которой соли вызывают коагуляцию латекса. Эмульсионная полимеризация в обратных мицеллах водорастворимого акрилата **Na** в неводной фазе протекает по нуклеарному механизму «мономер–капля», т. е. полимеризация инициируется в каплях мономера, поскольку инициатор растворяется во внутренней водной фазе [30]. Размеры частиц мономерной эмульсии и образующегося полимерного латекса практически одинаковы и составляют $\sim 1 \text{ мкм}$. Обсуждаемый механизм также подтверждается **S-образными формами кинетических кривых конверсия–время**. Максимальные скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полиакрилата натрия описываются следующими уравнениями: $W_{\text{макс}} = [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.78} [\text{M}]^{1.5} [\text{Span } 80]^{0.1}$ и $M = [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{-0.37} [\text{M}]^{2.9} [\text{Span } 80]^{-0.2}$. Интересно отметить, что в рассматриваемой системе, в отличие от обычной эмульсионной полимеризации, как скорость полимеризации, так и молекулярная масса полимера слабо зависят от концентрации эмульгатора. Аналогичную зависимость скорости реакции (R_p) от концентрации мономера наблюдали при фотоиндуцированной эмульсионной полимеризации акрилата **Na** [31]. В то же время, с увеличением концентрации фотоинициатора R_p постепенно увеличивалась, а затем резко падала, зависимость же молекулярной массы имела обратный характер (рис. 3.3). Такое поведение объясняется, с одной стороны, адсорбционными эффектами фотоинициатора и рекомбинацией первичных радикалов при высоких концентрациях, с другой.

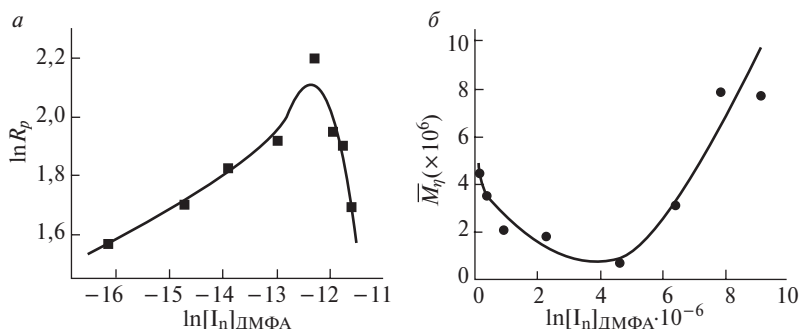


Рис. 3.3. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации акрилата Na (а) и молекулярной массы полимера (б) от концентрации фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (ДМФА)

3.2.2. Радикальная полимеризация (мет)акрилатов переходных металлов

В основном полимеризация анализируемых мономеров осуществляется в неводных средах, т. е. в условиях, исключающих их диссоциацию. По данным электропроводности [6] в этаноле и ДМФА акрилаты переходных металлов являются слабыми электролитами ($K_d = (1.97-2.25) \cdot 10^{-5}$) и в экспериментальных условиях полимеризации, когда концентрация мономера равна $10^{-3}-10^{-1}$ моль/л, их

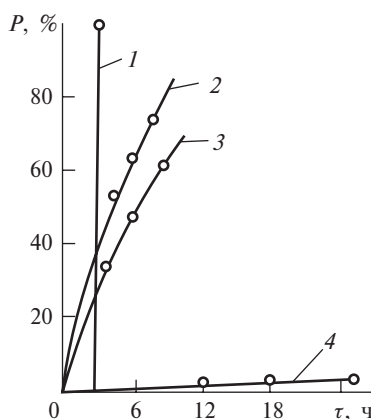


Рис. 3.4. Влияние природы переходного металла на скорость полимеризации акрилатов Zn(II) (1), Co(II) (2), Ni(II) (3) и Cu(II) (4)

диссоциацией можно пренебречь. Так, полимеризация акрилата Cr(III) [3] в ДМФА в присутствии комплекса стирол- As_2S_3 протекает по радикальному механизму и обнаруживает порядки реакции по мономеру и инициатору 1.0 и 0.5 соответственно (табл. 3.1). Акрилаты Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) в метаноле в присутствии АИБН [32–34] проявляют различную активность: скорость полимеризации акрилата цинка максимальна, и после значительного индукционного периода наступает быстрая экзотермическая реакция (рис. 3.4). Для других солей индукционный период не наблюдается, однако акрилат меди полимеризуется с трудом.

Исследования скоростей инициирования полимеризации показали, что константы скорости $2k_{df}$ изменяются в следующей последовательности для акриловых солей: $\text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$, соответственным образом различаются и энергии активации реакции инициирования (табл. 3.2) [35]. Для акрилата Co(II) величина $E_a, 2k_{df}$ значительно ниже (116 ± 1.5 кДж/моль) и она коррелирует с характером изменения общей энергии активации полимеризации для данных мономеров (см. табл. 3.1). Такое снижение энергии активации для реакции инициирования в случае акрилата Co(II) авторы объясняют возможным образованием комплекса $\text{Co(II)} \dots \text{АИБН}$, хотя никаких экспериментальных доказательств этого получить не удалось. В сопоставимых условиях скорость радикальной полимеризации акрилатов переходных

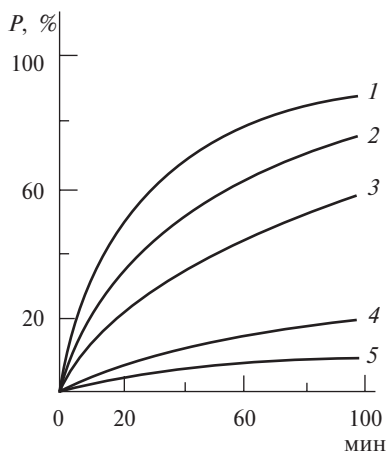


Рис. 3.5. Изменение глубины превращения акриловой кислоты (1) и акрилатов Co(II) (2), Ni(II) (3), Fe(III) (4) и Cu(II) (5) в процессе полимеризации ($C_M = 0.9$ моль/л, $C_{\text{АИБН}} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, этанол, 78°C)

Таблица 3.1.
Полимеризация (мет)акрилатов металлов

Мономер	Условия полимеризации	$k_p^2/k_t \cdot 10^3$, л/(моль · с)	Порядок реакции		E_a , кДж/моль	Литера- тура
			по мономеру	по инициатору		
Акрилат Cr(III)	ДМФА, 90°C, инициатор — стирол-As ₂ S ₃	31.0	1	0.5	67.0	[3]
Акрилат Co(II)	ДМФА, АИБН, 65–75 °С	0.84–1.74*	1.27±0.06	0.54±0.04	74.0±2.3	[33]
То же	Этанол, АИБН, 78 °С		0.9	0.6		[36]
Акрилат Ni(II)	То же	0.56–1.40*	1.21±0.09	0.53±0.05	89.3±3.2	[33]
Акрилат Zn(II)	То же	4.95–10.28*	1.49±0.10	0.86±0.06	71.6±3.5	[34]
Акрилат Na	H ₂ O:керосин = 1.5:1 (об.), 50°C, 9.8 М K ₂ S ₂ O ₈ , pH 7.02, 13.3 масс. % Span 80		1.5	0.78	94.8	[12]
Метакрилат Na	H ₂ O, 3,15–4,67 моль/л, K ₂ S ₂ O ₈		0	0.5	91.5	[29]
Акрилат-трибутилола	Декан:бензол = 90:10 масс.%, перекись лаурила		1.05	0.49		[2]
То же	Декан:бензол = –90:10 масс.%, АИБН		1.10	0.45		[2]

* $K \cdot 10^3, K = (2k_d f / k_t)^{0.5} k_p$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·с)

Таблица 3.2.

Константы скорости и энергии активации реакции инициирования полимеризации акрилатов переходных металлов [35]

Акрилат металла	$2k_d \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$		$E_{a,2k_d f}, \text{кДж/моль}$
	343 К	353 К	
Zn(II)	2.93	10.6	128.2±1.1
Co(II)	2.93	7.90	116±1.5
Ni(II)	2.62	9.52	129.8±0.3

металлов (АИБН, этанол) ниже скорости гомополимеризации акриловой кислоты (АК) (рис. 3.5) и уменьшается в ряду [36, 37]: АК > Co(II) > Ni(II) > Fe(III) > Cu(II).

Интересно, что подобный ряд активности выявлен также в реакциях гидрирования карбоксилатов [38] и это, вероятно, связано с уменьшением электронной плотности на кратной связи при росте электроотрицательности металла. Повышение исходной концентрации мономеров и инициатора приводит к увеличению скорости реакции, что хорошо согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации. Как уже отмечалось, полимеризация акрилатов металлов характеризуется теми же элементарными актами, что и полимеризация обычных мономеров, хотя и осложняется сугубо индивидуальным влиянием переходного металла. С учетом того, что начальная M_0 и текущая M концентрация мономеров связаны со степенью превращения (α) соотношением $M = M_0(1 - \alpha)$ и квазистационарного приближения по макрорадикалам, скорость полимеризации может быть представлена уравнением

$$d\alpha/d\tau = k_p (k_i/k_t)^{1/2} I^{1/2} (1 - \alpha). \quad (3.7)$$

Его решение при условии, что $I = I_0 e^{-k_i t}$, приводит к зависимости

$$\ln \{ \ln(1 - \alpha) + 2k_p [I_0/(k_i k_t)]^{1/2} \} = \ln 2k_p [I_0/(k_i k_t)]^{1/2} - 1/2 k_i t, \quad (3.8)$$

удовлетворительно описывающей кинетику накопления полимера при жидкофазной радикальной полимеризации акрилата Co(II) [36] (рис. 3.6).

Хорошо согласуется с экспериментальными данными и уравнение зависимости предельной глубины превращения от начальной концентрации инициатора (рис. 3.7):

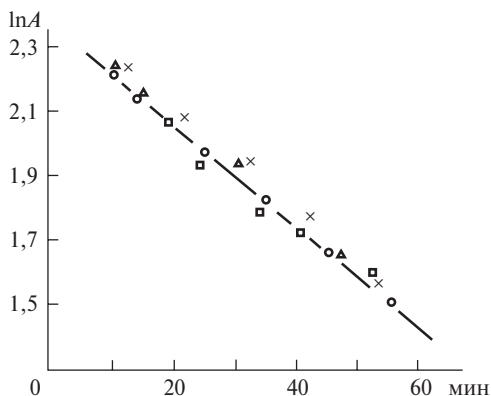


Рис. 3.6. Графическое решение уравнения (3.6): $A = \left[\ln(1 - \alpha) + 2k_p \left(\frac{I_0}{k_i k_t} \right)^{1/2} \right]$

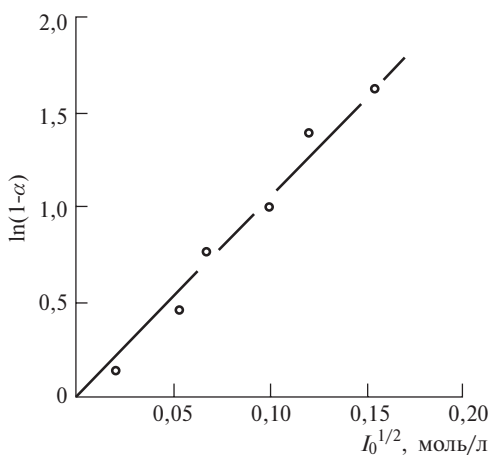


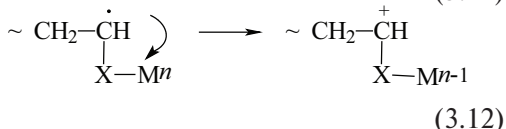
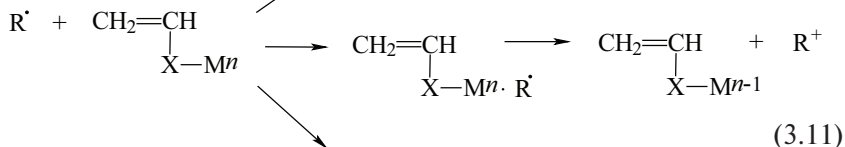
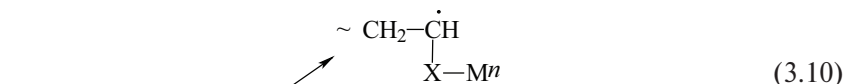
Рис. 3.7. Зависимость предельной глубины превращения радикальной полимеризации акрилата **Co(II)** от начальной концентрации инициатора

$$\ln(1 - \alpha_{\infty}) = 2k_p [I_0 / (k_i k_t)]^{1/2}. \quad (3.9)$$

В то же время, как отмечалось выше, полимеризация исследуемых карбоксилатов может сопровождаться рядом побочных превращений. Для стадии инициирования, например, это координация мономера с первичными радикалами (R_c^\bullet), приводящая

к дезактивации последних и к снижению эффективности инициирования:

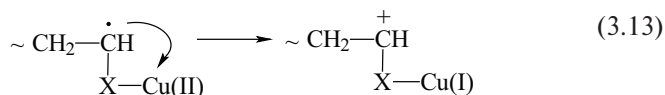
Конкурентная реакция связывания полимерных радикалов, очевидно, сопровождается и рост цепи, причем образующиеся координированные радикалы могут подвергаться внутримолекулярной дезактивации:



(M — металл, n — его валентность, X — функциональная группа)

Наблюдаемые отклонения порядков реакции по мономеру и инициатору в анализируемых системах (см. табл. 3.1) могут быть следствием указанных реакций, т. е. более сложного механизма полимеризации. Например, их повышенные значения свидетельствуют о зависимости скорости инициирования от концентрации мономера и об увеличении доли мономолекулярного обрыва в общем балансе реакций обрыва кинетических цепей.

Так, отмеченная выше низкая скорость полимеризации акрилата меди(II) может быть обусловлена следующей реакцией



Этому, вероятно, способствуют сравнительно невысокие значения стандартных потенциалов восстановления ионов меди: $E_{0, \text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}} = 0.15 \text{ В}$. Для сравнения отметим, что $E_{0, \text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}} = -0.41 \text{ В}$, $E_{0, \text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}} = -0.37 \text{ В}$. Специальными спектроскопическими и магнетохимическими исследованиями [39] показано, что в ходе полимеризации акрилата **Cu(II) действительно имеет место** восстановление определенной доли ионов **Cu(II)**. На рис. 3.8 приведены РФЭ-спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{C}1s$ акрилата $(\text{CH}_2=\text{CHOCO})_2\text{Cu}$

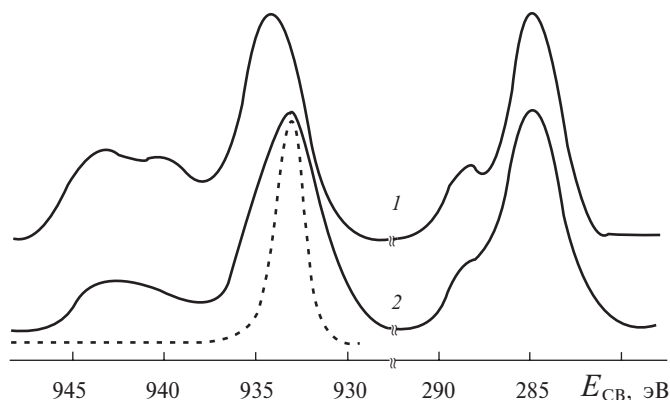


Рис. 3.8. РФ-спектры $Cu2p_{3/2}$ и $C1s$ акрилата меди(II) (1) и продукта его полимеризации (2); спектр соединения Cu_2O (штриховая линия)

и продукта его полимеризации. В результате полимеризации происходит сдвиг на 1 эВ основного пика $Cu2p_{3/2}$ в сторону более низких энергий связи, и относительная интенсивность спутника, расположенного со стороны более высоких энергий связи от основного пика, уменьшается с 0.38 до 0.20. На спектре $C1s$ наблюдаются 2 пика: первый при 285.0 эВ обусловлен группами $-CH_3$, $-CH_2-$ и $-CH=$, входящими в состав исследуемых веществ и паров адсорбированного масла; второй при 288.5 эВ — углеродом карбоксилатной группы $-COO^-$. Полуширина основного пика $C1s$ равна 3.0 и 3.6 эВ для $CuAc_2$ и полиакрилата меди (ПАКСу) соответственно.

3.2.3. О стереорегулировании при радикальной полимеризации карбоксилатов металлов

Как известно, трудность осуществления стереоспецифического синтеза в условиях радикальной полимеризации связана с небольшими различиями констант скоростей реакций изотактического (k_i) и синдиотактического (k_s) роста. Разность соответствующих энергий активаций составляет около 4.18 кДж/моль. В соответствии с выражением

$$k_i/k_s = e^{-\Delta(\Delta F^\ddagger)/kT}, \quad (3.14)$$

где $\Delta F^\ddagger = \Delta F_i^\ddagger - \Delta F_s^\ddagger$ — разность свободных энергий активации *изо*- и *синдио*-присоединений на микроструктуру полимерных цепей

при радикальной полимеризации должны влиять факторы, способные изменять отношение констант изо- и синдиотактического роста. Это прежде всего более низкие температуры полимеризации преимущественный характер синдиотактической конформации по сравнению с изотактической обусловлен главным образом энтальпийным фактором. Пространственные затруднения и полярность также способствуют направленному росту полимерной цепи. Согласно механизму ионных пар и с помощью соответствующих расчетов [25] показано, что образование ионных пар растущий радикал — противоион сопровождается предпочтительным синдиотактическим присоединением. При полимеризации солей непредельных карбоновых кислот создаются определенные предпосылки для получения регулярных полимеров. Вероятно, поляризованная металлокарбоксилатная группа способствует тому, что в каждом акте удлинения цепи растущий центр изменяет свою стереохимическую конфигурацию на противоположную, в результате чего происходит чередование конфигураций карбоксилатных звеньев в цепи. Определяющую роль играют при этом электростатические взаимодействия между ионизованным растущим радикалом и полярной металлогруппировкой, ориентирующее влияние также могут оказывать координационные связи катиона металла. Так, еще в самых ранних работах [40] было показано, что если радикальную полимеризацию метакрилатов щелочных металлов проводить в воде, то образующиеся полимеры характеризуются содержанием синдиотактической фракции от 90 до 95%. При анионной полимеризации метакрилата Na **образуется изотактический полимер**, содержание изотактической фракции достигает 78.2—97.8% [23]. В то же время радикальная полимеризация этого мономера при 70°C в бензоле приводит к полимеру, в котором соотношение синдио- и гетероформ составляет 72.1:26.2. Более того, даже невысокие доли (мет)акрилатных солей в составе их сополимеров позволяют эффективно управлять микроструктурой образующихся полимеров. Так, в тройных сополимерах ММА–МАК–метакрилат натрия [41] уже при содержании 0.10–0.50 мол.% соли повышается количество чередующихся диад (табл. 3.3) и продукты обладают большей степенью стереохимической упорядоченности. На это указывают появление изотактических конфигураций и более высокая концентрация синдиотактических триад, доля которых возрастает с увеличением концентрации солевых групп.

Следует отметить, что содержание синдиотактических звеньев в растущей полимерной цепи может определяться природой противоиона, его сорбционной способностью, полярностью среды

и т.д. Например, при радикальной полимеризации трибутоксисилометакрилата (ТБОМ) в массе, структура формирующегося полимера аналогична структуре макрокомплекса, образующегося при взаимодействии $[(\text{BuO})_3\text{Sn}]_2\text{O}$ и атактической ПМАК [42] (табл. 3.4).

Вероятно, это связано с условиями полимеризации (в массе, по-видимому, эффект ионных пар проявляется в меньшей степени, чем при полимеризации в полярных растворителях). Подтверждением этого могут служить результаты, полученные при полимеризации акрилатов кобальта и никеля в этаноле при 60 °С, и радиационной низкотемпературной полимеризации при расстекловывании застеклованных матриц [11, 36]. После гидролиза из образовавшихся металлополимеров выделяли до 60–65 % синдиотактической ПАК (фракция, растворимая в смеси диоксан–вода (8:2 об.)). Следует отметить, что при полимеризации (мет)акрилатов металлов, многие из которых можно рассматривать как бифункциональные мономеры, микроструктура формирующихся металлополимеров, наряду с такими классическими факторами, как структура активного центра, температура и природа растворителя, определяется еще и стерическими факторами со стороны образующейся пространственно-сетчатой структуры металлополимера. Действительно, низкотемпературная радикальная полимеризация акрилатов **Zn**, **Va** и **Pb** приводит к возрастанию доли регулярной фракции, о чем свидетельствуют данные по фракционированию ПАК, выделенной из соответствующих металлополимеров (табл. 3.5) [4].

Согласно известной схеме [43], процесс полимеризации бифункциональных мономеров может быть условно разбит на две стадии. На первой образуется гребнеобразный полимер линейного строения. Именно на этой стадии и происходит, вероятно, формирование стереорегулярной фракции. На следующей стадии происходит формирование собственно пространственно сетчатой структуры, когда в реакции роста участвуют преимущественно связи $\text{C}=\text{C}$ в боковых цепях макрорадикала. Рост цепей на этом этапе происходит в условиях сильных стерических затруднений и нарастающего уровня внутренних напряжений, что приводит к атактической структуре цепи (схема 3.2).

Так, по данным низкочастотных ИК-спектров полиакрилатов металлов [4] в области, где проявляются колебания $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ вместо двух узких полос, характерных для металломономера (300 и 400 cm^{-1}), в спектре полимера присутствует одна широкая полоса с максимумом при 340 cm^{-1} , что является следствием искажения геометрии мостиковых групп под действием внутренних

Таблица 3.3.

Микроструктура сополимеров ММА с МАК и метакрилатом натрия [41]

Концентрация метакрилата натрия, мол.%	Количество диад ММА–МАК, %	Концентрация триад*, %		
		<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
0	37	0	45	55
0.10	50	4	36	60
0.25	52	9	28	63
0.50	54	11	24	65

**i* — изотактическая, *h* — гетеротактическая, *s* — синдиотактическая конфигурации

Таблица 3.4.

Стереорегулярный состав оловоорганических полимеров [42]

Макрокомплекс	Тактичность, %		
	<i>изо-</i>	<i>синдио-</i>	<i>гетеро-</i>
<i>Изо</i> -ПМАК+[(BuO) ₃ Sn] ₂ O	100	0	0
<i>Синдио</i> -ПМАК+[(BuO) ₃ Sn] ₂ O	0	78	22
Атактическая ПМАК+[(BuO) ₃ Sn] ₂ O	15	44	41
Атактическая ПМАК*	6.5	56.5	37.0
Продукт полимеризации ТБОМ**	18	50	32

*Полимеризация в толуоле под действием ПБ, **полимеризация в массе при 60°C, инициатор АИБН

Таблица 3.5.

Стереорегулярный состав ПАК, выделенной из полиакрилатов различных металлов

Исходный полимер	Выход фракции, %	
	Растворимой в диоксане (атактической)	Растворимой в смеси диоксан–вода (синдиотактической)
Полиакрилат Zn*	20	80
Полиакрилат Zn**	58	42
Полиакриловая кислота**	59	41
Полиакрилат Ba*	26	74

*Полимеризация при 9°C, ** полимеризация при 70°C

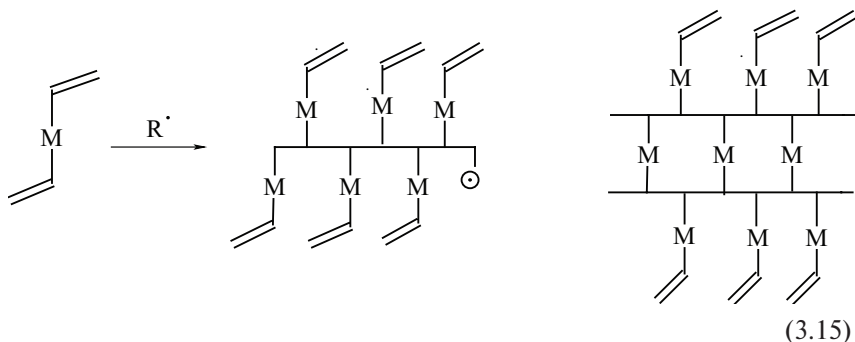
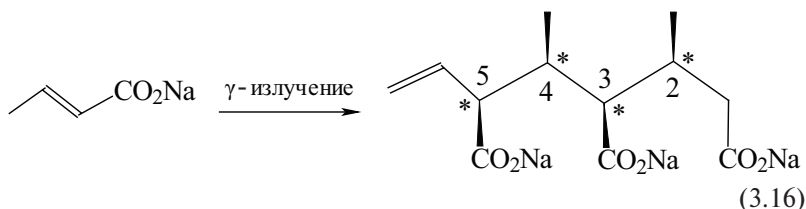


Схема 3.2

напряжений в структуре сетки. Более того, иногда такие процессы можно кинетически выделить, как это было недавно продемонстрировано при исследовании термических превращений акрилата **Co(II) методом диэлектрической спектроскопии *in situ*** [44].

На рис. 3.9 представлена зависимость времени релаксации $\tau_m(T)$ в аррениусовских координатах. Видно, что до области 3 наблюдается характерная для релаксационных процессов картина — смещение в сторону меньших времен релаксации с ростом температуры. Протекание реакции полимеризации в области 1 подтверждается также отклонением экспериментальных значений $\tau_m(T)$ от теоретических. Дальнейшее повышение температуры приводит к сближению экспериментальных и теоретически рассчитанных данных. При более высоких температурах, видимо, происходит уже полимеризация с участием остаточных двойных связей, т. е. образование сетчатого полимера. Роль топохимических факторов имела решающее значение и при формировании изотактических олигомеров в ходе твердофазной полимеризации бис (3-бутеноата) цинка [45]. Необычные стерео- и региоспецифические эффекты обнаружены и для других алкеноатов. γ -Индукцированная стереоспецифическая тримеризация *транс*-2-бутеноата **Na** приводит к формированию одного из восьми возможных диастереоизомеров — тринатрий 2,4-диметил-6-гептен-1,3,5-трикарбоксилата [46]:



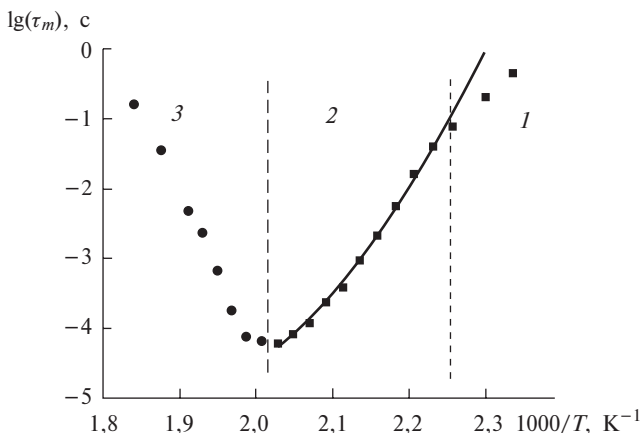
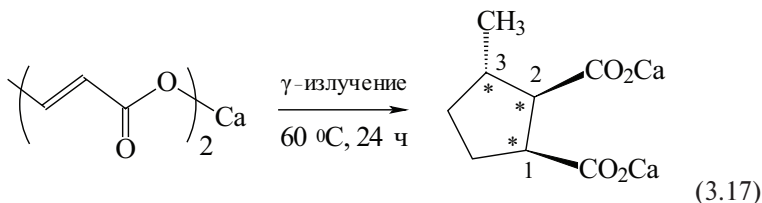


Рис. 3.9. Зависимость времен релаксации τ_m для акрилата **Co(II)** от температуры: 1 — полимеризация, 2 — α -релаксация, 3 — образование поперечных связей

В аналогичных условиях *транс*-2-бутеноат **Ca (II)** подвергается циклодимеризации с образованием одной из диастереоизомерных форм [47]:



В условиях, когда кинетический эффект поляризованной металлокарбоксилатной группы проявляется наиболее отчетливо, удается получить кристаллические полимеры. Так, степень кристалличности полиметакрилата **Fe(III)**, получаемого γ -индуцированной полимеризацией, зависела от дозы облучения, и ее максимальное значение (39%) приходится на интервал от 10 до 25 кГр, хотя явно выраженной тенденции в повышении или уменьшении этого значения с увеличением дозы не прослеживается [9].

При фотополимеризации жидкокристаллических карбоксилатов металлов, содержащих в своем составе концевые акрилатные группы [16] (см. ниже) образуются анизотропные полимеры. Гексагональная столбчатая структура формирующегося металлополимера подтверждена данными рентгеновской дифрактометрии, т.

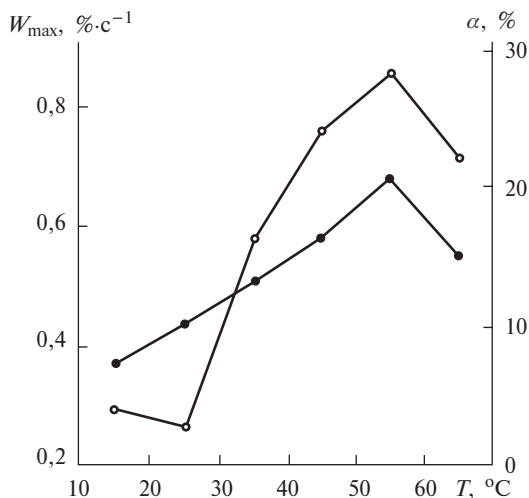


Рис. 3.10. Зависимость максимальной скорости фотополимеризации жидкокристаллического мономера $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2)$ (1) и конверсии (2) от температуры

е. мезоморфная структура мономера не претерпевает существенных изменений в ходе полимеризации, хотя в случае полимера наблюдается сжатие гексагональной упаковки — межстолбчатое расстояние составляет 33,7 Å, в то как для мономера оно равно 39,2 Å. Интересно отметить, что максимальная скорость реакции и конверсия увеличиваются с температурой в области существования складчатой мезофазы мономера (45–55 $^{\circ}\text{C}$) и, соответственно, уменьшаются для изотропной фазы при 65 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.10). Наблюдаемые кинетические эффекты, вероятно, связаны с упорядоченной структурой и самоорганизацией полимеризующегося металлокарбоксилата в мезофазе, с одной стороны, и соответствующей потерей ориентировки мономера в изотропной фазе, с другой.

Аналогичные закономерности наблюдали и в случае алкилакрилатных мономеров [48–50].

3.3. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Как уже отмечалось, полимеризация мономеров рассматриваемого типа в растворах может сопровождаться диссоциацией солей, особенно s -элементов, другим недостатком является

ограничение круга растворителей, в которых можно получить достаточно концентрированные растворы мономеров для полимеризационных целей. Вместе с тем большинство карбоксилатов металлов при комнатной температуре — твердые вещества (кристаллические либо аморфные), и для них могут быть использованы методы твердофазной полимеризации. Карбоксилаты металлов чаще всего являются удобными объектами твердофазной полимеризации и в структурно-химическом аспекте, так как ориентация их молекул оптимальна для образования химических связей между ними. Рост цепей протекает в плоскости своеобразных «заготовок»-стопок: параллельных друг другу плотно упакованных молекул мономера. Такой процесс не происходит ни в жидком, ни в стеклообразном состоянии. Следовательно, для твердофазной полимеризации рассматриваемых мономеров не требуется значительного изменения положения молекул карбоксилата по сравнению с их положением в кристалле. Независимо от способа инициирования твердофазной полимеризации в основу ее кинетической схемы положены [51] следующие предпосылки: пространственное перемещение растущих макрорадикалов и их столкновение с молекулами мономера происходят лишь в результате актов роста цепи (из-за почти полного отсутствия поступательной диффузии реагирующих частиц); неоднородности кристаллической решетки (дислокации, трещины, вакансии и т.д.) являются местами обрыва растущих цепей; анизотропия реакционной способности макромолекул, растущих в кристаллической решетке, определяет их преимущественный рост вдоль одной из кристаллографических осей. Нельзя исключать также в некоторых случаях фазовых переходов первого рода, наблюдаемых, например, при фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитратов металлов [52]. Поскольку характер теплового движения в расплаве вблизи $T_{пл}$ остается практически таким же, что и в твердом теле (малые колебания частиц около положения равновесия), можно ожидать, что в расположении мономерных частиц почти сохраняется ближний порядок, а возможно, и некоторая степень дальнего.

Процесс возбуждения свободнорадикальной (реже — ионной) полимеризации непердельных карбоксилатов металлов в твердом состоянии может осуществляться с использованием различных типов инициирования, наиболее часто — термического, фотохимического, радиационного, реже — механохимического.

3.3.1. Термическая полимеризация непредельных карбоксилатов s-металлов I и II групп

Примеры термического генерирования свободных радикалов при твердофазной полимеризации карбоксилатов металлов немногочисленны и относятся в основном к акрилатам непереходных металлов. Свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, возникают в результате диссоциации связей С–С или С–Н или раскрытия двойной связи (бирадикалы). Так как для сближения реакционных центров необходимо, чтобы амплитуды тепловых колебаний были достаточно большими, то скорость твердофазной полимеризации возрастает с повышением температуры. Так, термическая полимеризация акрилата натрия происходит при 145–175 °С в вакууме [53]. Энергия активации инициирования (определенная по данным ЭПР) 121 кДж/моль. Процесс протекает с индукционным периодом, который уменьшается с повышением температуры (рис. 3.11) (E_a инициирования составляет 115.5 кДж/моль, что согласуется с E_a , определенной из данных ЭПР), стадия продолжения цепи протекает с $E_a = 68.9$ кДж/моль.

Одним из первых карбоксилатов металлов, для которого была изучена полимеризация в твердой фазе, является Ва(ОСОС(СН₃)=СН₂)₂·Н₂О [54]. Дегидратации этого мономера (65–140 °С) сопровождается генерированием различных частиц радикальной природы [55], которые могут инициировать полимеризацию. Разложение, начинающееся при 210 °С, становится

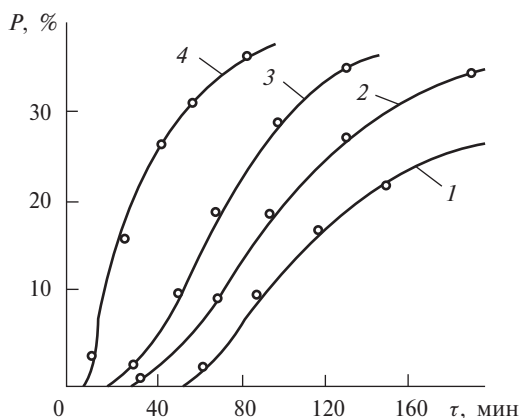


Рис. 3.11. Зависимость выхода полиакрилата натрия от времени при температуре полимеризации 145 (1), 157 (2), 166 (3) и 175 °С (4)

значительным при 400 °С. В этом температурном интервале метакрилаты Ва и Са (при 300–350 °С) образуют ди-, три- и тетрамеры [56]. Механизм образования последних выяснен достаточно четко, прослежена [55] связь структурных аспектов и способности к полимеризации таких мономеров.

3.3.2. Термическая полимеризация неперелых карбоксилатов *d*-металлов

Разложению (мет)акрилатов и малеинатов *d*-элементов предшествует их термическая полимеризация [57–66]. Превращение исследованных мономеров как в условиях термического анализа, так и самогенерируемой атмосферы показало, что в температурной области 200–300 °С наряду с незначительной потерей массы образцом (<< 10 мас. %) наблюдается небольшое газовыделение. В случае акрилатов и малеинатов металлов основной вклад вносят CO₂, а также пары соответственно CH₂=CHCOOH и HOOCCH=CHCOOH, конденсирующиеся на стенках реактора при комнатной температуре. Это подтверждается данными ИК- и масс-спектрологии. Характерные температурные области полимеризации T_{polym} , согласно данным ТА, составляют ~270 °С (акрилат Co(II)), ~290 °С (акрилат Ni(II)), ~237 °С (акрилат Cu(II)), ~310 °С (оксоакрилат Fe(III)), 215–245 °С (малеинат Co(II)), ~245 °С (малеинат Fe(III)). В ходе полимеризации происходят изменения в ИК-спектрах поглощения дегидратированного мономера, связанные с падением интенсивности полосы поглощения валентных мод связи C=C и сближением частот поглощения валентных мод связи C=O, приводящее к появлению одной уширенной полосы поглощения в области 1540–1560 см⁻¹. Характерно, что при полимеризации как в растворе, так и в твердой фазе проявляются одинаковые закономерности: наблюдается высокая реакционная способность акрилата Zn(II), а также Co(II) и Ni(II) и низкая — акрилата Cu(II).

3.3.3. Твердофазная УФ- и радиационно-иницирированная полимеризация

Фотохимическое инициирование полимеризации карбоксилатов металлов в твердой фазе удается реализовать сравнительно редко. Один из немногих примеров — эффективная фотополимеризация акрилата калия [67] (УФ-излучение с длиной волны 250–300 нм): выход полимера достигает 40% при 73 °С, однако его молекулярная масса с повышением конверсии уменьшается (от 4.7·10⁵ до 2.2·10⁵). Фотоиницирированная полимеризация акрилата кальция

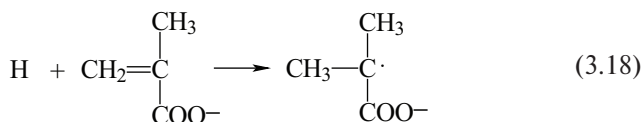
[68] протекает с постоянной скоростью вплоть до глубоких степеней превращения.

Универсальным методом инициирования твердофазной полимеризации непредельных карбоксилатов металлов является радиационный. В отличие от УФ-инициирования, благодаря высокой проникающей способности радиационного излучения, этот метод пригоден и для инициирования толстых слоев мономера. Его сущность сводится к облучению солей при низких температурах (как правило, при температуре жидкого азота либо при -78°C) γ -излучением ^{60}Co , ускоренными электронами, рентгеновскими лучами (реже — низкотемпературной плазмой ВЧ-разряда). Поскольку в этих условиях цепи не растут, то в твердой фазе мономера происходит накопление радикалов (либо активных центров другой природы) для последующей постполимеризации при комнатной (или более высокой) температуре.

Уже в сравнительно ранних исследованиях [69] сообщается о легкопротекающей полимеризации акриловых солей K и Rb в вакууме при комнатной температуре (облучение при -78°C), тогда как соли Li и Na для этого необходимо нагреть до 150°C . Наиболее быстро полимеризующийся МСМ — акрилат калия: при 0°C он полимеризуется быстрее ($E_a = 70$ кДж/моль), чем натриевая соль при 120°C . Длина цепей акрилата калия на порядок выше, чем при полимеризации солей Na или Li . Интересно, что для солей метакриловой кислоты наблюдались обратные закономерности: метакрилат натрия более активен, чем метакрилат калия, а литиевая соль неактивна вообще. Эти различия связывают с геометрией кристаллических решеток соответствующих солей, которая, в свою очередь, определяется природой иона металла.

Выше уже акцентировалось внимание на корреляции подвижности акрилат-ионов со скоростью их радиационной постполимеризации [70]. Минимальное значение константы скорости гибели радикалов в облученном акрилате калия $(2.92 \pm 0.89) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и акрилате рубидия $(2.28 \pm 0.14) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ наблюдается при температурах, близких к фазовым переходам (при 61 и 47°C соответственно). В сопоставимых условиях начальная скорость полимеризации акрилатов Ca(II) , K(I) и Ba(II) составляет **18.1; 56.8 и 75.1%/ч.** Своеобразно протекает полимеризация $\text{Ca}(\text{OCON}=\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: выход полимера зависит от степени гидратации соли [71] (дегидрат обезвоживали нагреванием до 60°C в вакууме, условия твердофазной полимеризации: $I = 0.97$ Дж/(кг·с), $D = 8.6$ кДж/кг, -78°C , постполимеризация при 25°C в течение 9 сут.). Использование полугидратной формы обеспечивало наибольший выход полимера (в слу-

чае метакрилата бария максимальная скорость полимеризации — при содержании 0.25 моль воды на 1 моль соли [72]). Полагают, что структура такой соли рыхлая и содержит много дислокаций, облегчающих протекание твердофазной полимеризации. Атомы Н, образующиеся из кристаллизационной воды при радиолитизе гидратов солей, вносят существенный вклад в формирование свободных радикалов, иницирующих твердофазную полимеризацию. Спектр ЭПР γ -облученного дигидрата метакрилата бария приписывают радикалам, образующимся по схеме [73, 74]



Таких иницирующих радикалов образуется до 90%, остальные 10%—растущие радикалы типа $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$. Опыты с D_2O подтвердили, что до 75% иницирующих радикалов моногидрата образуется присоединением к двойной связи атомов водорода из кристаллизационной воды. Обший выход радикалов линейно увеличивается с дозой облучения, а скорость полимеризации пропорциональна $\sim [\text{I}]^{1/2}$, $E_a=132$ кДж/моль [75]. Важно, что из кристаллической безводной соли образуется менее 2% полимера даже в случае высоких доз облучения и продолжительного нагрева (рис. 3.12, 3.13).

Кроме того, растущие радикалы при полимеризации дигидрата имеют другую конформацию, чем в случае моногидрата. По дан-

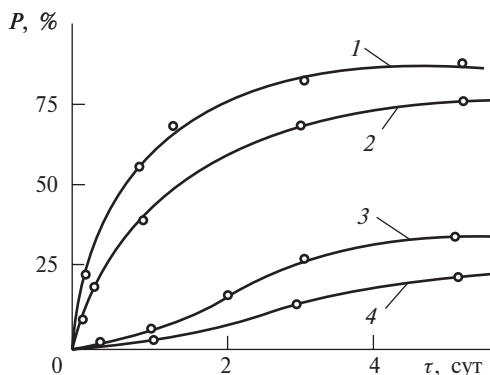
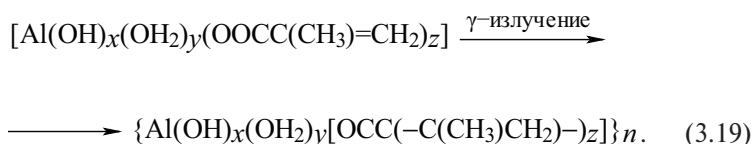


Рис. 3.12. Зависимость выхода полимера $\text{Ba}(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени при -78°C ; дозы облучения, кДж/кг: 40 (1), 20 (2), 10 (3) и 5 (4)

ным рентгеноструктурного анализа [10] в ходе полимеризации кристаллическая структура $\text{Ba}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ существенно нарушается. Наблюдающийся индукционный период полимеризации связан с физическим захватом короткоцепных растущих радикалов, его продолжительность значительно уменьшается при повышении температуры либо при увеличении мощности дозы. В то же время по спектроскопическим данным [76] оксиполиядерная структура исходного $\text{Al}(\text{III})$ -оксометакрилата не претерпевает существенных изменений в ходе ^{60}Co - γ -индуцированной полимеризации при комнатной температуре и различных дозах (10–50 кГр):



В противоположность вышерассмотренным закономерностям безводный $\text{Zn}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ проявляет [53] ярко выраженную способность к радиационной термической полимеризации (кристаллы измельчали и облучали при -78°C) при 89.5°C , ее замедление происходит намного ниже $T_{\text{пл}}$ мономера.

Из немногочисленных сведений по γ -инициированной твердофазной полимеризации акрилатов d -элементов отметим высокую склонность к полимеризации метакрилата железа(III) [77, 78] ($I = 0,83 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{с})$, $D = 45 \text{ кДж}/(\text{кг})$), а также сополимеризацию метакрилата меди(II) с гидроксиэтилметакрилатом [79].

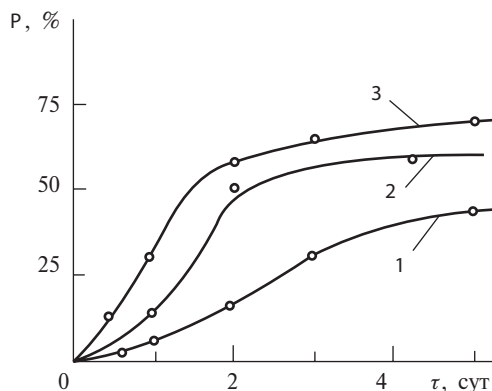


Рис. 3.13. Влияние избытка воды на выход полимера при 50°C : 1 — моногидрат бария; 2 — влажный моногидрат; 3 — моногидрат + 5% H_2O

3.3.4. Реакционная способность непердельных карбоксилатов металлов в твердой фазе

Как отмечалось выше, еще в самих ранних работах [10, 55, 69, 73] установлено, что реакционная способность различных солей, содержащих один и тот же мономерный анион, контролируется геометрией кристаллической решетки. Так, параметры элементарной орторомбической решетки акрилата калия с $a = 20.5$, $b = 4.15$ и $c = 5.73$ Å предполагают бесконечную цепь реакционных центров на расстояниях ≤ 4.15 Å, что находится в соответствии с основным топахимическим постулатом, согласно которому реакционные группы, способные подвергаться твердофазной димеризации или полимеризации, должны располагаться друг от друга на расстояниях ≤ 4.2 Å [80–81]. Взаимосвязь кристаллическая структура — реакционная способность в твердофазном состоянии прослежена для широкого ряда карбоксилатов металлов, включая пропиоаты, *транс*-2- и 3-бутеноаты, *транс*-2-пентеноаты металлов. Присутствие металла во многом играет определяющую роль в активности α,β -ненасыщенных карбоновых кислот в твердофазных реакциях полимеризации с учетом таких факторов, как относительные расстояния между активными центрами, энергия кристаллической решетки, сечение захвата поглощения и т.д. Так, под действием ионизирующего облучения из кристаллических пропиоатов металлов (Na, K, Rb, Mg, Zn, Cd, Sr, Ba, La, Sc) [83] получены темноокрашенные полимерные продукты с выходом 23–97%. В то же время, в аналогичных условиях безметалльные органические ацетилены обнаруживают низкую реакционную способность к твердофазным превращениям, несмотря на благоприятную пространственную ориентацию ацетиленовых центров [84–86]. Особенно высокую чувствительность к γ -излучению обнаруживают соли тяжелых металлов. Наличие в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{OOC}\equiv\text{CH})$ цепи укороченных контактов ацетиленовых групп (3.454 Å) способствует его эффективной полимеризации под действием ^{60}Co - γ -лучей, что проявляется в соответствующей потере интенсивности валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{C}-$ при 2080 см^{-1} , а выход продукта линейно повышается с увеличением дозы облучения в интервале 70–210 кГр [87]. Аналогичные закономерности наблюдали в ходе твердофазной полимеризации трис(пропиоата) скандия(III) [88]. Цепь бесконечных контактов $-\text{C}\equiv\text{C}- \dots -\text{C}\equiv\text{C}-$ (C (2)–C(3), 3.79 Å и C(2)–C(3), 4.02 Å) находятся в ортогональных позициях, т. е. в данном случае критерий параллелизма укороченных контактов активных центров не является необхо-

димым условием для реализации топохимической реакции, как это было постулировано для алкеновых производных [82]. Это структурное отличие характерно и для других пропиоатов [89]. Помимо указанных факторов, существенное влияние на реакционное поведение карбоксилатов рассматриваемого типа оказывает природа сопутствующих лигандов, что можно продемонстрировать на примере двух комплексов $\text{La}_2(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2(2,2\text{-bipy})$ [90], имеющих близкую молекулярную структуру (см. гл. 2.), но различающихся пространственной упаковкой. Это выражается в присутствии бесконечной цепи ацетиленовых контактов с расстоянием 3.95 Å для первого соединения и контактов $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$, состоящих лишь из пяти последовательностей $\text{--C}\equiv\text{C--} \dots \text{--C}\equiv\text{C--}$, для последнего. В соответствии с наблюдаемыми различиями в кристаллической структуре комплексов $\text{La}_2(\text{OOC}\equiv\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при γ -облучении ^{60}Co эффективно полимеризуется с выходом полимерного продукта 59% при дозе облучения 650 кГр, в то время как комплекс с 2,2-bipy-лигандами оказался стабилен к ионизирующему излучению и в этих условиях не полимеризовался.

Отличительной особенностью многих алкеноатов металлов является двуслойный мотив их структурной организации. В первую очередь это характерно для тех мономеров, которые содержат атомы металлов с малыми радиусами. Двуслойное расположение органических групп благоприятствует возникновению параллельных ненасыщенных групп с короткими расстояниями между реакционными центрами. В структуре литиевой соли *транс*, *транс*-2,4-гексадиеновой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH--CH=CH--CH}_2\text{COOLi}$ [7] можно выделить неорганический и органический домены (рис. 3.14).

Неорганическая часть структуры состоит из бесконечной двумерной цепи Li–O-тетраэдров, соединенных вершинами и ребрами. Сорбатные группы формируют органические слои в плоскостях близко к параллельным и построенных зигзагообразным способом. Эти плоскости не полностью планарны, торсионный угол между карбоксилатной и первой винильной группой составляет примерно 10°. Наименьшие расстояния, найденные в структуре между потенциальными реакционными центрами, т. е. ненасыщенными атомами углерода, — 3.66 и 3.80 Å, они принадлежат к β - δ - и α - γ -контактам или 4.12 Å (α - δ -контакты). Термическое инициирование сорбата Li в интервале температур 220–285°C (24 ч, вакуум) приводит к аморфному полимеру со 100%-м выходом. В случае рентгеноиндуцированной реакции (Cr-излучение,

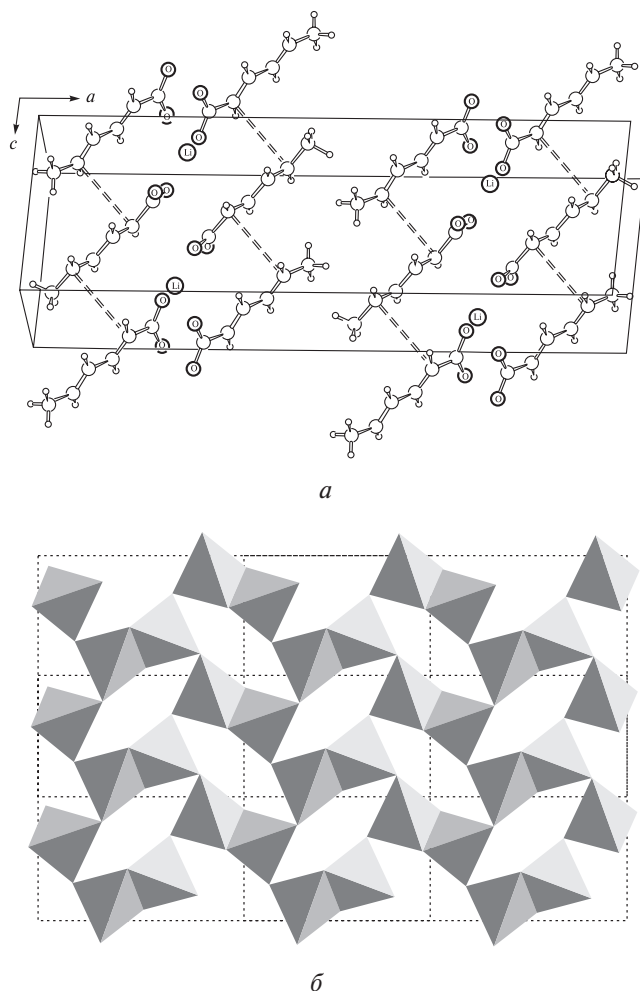
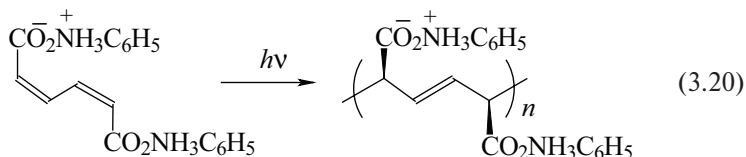


Рис. 3.14. Двуслойный мотив кристаллической структуры сорбата Li (а) и неорганические слои молекулы из Li–О-тетраэдров (б)

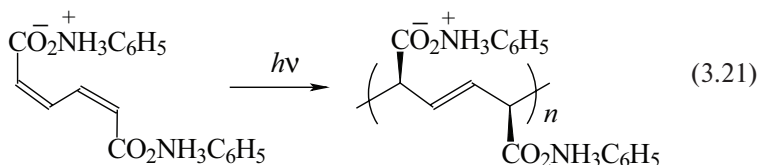
40 кВ) полностью запolyмеризованный продукт также аморфен, но при этом рефлексы (111) на рентгенограмме остаются достаточно острыми, т. е. разрушение кристаллической структуры в ходе полимеризации не является изотропным. По всей видимости, полимеризация происходит преимущественно в направлении α – δ , поскольку эти контакты локализованы в слое (111). В качестве

еще одного примера, иллюстрирующего, что в ходе твердофазной реакции кристаллическая структура исходного мономера может сохраняться, служит топохимическая полимеризация бензиламмониймуконата [91, 92]:



Слоистая структура полученного полимерного кристалла воспроизводит структуру бензиламмонийного мономерного кристалла, состоящую из альтернантно сложенных слоев диенового карбоксилатного аниона и бензиламмонийного катиона и поддерживаемую двумерной сетью водородных и СН- π -связей, о чем свидетельствует характеристическая дифракция полимерного продукта при $2\theta = 5.2^\circ$ ($d = 17.0 \text{ \AA}$).

Благодаря параллельной ориентации ненасыщенных групп способность к твердофазной полимеризации обнаруживают также соли и менее реакционноспособных β, γ -ненасыщенных карбоновых кислот, например бис(3-бутеноатов) Zn(II) [45] и Ca(II) [8]. Интересно отметить, что в случае Zn(II) -соли в кристаллической структуре одни бутеноатные группы располагаются почти параллельно с межплоскостным углом 9.1° и расстоянием между ненасыщенными центрами C(3)–C(4) ($x, -2 - y, z - \frac{1}{2}$) 4.21 \AA , а другие разделены на расстояние 4.42 \AA (C(7)–C(8) ($x, -2 - y, z - \frac{1}{2}$) с межплоскостным углом в 119.0° . Последние оказываются неактивны при действии ионизирующего облучения, и максимальный выход полимерного продукта не превышает 50%. Напротив, Ca(3-бутеноат)_2 , в структуре которого имеются сеть параллельных контактов $-\text{C}=\text{C} \cdots \text{C}=\text{C}-$ на расстояниях 3.73 и 3.90 \AA при γ -облучении ^{60}Co дозой 305 кГр образует поли(3-бутеноат) с $\overline{M}_w = 400000$ и выходом 97%. Широкий диапазон реакционной способности в твердофазных превращениях проявляют *транс*-2-пентеноаты металлов: от неспособных к полимеризации под действием γ -облучения ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$), до формирования димеров ($\text{M}=\text{K}$) и смеси олигомеров ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [93]. При проведении облучения на воздухе *транс*-2-пентеноаты металлов претерпевают твердофазную реакцию окисления с формированием ацетилакрилата металла:



По-видимому, нет принципиальных ограничений для твердофазной топохимической реакции и для итаконата Cd(II) , в структуре которого обнаружены контакты между $\text{C}=\text{C}$ -связями на расстояниях менее 4.2 \AA [94].

3.4. БИНАРНАЯ И ТРОЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сополимеризация с традиционными мономерами широко используется для получения металлополимеров на основе карбоксилатов металлов. Этот метод позволяет вовлекать в полимеризационные процессы и те карбоксилаты, которые не способны к гомополимеризации, но сравнительно легко сополимеризуются с другими мономерами. Немаловажен и другой аспект: так как состав образующегося сополимера зависит от многих причин, то сополимеризация предоставляет дополнительные возможности для изучения факторов, влияющих на реакционную способность кратной связи в молекуле карбоксилата металла. Как и при классической сополимеризации, состав образующихся металлосополимеров зависит от состава исходной мономерной смеси и соотношения активностей мономеров и их радикалов, что соответствует уравнению Майо–Льюиса [95]:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}, \quad (3.22)$$

в котором $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константа сополимеризации, характеризующая относительную активность мономера при присоединении к «своему» и «чужому» радикалам, относится к карбоксилату металла, $[m_2]$ и $[M_2]$ его содержание в сополимере и в мономерной смеси, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $[m_1]$ и $[M_1]$ соответствуют «безметалльному» аналогу.

Как известно, способность к сополимеризации увеличивается с повышением разности резонансной стабилизации присоединяющегося мономера и образовавшегося радикала. В схеме $Q-e$ параметр Q характеризует резонансную стабилизацию мономера в ходе сополимеризации, e — фактор, отражающий меру полярного

эффекта заместителя при кратной связи. Эти параметры связаны с константами относительной реакционной способности эмпирическими соотношениями:

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \quad (3.23)$$

Константы сополимеризации вычисляют методом Майо–Льюиса [95] с использованием различных способов линеаризации (Файнмана–Росса [96], Келена–Тьюдоша [97] и др.). Наибольшее распространение находит линейная форма сополимеризации Файнмана–Росса:

$$-F(1 - f) = r_2 - r_1 F^2 f, \quad (3.24)$$

в котором $F = [M_1]/[M_2]$ и $f = [m_1]/[m_2]$, графическое решение его позволяет сравнительно просто определять r_1 и r_2 .

3.4.1. Основные закономерности сополимеризации s-элементов I и II группы

В большинстве исследований отмечается существенное влияние природы реакционной среды, в основном ионной силы и полярности растворителя, на кинетические и сополимеризационные параметры, а также на свойства сополимеров — состав и молекулярную массу. Основная роль при этом отводится изменениям характера взаимодействий в системах макрорадикал — противоион — анион мономера при варьировании состава среды. В частности, на примере сополимеризации акриловых солей с акриламидом показано [98], что при $pH = 7.1-7.2$, когда соли присутствуют в диссоциированной форме, скорость сополимеризации снижается в ряду катионов, отражающем уменьшение степени связывания катиона полиакриламидным звеном макрорадикала. Степень связывания катионов с акрилатными группами зависит от объема катиона и уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$. Электростатическим отталкиванием функциональных групп соли и радикала ММА объяснены кинетические закономерности [99] сополимеризации ММА и метакрилатов щелочных металлов в метаноле. Константы относительной реакционной способности мономеров (табл. 3.6) свидетельствуют о том, что радикал с концевым звеном метакрилата металла предпочтительнее присоединяет мономер ММА, чем собственный. Эта способность, выраженная через $1/r_2$, уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла (рис. 3.15). В предположении, что при этом k_{22} увеличивается, а k_{21} остается

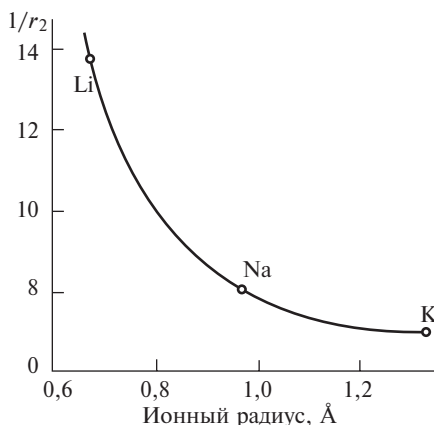


Рис. 3.15. Изменение $1/r_2$ с радиусом катиона при сополимеризации MMA с метакрилатами Li, Na и K соответственно

практически без изменения, можно отметить корреляцию с изменением скорости гомополимеризации данных солей в том же порядке.

Подобное поведение характерно и для других солей данного типа, и, как правило, образующиеся сополимеры обогащены M_1 ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$) во всей области состава мономерных смесей (см. табл. 3.6). И лишь только в случае литиевых солей, например, в системах **Li-метакрилат-MMA** [99] и **Li-акрилат-стирол** [100] можно отметить выраженную тенденцию к регулярному чередованию мономерных звеньев. В то же время произведение констант сополимеризации $r_1 r_2 = 0.94$ для пары **стирол-Li-метакрилат** близко к единице, указывая на почти идеальную сополимеризацию. Различия в реакционной способности акрилатных и метакрилатных лигандов проявляются в параметрах Q и e . Так, величина Q составляет 0.64 и 0.07 для **Li-метакрилатного** и **Li-акрилатного мономеров**, соответственно, что согласуется с общей тенденцией более высоких значений Q для 1,1-дизамещенных этиленов по сравнению с монозамещенными. Замена атома водорода на CH_3 -группу в метакрилате вызывает изменение полярности двойной связи не только по величине, но и по знаку ($e_{Li-акрилат} = +0.02$, $e_{Li-метакрилат} = -0.54$). Отрицательное значение e свидетельствует о повышении электронной плотности винильной группы благодаря электронодонорному

Таблица 3.6.
Параметры сополимеризации солей щелочных и щелочноземельных металлов

Сомономеры		Условия сополимеризации	r_1	r_2	Q_2	e_2	Литература
M_1	M_2						
Метил-метакрилат	$\text{Li}(\text{ООСС}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$	Метанол, АИБН 0,01%, 60°C	0.59	0.073	0.64	0.3	[99]
Стирол	$\text{Li}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)$	ДМСО, АИБН, 0,5%, 60°C	1.30	0.72	0.62	-0.54	[100]
		Те же	7,29	0.07	0.07	0.02	[100]
Метил-метакрилат	$\text{Na}(\text{ООСС}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$	Метанол, АИБН 0,01%, 60°C	3.97	0.126	1.36	-0.18	[99]
	$\text{K}(\text{ООСС}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$	Те же	5.65	0.173	0.54	0.01	[99]
Стирол	$\text{Mg}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)_2$	ДМСО, АИБН 0,5%, 70°C	5.31 ± 0.07	0.18 ± 0.14	0.16	-0.59	[101]
	$\text{Ca}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)_2$	ДМСО, АИБН 0,5%, 70°C	6.10 ± 0.22	0.12 ± 0.02	0.11	-0.24	[101]
	$\text{Sr}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)_2$	ДМСО, АИБН 0,5%, 70°C	4.12 ± 0.02	0.14 ± 0.05	0.13	-0.06	[101]
	$\text{Ba}(\text{ООССН}=\text{CH}_2)_2$	ДМСО, АИБН 0,5%, 70°C	3.95 ± 0.15	0.11 ± 0.02	0.12	0.11	[101]

характеру метильной группы. Полярные эффекты оказывают заметное влияние на сополимеризацию акрилатов **Mg, Ca, Sr и Ba** со стиролом в ДМСО [101]. Для исследованных мономеров величина e возрастает в ряду: **Mg < Ca < Sr < Ba**. В этом же ряду происходит увеличение чередования звеньев, т. е. последовательно уменьшается величина произведения $r_1 r_2$.

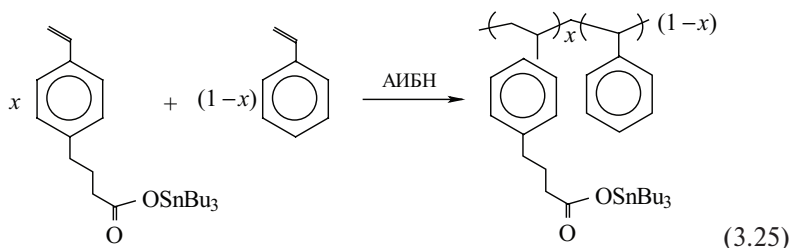
3.4.2. Реакционная способность оловосодержащих карбоксилатов

Основные закономерности сополимеризации триалкилолово(мет)акрилатов и малеатов с виниловыми мономерами сводятся [102–104] к тому, что эти сомомеры распределяются в цепи случайно, альтернирующая тенденция увеличивается с длиной алкильной цепи (мет)акрилатного мономера. Характер изменения параметров сополимеризации при переходе от акрилата к метакрилату (величина $r_1 r_2$ повышается от 0.09 до 1.24) при сополимеризации ААм с (мет)акрилатными производными трибутилолова [102] (табл. 3.7) такой же, как это обсуждалось выше для литиевых солей. Для трибутилоловомалеината имеет место чрезмерное обогащение сополимеров сомономерными звеньями и аномально большие значения соответствующих эффективных констант, особенно в случае акриламида ($r_1 = 122.4$, $r_2 = 0.06$). Это свидетельствует о том, что его сополимеры со стиролом, ММА, бутилакрилатом или ААм состоят из больших блоков сомономера, прерываемых одиночными малеинатными звеньями. Более того, во всех случаях величина r_2 близка к нулю (табл. 3.7), что указывает на неспособность малеинатного мономера к гомополимеризации. Хорошее соответствие обнаружено между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями триад в последовательностях для сополимерной цепи ди(трибутилолово)итаконата и ММА [105] (табл. 3.8), подтверждающее также предпочтительное присоединение метилметакрилатных звеньев к растущему макрорадикалу и, соответственно, формирования из них более длинных последовательностей.

Достаточно высокие выходы полимерных продуктов и скорости реакции обеспечивает удаление оловокарбоксилатного центра от двойной связи в молекулах трибутилолово-4(*n*-стирил)-бутаноата [106] и трибутилолово-4(*n*-стирил)-пропаноата [107] с три- и диметиленовыми мостиками между ароматическим кольцом и оловосодержащей группировкой ($x = 0,2-1$):

Таблица 3.7.
Сополимеризационные параметры Sn-содержащих
непрелетельных карбоксилатов

Сомономеры		r_1	r_2	Q_2	e_2	Лите- ратура
M_1	M_2					
MMA	$(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})$	15.40±0.98	0.01±0.02	0.05	1.40	[102]
Стирол		6.70±0.39	0.05±0.10			[102]
Бутилакрилат		9.39±0.21	0.11±0.08			[102]
Акриламид		122.44±6.04	0.06±0.20			[102]
Акриламид		0.11±0.02	0.82±0.06	0.38	0.74	[102]
Итаконовая кислота	$(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)$	0.011±0.109	1.088±0.044	0.313	0.774	[104]
Диметилитаконат		0.767±0.181	0.932±0.040			[104]
Акриламид		1.460±0.40	0.85±0.10	0.62	0.57	[102]
Итаконовая кислота	$(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$	0.073±0.090	2.272±0.080	0.575	1.300	[104]
Диметилитаконат		0.829±0.101	1.223±0.036			[104]
Стирол	$(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{COOSn}(n\text{-Bu})_3)=\text{CH}_2)$	0.643±0.039	0.139±0.058			[104]
MMA		1.729±0.129	0.316±0.100			[105]



3.4.3. Сополимеризация солей переходных металлов

Поскольку ди(мет)акрилаты и дикарбоксилаты двухвалентных металлов являются мономерами несопряженного дивинилового типа, уравнение сополимеризации в этих системах принимает вид

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{2[M_2]} \frac{r_1[M_1] + 2[M_2]}{[M_1] + 2r_2[M_2]} \quad (3.26)$$

При этом также исходят из допущения, что реакциями внутримолекулярной циклизации или межмолекулярного ионного сшивания, по крайней мере на низких степенях превращения, можно пренебречь:

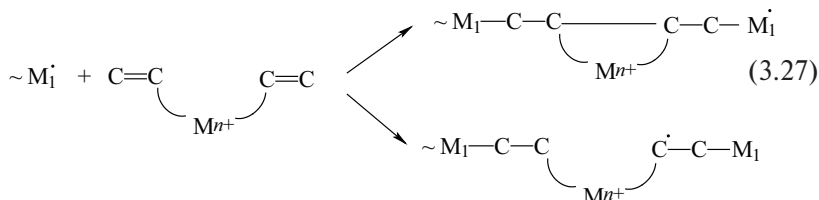


Таблица 3.8.

Теоретические и экспериментальные триадные последовательности для сополимера ди(трибутилолово)итаконата (M_2) и ММА (M_1) [105]

f_1	$f_{111} + f_{112}$		f_{212}	
	Экспериментальные	Теоретические	Экспериментальные	Теоретические
0.50	0.8333	0.8636	0.1667	0.1364
0.55	0.8750	0.8861	0.1250	0.1140
0.65	0.9280	0.9411	0.0720	0.0589
0.75	0.9688	0.9713	0.0312	0.0287
0.90	1.0000	0.9951	0.0000	0.0040

Специальными исследованиями показано [108, 109], что продукты, образующиеся на начальных стадиях сополимеризации, растворимы в органических растворителях, следовательно межмолекулярного сшивания цепей за счет акрилатных групп не происходит. Число непрореагировавших двойных связей увеличивается в ряду акрилатов: **Zn(II) (35%) < Co(II) (39%) < Ni(II) (49%)**.

Несмотря на общую закономерность — относительно более низкую активность анализируемых карбоксилатов по сравнению с традиционными мономерами, как это наблюдали и в реакциях гомополимеризации, сополимеры на их основе могут значительно различаться по микроструктуре полимерных цепей в зависимости от природы сомономера и реакционной среды. Так, при сополимеризации акрилатов переходных металлов со стиролом в метаноле установлено, что $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ (табл. 3.9) [110]. Очевидно, что при таких константах сополимеризации формирующийся сополимер будет обогащен стиролом по сравнению с реакционной смесью независимо от ее состава. Напротив, проведение реакции в ДМФА для этих же пар сомономеров характеризуется тенденцией к альтернированию мономерных звеньев. В сополимере акрилата никеля со стиролом на долю правильно чередующихся структур приходится почти половина (46%) от всего числа акрилатных звеньев [109]. Такое поведение может быть связано с изменением полярности двойной связи и, соответственно, параметров реакционной способности акрилатов в полярных растворителях, что имело место, например, при сополимеризации стирола с акриламидом в ДМСО [111]. В то же время, при сополимеризации акрилата **Си со стиролом** в метаноле и ацетонитриле параметры сополимеризации существенного изменения не претерпевали [110]. Эффективные значения относительных активностей мономеров (табл. 3.9) указывают на статистическую структуру сополимеров **ММА и акрилатов хрома** [112], **меди** [113, 114] и **никеля** [115], полученных полимеризацией в массе. Противоположные полярности двойной связи (параметры e и Q для акрилонитрила составляют 1.2 и 0.6, соответственно) способствуют тому, что в системе акрилат металла-акрилонитрил в соответствии с классической теорией сополимеризации наблюдаются **S-образные кривые состава и четко выраженная тенденция к формированию чередующихся сополимеров** [116–118] (рис. 3.16). Значительная склонность к чередованию имеет место в случае сополимера **малеината Со со стиролом**, величина произведения $r_1 \cdot r_2 < 1$, на долю правильно чередующихся структур приходится более 50% элементарных звеньев [119]. В то же время, в случае пары **кислый малеинат Со — стирол** склонность к чередованию

Таблица 3.9.
Параметры сополимеризации солей переходных металлов

Сомономеры		Условия сополимеризации	r_1	R_2	Q_2	e_2	Литера- тура
M_1	M_2						
1	2	3	4	5	6	7	8
Акрилонитрил	$Zn(OOCCN=CH_2)_2$	Метанол, АИБН 0.5%	1.10 ± 0.02	0.90 ± 0.07	0.84	-0.70	[110]
		ДМФА, АИБН $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C	0.41 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.24	-0.30	[117]
Стирол	$Co(OOCCN=CH_2)_2$	Метанол, АИБН 0.5%	1.74 ± 0.03	0.56 ± 0.09	0.51	-0.64	[110]
Акрилонитрил		ДМФА, АИБН $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.42	-0.75	[116]
Стирол	$Ni(OOCCN=CH_2)_2$	Метанол, АИБН 0.5%	1.83 ± 0.02	0.53 ± 0.06	0.48	-0.63	[110]
Акрилонитрил		ДМФА, АИБН $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C	0.09 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.59	-0.85	[116]
Стирол	$Cu(OOCCN=CH_2)_2$	Метанол, АИБН 2%, 80°C	6.34	0.11	—	—	[110]
		Ацетонитрил, АИБН 2%, 80°C	5.94 ± 0.05	0.12 ± 0.08	0.11	-0.22	[110]

Таблица 3.9. (Окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Акрилонитрил	$\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_2$	ДМФА, АИБН $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C	0.21 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.26	-0.82	[116]
ММА		В массе, $2.688 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ, 60°C	1.05	0.8	—	—	[113]
ММА	$\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_3$	В массе, $2.688 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ, 60°C	1.08	0.95	—	—	[112]
Акрилонитрил		ДМФА, As_2S_3 -стирол, 85°C	0.18	0.03	—	—	[118]
Стирол	$\text{Co}(\text{HOOCCH}=\text{CHCOO})_2$	Этанол, 70°C, 0.01 моль/л АИБН	1.45 ± 0.001	0.34 ± 0.001	0.35	0.04	[119]
	$\text{Co}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})$	Этанол, 70°C, 0.01 моль/л АИБН	0.45 ± 0.004	0.07 ± 0.004	0.50	1.04	[119]

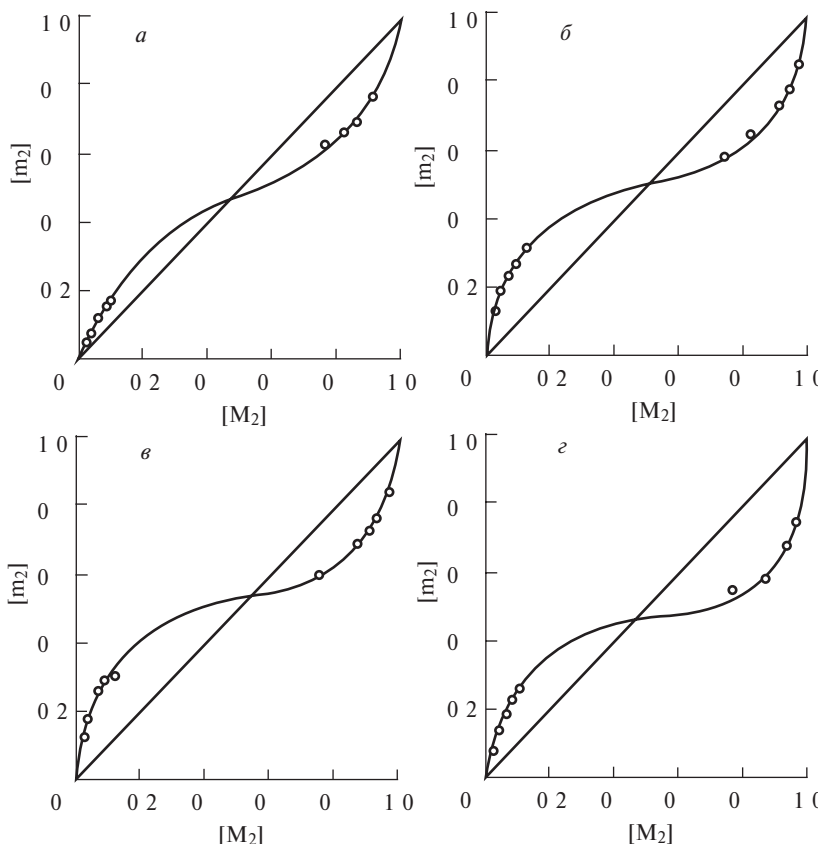


Рис. 3.16. Диаграмма сополимеризации для системы акрилонитрил (M_1) — акрилат металла (M_2): *а* — $Zn(II)$; *б* — $Co(II)$; *в* — $Ni(II)$; *г* — $Cu(II)$

выражена достаточно слабо, с увеличением концентрации стирола в мономерной смеси сополимер содержит длинные цепи звеньев m_1 ($n > 10$), прерывающиеся звеньями малеината.

3.4.4. Сополимеризация гетерометаллических металлосодержащих мономеров

Сополимеризация различных карбоксилатов металлов — удобный способ получения гетерометаллических полимеров, представляющих интерес для многих целей, например в качестве бифункциональных металлокомплексных катализаторов. Важным также является выявление взаимного влияния атомов

металлов, включенных в полимерную цепь. Изучена жидко- и твердофазная радикальная сополимеризация дициклопентадиенилтитандиметакрилата $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{МАК})_2$ и акрилатов никеля(II) и меди(II) [109, 119, 120]. Твердофазную сополимеризацию осуществляли совместным воздействием на смесь мономеров высокого давления и сдвиговых деформаций (ВД + ДС), когда материал образца находится в состоянии пластического течения. Удобство такого метода заключается также в том, что можно осуществлять сополимеризацию мономеров, не имеющих общего растворителя. Это существенно расширяет круг изучаемых объектов, а также концентрационный диапазон образующихся сополимеров. Кроме того, обработка ВД + ДС приводит к значительным конформационным изменениям в образующихся макромолекулах, что также может отразиться на свойствах получаемых продуктов. Состав полученных сополимеров (табл. 3.10 и рис. 3.17) свидетельствуют о том, что чередование M_1 и M_2 носит нерегулярный характер, образуется статистический сополимер. Полимерный радикал проявляет одну и ту же склонность присоединять каждый из мономеров, и относительная скорость вступления мономера в реакцию не зависит от строения концевого звена растущей молекулы. Это подтверждается величиной $r_1 \cdot r_2$, близкой к 1 (табл.3.11) и распределением последовательностей структур макроцепи.

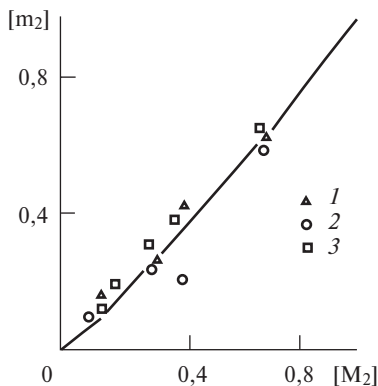


Рис. 3.17. Диаграммы составов сополимеров $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{МАК})_2$, с $\text{Ni}(\text{АК})_2$, полученных радикальной сополимеризацией в ДМФА (1) и твердофазной сополимеризацией под действием ВД + ДС (2), а также с $\text{Cu}(\text{АК})_2$ (ВД + ДС) (3)

Таблица 3.10.
Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации
гетерометаллических мономеров

Исходная смесь, мол. %		Условия полимеризации	Состав сополимеров, мол. %			Содержание, мас. %	
M_1	M_2		m_1	m_2		Ti	Ni(Cu)
1	2	3	4	5		6	7
Акрилат $Ni(II) (M_1) - Cr_2Ti(OCOC(CH_3)=CH_2)_2(M_2)$							
35	65	Жидкофазная, ДМФА, АИБН	39	61		11.38	9.09
61	39		54	46		9.05	13.11
70	30		72	28		5.61	17.50
83	17		84	16		3.51	23.24
90	10		92	8.0		1.83	25.0
35	65	Твердофазная, ВД+ДС, 20 кбар, $\varphi = 400$ град	33	67		10.90	7.50
61	39		62	38		7.0	13.80
70	30		73	27		5.10	16.90
83	17		85	15		3.40	23.70
90	10		91	9.0		1.80	24.50

Таблица 3.10. (Окончание)

1	2	3	4	5	6	7
35	65	Твердофазная, ВД+ДС, 20 кбар, φ = 100 град	37	63	9.59	6.88
61	39		62	38	6.83	13.61
70	30		67	33	6.34	15.63
83	17		82	18	3.01	16.76
90	10		90	10	2.03	22.26
Акрилат Cu(II) (M ₁)–Cr ₂ Ti(OSOC(CH ₃)=CH ₂) ₂ (M ₂)						
36	64	Твердофазная, ВД+ДС, 20 кбар, φ = 400 град	39	61	8.51	7.13
63	37		62	38	6.45	14.06
72	28		73	27	4.55	16.38
84	16		84	16	3.13	21.31
91	9.0		92	8.0	1.74	26.84

Таблица 3.11.

Сополимеризация некоторых акрилатов переходных металлов (M_1) с $(C_5H_5)_2Ti(OCOC(CH_3)=CH_2)_2$ (M_2). ($70^\circ C$, этанол, $C_{\text{АИБН}} = 0.01$ моль/л)

M_1	r_1	r_2	$r_1 r_2$
$Ni(AK)_2$	0.95 ± 0.02	0.65 ± 0.03	0.62
$Cu(AK)_2$	1.09 ± 0.03	0.89 ± 0.04	0.97

Важно отметить, что диаграммы составов $Ti(IV)$ и $Ni(II)$ — сополимеров, полученных в жидкой и твердой фазах, практически совпадают, что может быть истолковано как свидетельство определенной близости механизмов перекрестных реакций. Сопоставляемые системы характеризуются близкими значениями констант относительной активности (рис. 3.18).

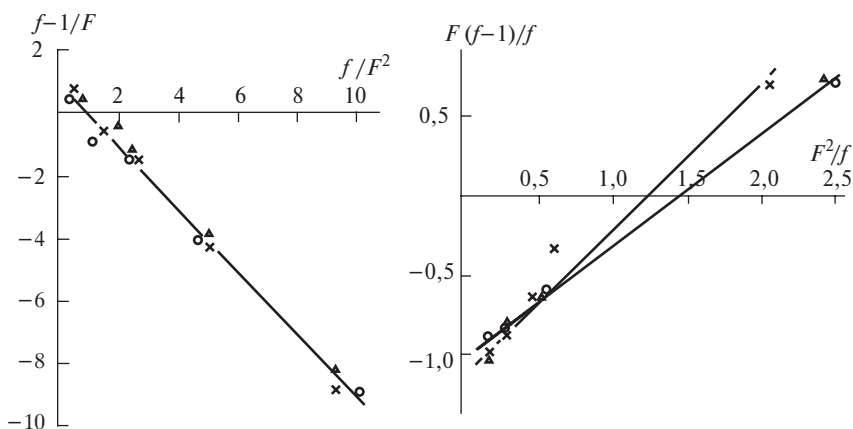


Рис. 3.18. Определение констант относительной реакционной способности МСМ по методу Файнмена—Росса (обозначения те же, что и на рис. 3.17)

3.4.5. Кинетические закономерности

Скорость радикальной сополимеризации стирола или акрилонитрила с акрилатами $Zn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ повышается с увеличением содержания соли металла в мономерной смеси [108–110], что особенно характерно для акрилата цинка (рис. 3.19), когда можно ожидать наибольшую делокализацию электрона вследствие наименьшей электроотрицательности иона цинка в рассматриваемом ряду металлов. Акрилат меди резко ингибирует процесс,

вероятно по такому же механизму, как и при его гомополимеризации. В случае солей дикарбоновых кислот, например для пары кислый малеинат **Со—стирол** **скорость сополимеризации** монотонно убывает с увеличением доли дикарбоксилатного мономера в исходной смеси, в то время как аналогичная зависимость для системы средний малеинат кобальта — стирол имеет экстремальный характер с максимумом при эквимольном соотношении реагирующих веществ (рис. 3.18) [119]. Подобные закономерности нередко связывают с донорно-акцепторными взаимодействиями между сомономерами, как при сополимеризации **Na-соли 2-акриламида-2-пропансульфокислоты с N-винилпирролидоном** в воде и диметилсульфоксиде [121]. С применением метода математического планирования эксперимента получено уравнение, адекватно описывающее зависимость скорости сополимеризации акрилатов **Zn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с акрилонитрилом** [122, 123]:

$$W_p = K ([M_1] + [M_2])^{n_1} [I]^{n_2}, \quad (3.28)$$

$$W_p = A_0 ([M_1] + [M_2])^{n_1} [I]^{n_2} \exp(-E_a/RT), \quad (3.29)$$

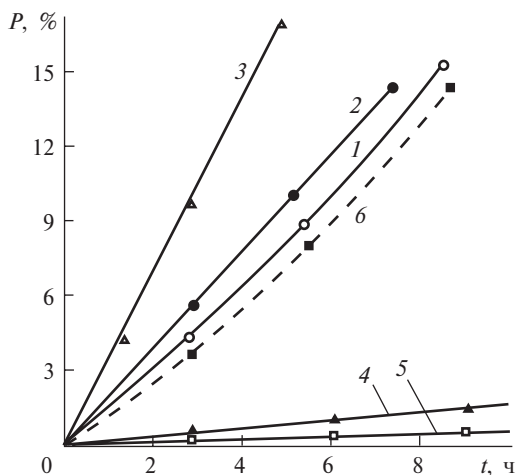


Рис. 3.19. Зависимость выхода продукта сополимеризации стирола с акрилатами металлов от времени. Содержание акрилата цинка в сомономерной смеси 2 (1), 6 (2), 10 мас. % (3); акрилата меди 2 (4) и 6 мас. % (5). Для сравнения приведена кривая гомополимеризации стирола (6)

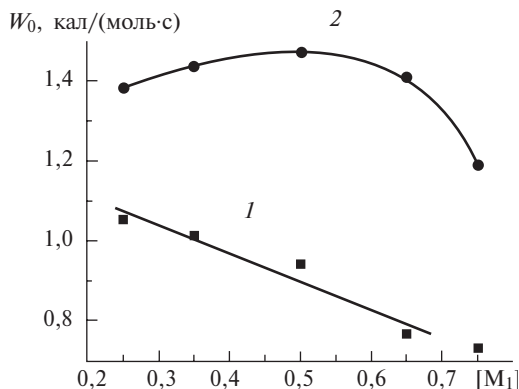


Рис. 3.20. Зависимость начальной скорости сополимеризации от мольной доли дикарбоксилата в исходной смеси для пары: $\text{Co}(\text{HOOCCH}=\text{CHCOO})_2$ –стирол (1); $\text{Co}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})$ –стирол (2)

где $[\text{M}_1]$ и $[\text{M}_2]$ — концентрации исходных мономеров, $[\text{I}]$ — концентрация инициатора, моль/л, n_1 и n_2 — порядки реакции по суммарной концентрации мономеров и инициатору, соответственно, K — суммарная константа скорости реакции, A_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — суммарная энергия активации.

Кинетические параметры сополимеризации для рассматриваемых пар мономеров свидетельствуют о достаточно сложном характере влияния природы металла на элементарные стадии полимеризационного процесса (табл. 3.12). Как и при гомополимеризации, сохраняется общая тенденция в изменении константы скорости реакции в следующем ряду: $\text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$. В то же время, сополимеризация акрилата Cr(III) с акрилонитрилом подчиняется кинетическим закономерностям идеального радикального полимеризационного процесса (см. табл. 3.12) [118].

Интересно отметить, что при большом избытке АН в системе АН–акрилат Zn(II) значения константы скорости $2k_d f$ ($1,6 \pm 0,26$) 10^{-5} с^{-1}) и энергии активации ($126,8 \pm 3,7$ кДж моль $^{-1}$) реакции иницирования близки к соответствующим величинам, характерных для гомополимеризации АН [124].

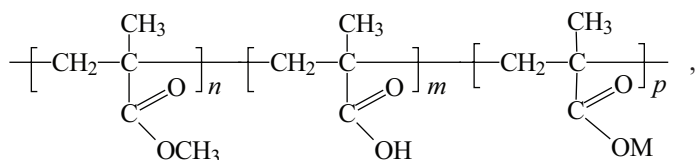
3.4.6. Тройная сополимеризация

Терполимеризация важна с практической точки зрения, поскольку создает еще больше возможностей для изменения свойств конечного продукта. В большинстве случаев два сомономера присутствуют в сополимере в больших количествах, придавая ему основные

Таблица 3.12.
Кинетические параметры сополимеризации акрилатов переходных металлов

Параметр	Акрилонитрил — акрилат металла				
	Zn(II) [122]	Co(II) [123]	Ni(II) [123]	Cu(II) [122]	Cr(III) [118]
A_0 , л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ^{-0.5}	$(4.67 \pm 0.06) \cdot 10^7$	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$(6.8 \pm 1.1) \cdot 10^9$	
n_1	1.67 ± 0.10	1.59 ± 0.10	1.65 ± 0.05	1.12 ± 0.10	1
n_2	0.61 ± 0.07	0.57 ± 0.14	0.55 ± 0.07	0.78 ± 0.07	0.5
E_a , кДж·моль ⁻¹	72.5 ± 4.9	92.6 ± 6.8	86.0 ± 3.6	88.2 ± 5.0	96.2 ± 0.2
k_p^2/k_t , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹					$1.0 \cdot 10^{-5}$
K^{348} , л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ^{-0.5}	$6.16 \cdot 10^{-4}$	$5.55 \cdot 10^{-4}$	$4.15 \cdot 10^{-4}$	3.98 ± 10^{-4}	

требуемые свойства, а третий сомономер вводят в небольших количествах для модификации в каком-либо специфическом направлении. В этом аспекте использование солей непредельных кислот представляет интерес для управления реакционной способностью виниловых мономеров, пространственной конфигурацией и морфологией получаемых продуктов. Так, даже малые добавки (0.5–2.0 мол. %) метакрилатов щелочных и щелочноземельных металлов, вводимые в сополимеризующуюся систему ММА-МАК (90:10) в массе, оказывают заметное влияние на r_1 и r_2 , кинетику их радикальной сополимеризации, определяя таким образом физико-химические особенности формирующихся сополимеров, имеющих структуру [41, 125, 126]



где $n = 88.1\text{--}88.7$ мол. %, $m = 11.12\text{--}11.25$ мол. %, $p = 0.05\text{--}1.94$ мол. %.

Введение метакрилата металла увеличивает выход продуктов сополимеризации, их молекулярную массу. Столь необычные факты были объяснены включением соли в комплексообразование с компонентами сополимеризующейся системы. Это влияет на межмолекулярные взаимодействия, приводя к возникновению особых областей — «заготовок» — с определенной ориентацией молекул мономера. Результатом этого является ускорение реакции (рис. 3.21) и образование более регулярных и длинных макроцепей (т. е. те же явления, которые лежат в основе ускорения полимеризации комплексно-связанных мономеров [127]). Кроме того, в присутствии соли наблюдается уменьшение произведения $r_1 r_2$, что соответствует повышению степени чередования мономерных звеньев, на это же указывает изменение параметра Харворда (табл. 3.13).

Образование терполимеров, например в системах трибутилолово-метакрилат–бутилметакрилат–акрилонитрил [128], ди(трибутилово)итаконат–ТБОИ–метил-(МА) или этилакрилат (ЭА) — акрилонитрил (АН) [129], протекает в соответствии с константами сополимеризации для двойных систем различных пар мономеров. Это же отмечено и для терполимеризации акрилатов цинка [130], хрома [131] и меди [132] со стиролом и акрилонитрилом. Азеотропные составы, например тройные, для систем ТБОИ–МА–АН и ТБОИ–МА–ЭА равны 37:48:15 и 9:80:11 мол. % соответственно [129] и находятся в хорошем соответствии с теоретически расчи-

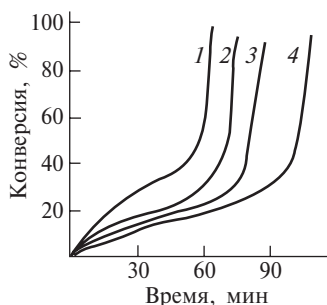


Рис. 3.21. Зависимость конверсии от времени для системы MMA и MAK в присутствии 1% метакрилата металла: 1 — Bi, 2 — Ba, 3 — Na, 4 — в отсутствии соли

тантными (рис. 3.20), что подтверждает следование терполимеризации в таких системах законам идеальной сополимеризации. Кинетические параметры терполимеризации для анализируемых мономеров также хорошо согласуются с классическими представлениями о влиянии концентрации инициатора и мономера на скорость реакции. Так, например, тройная сополимеризация акрилата меди, стирола и акрилонитрила описывается уравнением $W = [I]^{0.5}[Ct][AH](1/[CuAK])$ (где I — илид *n*-ацетилбензилидентрифенилмышьяка), а константы относительной реакционной способности ($r_1(Ct) = 5 \pm 2$) и $r_2(AH + CuAK) = 0.4 \pm 0.02$) указывают на случайное распределение мономерных звеньев в полимерной цепи [132]. Как и во многих примерах, упомянутых ранее, и, вероятно, по аналогичному механизму, повышение концентрации акрилата меди приводит к снижению скорости полимеризации (табл. 3.14).

Таблица 3.13.

Изменение констант сополимеризации MMA и MAK (M_2) при введении в сополимеризующуюся систему метакрилата металла [126]

Система	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Параметр Харвурда
MMA–MAK	0.37 ± 0.06	0.85 ± 0.03	0.315	36.90
MMA–MAK–LiMAK	0.12 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.019	66.45
MMA–MAK–NaMAK	0.19 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.021	53.76
MMA–MAK–KMAK	0.27 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.022	45.05
MMA–MAK–CuMAK	0.36 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.122	41.7
MMA–MAK–CoMAK	0.59 ± 0.01	0	0	30.7

Таблица 3.12.

Влияние концентрации акрилата меди на скорость терполимеризации [132]

[CuAK], моль/л	Конверсия, %	$W_p \cdot 10^5$, моль/л·с
0.062	12.3	—
0.093	10.3	2.1
0.124	7.9	1.7
0.155	6.6	1.3

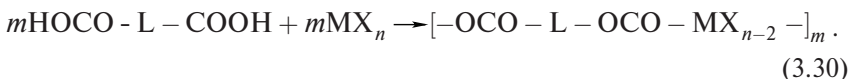
В то же время, при сополимеризации метакрилата меди с гидроксиэтилметакрилатом в присутствии 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропантриметакрилата выход терполимера был достаточно высок (70–80%) и существенно не изменялся при варьировании концентрации соли от 2.7 до 3.82 мол. % [79].

Рассмотренная выше бинарная гетерометаллическая сополимеризация (разд. 3.4.4) эффективно протекает и в многокомпонентных системах. Так, термической твердофазной сополимеризацией акрилатов иттрия, меди, бария получена высококачественная высокотемпературная сверхпроводящая керамика с температурой сверхпроводящего перехода T_c 110 К (см. гл. 6) [133–135].

3.4.7. Конденсационные процессы в синтезе металлополимеров

Такой подход в некоторой степени и выходит за рамки настоящей книги, мы попытались для целостности изложения проблемы (см. способ III получения металлополимеров во Введении) хотя бы обозначить его принципиальные особенности.

Одним из распространенных методов синтеза металлополимеров являются конденсационные методы — взаимодействие дикарбоновых кислот с поливалентными металлами. В результате образуются полимерные соединения, многие из которых обладают волокнообразующими и ЖК-свойствами. Впервые они обнаружены в семидесятых годах и названы галатополимерами, т. е. солеобразными полимерами [136, 137]. Общий метод получения таких полимеров и олигомеров может быть представлен следующим образом:



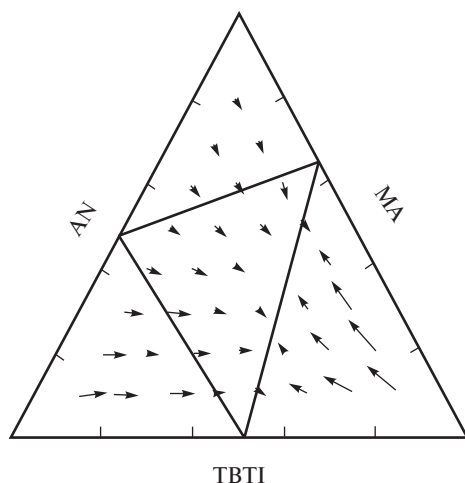
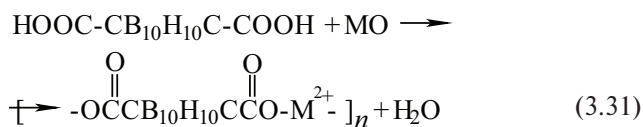
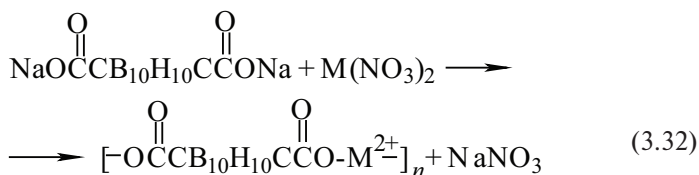


Рис. 3.22. Диаграмма состава тройного сополимера ди(трибутилового) итаконата (ТБОИ), метилакрилата и акрилонитрила от состава исходной смеси. Концы стрелок указывают на мольный состав сополимера, полученного из смесей мономеров, состав которых соответствует координатам точек на стрелке; линии указывают на азеотропные составы

Представляют интерес олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты и двухвалентных металлов [138, 139]. В отличие от полимерных солей органических дикарбоновых кислот, эти соли не размягчаются, при термическом разложении способны восстанавливаться с выделением металла, т. е. предоставляют новую возможность введения наночастиц металлов в различные матрицы. Разработаны два метода получения таких олигомерных продуктов с молекулярной массой несколько тысяч — взаимодействием *m*-карборандикарбоновой кислоты с эквимольным количеством оксидов двухвалентных металлов (до их практически полного растворения):



где $M = \text{Cu, Cd, Zn, Mg, Ca, Ba}$ и др., или обменной реакцией натриевой соли *m*-карборандикарбоновой кислоты с солью металла:



Детальное рассмотрение поликонденсционного метода требует специального анализа.

* * *

Таким образом, гомо- и сополимеризация непредельных карбоксилатов металлов является уникальным методом получения металлополимеров, у которых каждое мономерное звено включает эквивалент металла. Несмотря на присутствие в молекуле мономера специфического заместителя в виде металлогруппировки, находящейся в непосредственной близости с кратной связью, последняя сохраняет способность к раскрытию и участию в реакциях роста полимерной цепи. Принципиально важным является тот факт, что в ходе полимеризационных превращений непредельных карбоксилатов химическая связь атома металла с органической частью макромолекулы сохраняется, т. е. не наблюдается гидрогенолиз связи М–О. В то же время наличие *d*-металла в молекуле таких мономеров может приводить к различным реакциям координирования, перераспределению электронной плотности на растущем центре и т.п. Это оказывает влияние на все элементарные стадии, составляющие полимеризационный процесс. Несомненно, что дальнейший прогресс в этой области химии карбоксилатов металлов будет связан с детальным анализом влияния природы и валентного состояния металла, геометрической структуры и нуклеарности комплексов на специфику полимеризационных превращений, выявлением роли координирования активных центров с молекулой металломономера, и поиском путей эффективного регулирования их реакционной способности.

Литература

1. Пат. 59–64615. — 1984. — Япония.
2. Новоспаская Н.Ю., Шмелева А.Н. Сб.: Физико-химия процессов синтеза и свойства полимеров. Горький. 1988.— С. 29-31.
3. Chaturvedi B., Srivastava A.K. // Indian J. Technol. — 1993.— V. 31. — P. 851.
4. Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Цикалова М.В., Курмаз С.В., Роцуткин В.П., Левитин И.Я., Помогайло А.Д., Вольгин М.Е. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993.— С. 500.
5. Levitin I. Ya., Vol'pin M.E. // J. Mol. Catal. — 1984.— V. 23. — P. 315.
6. Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Байшиганов Е.Б., Ефимов О.Н., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989.— С. 1025.

7. Schlitter S.M., Beck H.P. // Chem. Ber. — 1996.— V. 129. — P. 1561.
8. Vela M.J., Snider B.B., Foxman B.M. // Chem. Mater. — 1998.— V. 10. — P. 3167.
9. Galvan-Sanchez A., Urena-Nunez F., Flores-Llamas H., Lorez-Castanares R. // J. Appl. Polym. Sci. — 1999.— V. 74. — P. 995.
10. O'Donnell J.H., Pomery P.J., Sothman R.D. // Makromol. Chem. — 1980.— V. 181. — P. 409.
11. Муйдинов М.Р., Джардималиева Г.И., Селенова Б.С., Помогайло А.Д., Баркалов И.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988.— С. 2507.
12. Jiang P. Y., Zhang Z. C., Zhang M. W. // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. — 1996. — V. 34. — P. 695.
13. Gbureck A., Gbureck U., Kiefer W., Posset U. Thull R. // Appl. Spectroscopy. — 2000. — V. 54. — P. 390.
14. Gbureck U., Probst J., Thull R. // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2003. — V. 27. — P. 157.
15. Rabe J.P., Rabolt J.F., Brown C.A., Swalen J.D. // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84. — P. 4096.
16. Marcot L., Maldivi P., Marchon J. — C., Guillon D., Ibn-Elhaj M. // Chem. Mater. — 1997.— V. 9. — P. 2051.
17. Greszta D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. — 1996. — V. 29. — P. 7661.
18. Matyjaszewski K., Nakagawa Y., Jasieczek C.B. // Macromolecules. — 1998. — V. 31. — P. 1535.
19. Patten T.E., Matyjaszewski K. // Adv. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 91.
20. Ashford E.J., Naldi V., O'Dell R., Billingham N.C., Armes S.P. // Chem. Commun. — 1999. — P. 1285.
21. Osborne V.L., Jones D.M., Huck W.T. S. // Chem. Commun. — 2002. — P. 1838.
22. Tugulu S., Barbey R., Harms M., Fricke M., Volkmer D., Rossi A., Klok H.-A. // Macromolecules. — 2007.— V. 40. — P. 168.
23. Abe Y., Matsumara S., Miura T., Sakai K. // Yukagoku. — 1982. — V. 31. — P. 586.
24. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. — 384 с.
25. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. — 224 с.
26. Hopkins R.P. // Ind. Eng. Chem. — 1955. — V. 47. — P. 2258.
27. Czerniawski T. // Eur. Polym. J. — 2000. — V. 36. — P. 635.
28. Czerniawski T., Dynasinska H., Wojtczak Z. // Polimery — 1983. — V. 28. — P. 78.
29. Логинова Т.Ф., Шубин А.А., Вялков В.В., Кисельников В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1983. — V. 26. — С. 1476.
30. Jiang P. — Y., Zhang Z. — C., Zhang M. — W. // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. — 1996. — V. 34. — P. 695.
31. Liu L.Y., Zhang Z.X., Yang W.T. Chinese J. Polym. Sci. — 2005. — V. 23. — P. 219.
32. Wojtczak Z., Gronowskii A. // Polimery. — 1982. — V. 27. — P. 471.
33. Czerniawski T., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1989. — V. 40. — P. 442.
34. Wojtczak Z., Czerniawski T. // Acta Polymerica. — 1989. — V. 40. — P. 409.
35. Czerniawski T., Wojtczak Z. // Eur. Polym. J. — 1996. — V. 32. — P. 1035.
36. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — С. 1531.
37. Dzhardimalieva G.I., Potogailo A.D. // Macromol. Symp. — 1998. — V. 131. — P. 19.
38. Ключев М.В., Терешко Л.В., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986.— С. 2531.
39. Шульга Ю.М., Рошупкина О.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — С. 1565.

40. *Schroeder G.* // *Makromol. Chem.* — 1966. — V. 97. — P. 232.
41. *Серова В.Н., Шмакова О.П., Чирков В.В., Морозов В.И., Архиреев В.П.* // *Высокомол. соед. А.* — 1999. — Т. 41. — С. 970.
42. *Zeldin M., Kin J.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* — 1985. — V. 23. — P. 2333.
43. *Рошупкин В.П., Озерковский Б.В., Каранетян З.А.* // *Высокомолек. соед. А.* — 1977. — Т. 19. — С. 2239.
44. *Чернов И.А., Новиков Г.Ф., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Высокомолек. соед. А.* — 2007. — Т. 49. — С. 428.
45. *Vela M.J., Buchholz V., Enkelmann V., Snider B.B., Foxman B.M.* // *Chem. Commun.* — 2000. — P. 2225.
46. *Delgado G.C. D., Wheeler K.A., Snider B.B., Foxman B.M.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* — 1991. — V. 30. — P. 420.
47. *Cho T.H., Chaudhuri B., Snider B.B., Foxman B.M.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1996. — P. 1337.
48. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // *Высокомолек. соед. А.* — 2006. — Т. 43. — С. 774.
49. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // *Докл. АН.* — 2000. — Т. 371. — P. 488.
50. *Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евлонова Е.С.* // *Высокомолек. соед. А.* — 2003. — Т. 45. — С. 883.
51. *Berlin A.I., Trofimova G.M., Pachomova L.K.* // *J. Polym. Sci. C.* — 1967. — V. 16. — P. 2323.
52. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* // *Высокомолек. соед. А.* — 2004. — Т. 48. — С. 437.
53. *Parrish C.F., Kochanny G.L.* // *Makromol. Chem.* — 1968. — V. 115. — P. 119.
54. *Kennard C.H. L., Smith G., Greaney T.M., White A.H.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* — 1976. — P. 302.
55. *Bowden M.J., O'Donnel J.H.* // *J. Macromol. Sci. Chem. A.* — 1978. — V. 12. — P. 63.
56. *Naruchi K., Janaka S., Higuma M.* // *Polymer.* — 1982. — V. 23. — P. 152.
57. *Gronowski A., Wojtczak Z.* // *J. Therm. Anal.* 1983. — V. 26. — P. 233.
58. *Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1993. — С. 303.
59. *Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Докл. АН.* — 1997. — Т. 356. — С. 66.
60. *Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D.* // *Polym. Adv. Technol.* — 1998. — V. 9. — P. 527.
61. *Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1993. — С. 308.
62. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Титков А.Н., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1993. — С. 1743.
63. *Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Чуканов Н.В., Помогайло А.Д.* // *Коллоидн. журн.* — 2005. — Т. 67. — С. 57.
64. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — С. 265.
65. *Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Ивлева Н.П., Власенко В.Г., Недосейкина Т.И., Любезнова Т.А., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — С. 1505.
66. *Glaser H. — J., Hartmann E., Hirsch D., Bottcher R., Klimm C., Michel D., Semmelhack H. — C., Hormes J., Rumpf H.* // *J. Mater. Sci.* — 1999. — V. 34. — P. 2319.
67. *Baysal B.M., Ertan H.M., Ramelow U.S.* // *J. Polym. Sci. A-1.* — 1971. — V. 9. — P. 581.
68. *Рябов А.В., Смирнов Ю.Д., Смирнова Л.А.* // *Высокомолек. соед. А.* — 1971. — Т. 13. — С. 1414.

69. Morawetz H., Rubin I.D. // J. Polym. Sci. Pt 2. — 1962. — V. 57. — P. 669.
70. Saviotti P.P., Gilson D.F. R. // J. Phys. Chem. — 1976. — V. 80. — P. 1057.
71. Watine F.B., St-Pierre L.E. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. — 1973. — P. 123.
72. Costaschuk F.M., Gilson D.F. R., St-Pierre L.E. // J. Phys. Chem. — 1970. — V. 74. — P. 2035.
73. Bowden M.J., O'Donnel J.H. // Macromolecules. — 1968. — V. 1. — P. 499.
74. O'Donnel J.H., Sothman R.D. // Radiat. Phys. Chem. — 1979. — V. 13. — P. 77.
75. Bowden M.J., O'Donnel J.H., Sothman R.D. // Macromolecules. — 1972. — V. 5. — P. 268.
76. Vilchis-Nestor A.R., Sanchez-Mendieta V., Urena-Nunez F., Lopez-Castanares R., Ascencio J.A. // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 102. — P. 5212.
77. Tripathi K.C., Sarma P.R., Gupta H.M. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. — 1978. — V. 16. — P. 629.
78. Sarma P.R., Tripathi K.C., Gupta H.M. // J. Polym. Sci. Chem. Ed. — 1980. — V. 18. — P. 2609.
79. Baccante A., Quaresima R., Lora S., Palma G., Volpe R., Corain B. // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — V. 67. — P. 11.
80. Cohen M.D., Schmidt G.M. J. // J. Chem. Soc. — 1964. — P. 1996.
81. Wegner G. // Pure Appl. Chem. — 1977. — V. 49. — P. 443.
82. Kearley S.K. // Organic Solid State Chemistry / G. R Desiraju. Ed. Amsterdam: Elsevier, 1987. — p. 69–113.
83. Schlam R.F. Thesis Dr. PhD, Brandeis University. UMI. Ann Arbor. — 1998.
84. Sandman D.J., Hamill G.P., Samuelson L.A., Foxman B.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1984. — V. 106. — P. 199.
85. Wheeler K.A., Foxman B.M. // Chem. Mater. — 1994. — V. 6. — P. 1330.
86. Ушакова О.А., Исаков И.В., Рудер Е.И., Герасимов Г.Н., Абкин А.Д. // Высокомолек. соедин. В. — 1978. — Т. 20. — С. 112.
87. Moloney M.J., Foxman B.M. // Inorg. Chim. Acta. — 1995. — V. 229. — P. 323.
88. Brodtkin J.S., Foxman B.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1991. — P. 1073.
89. Case C.B., Foxman B.M. // Inorg. Chim. Acta. — 1994. — V. 222. — P. 339.
90. Brodtkin J.S., Foxman B.M. // Chem. Mater. — 1996. — V. 8. — P. 242.
91. Matsumoto A., Odani T., Chikada M., Sada K., Miyata M. // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — V. 119. — P. 11122.
92. Matsumoto A., Odani T. // Chem. Lett. — 2004. — V. 33. — P. 42.
93. Di L., Foxman B.M. // Chem. Mater. — 1992. — V. 4. — P. 258.
94. Contreras J.E., Ramirez B.V., Graciela Diaz de Delgado. // J. Chem. Cryst. — 1997. — V. 27. — P. 391.
95. Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. — 1944. — V. 66. — P. 1594.
96. Fineman M., Ross S. // J. Polym. Sci. — 1950. — V. 2. — P. 259.
97. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci. Chem. A. — 1975. — V. 9. — P. 1.
98. Plochocka K., Wojnarowski T. // Eur. Polym. J. — 1972. — V. 8. — P. 921.
99. Hamoudi A., McNeill I.C. // Eur. Polym. J. — 1978. — V. 14. — P. 177.
100. Gronowski A., Wojtczak Z. // Eur. Polym. J. — 1989. — V. 25. — P. 241.
101. Gronowski A., Wojtczak Z. // Makromol. Chem. — 1989. — V. 190. — P. 2063.
102. Ikladious N.E., Shaaban A.F. // Polymer. — 1983. — V. 24. — P. 1635.
103. Ghamen N.A., Messiha N.N., Ikladious N.E., Shaaban A.F. // Eur. Polym. J. — 1979. — V. 15. — p. 823; — 1980. — V. 16. — P. 339.
104. Shaaban A.F., Salem M.A., Azab M.M., Messiha N.N. // Acta Polymerica. — 1988. — V. 39. — P. 654.
105. Shaaban A.F., Arief N.M. H., Mahmoud A.A. // J. Appl. Polym. Sci. — 1987. — V. 33. — P. 1735.

106. Angiolini L., Caretti D., Salatelli E., Mazzocchetti L., Willem R., Biesemans M. // J. Inorg. Organomet. Polym. — 2008. — V. 18. — P. 236.
107. Angiolini L., Biesemans M., Caretti D., Salatelli E., Willem R. // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 3913.
108. Gronowski A., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1985. — V. 36. — P. 59.
109. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — С. 352.
110. Wojtczak Z., Gronowski A. // Makromol. Chem. — 1985. — V. 186. — P. 139.
111. Беганцева Ю.А., Малышев А.С., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соедин. А. — 2002. — Т. 44. — С. 560.
112. Sayyah S.M., Bahgat A.A., Sabby A.I., Said F.I. A., El-Hamouly S.H. // Acta Polymerica. — 1988. — V. 39. — P. 399.
113. Higgy E.S. M., Sayyah S.M., Rashed I.H., El-Mamoun E., Hussein A.M. // Acta Polymerica. — 1984. — V. 37. — P. 606.
114. Razik A.A., Talaat H., Fayek S. // Polym. Degrad. Stab. — 1994. — V. 46. — P. 41.
115. Sayyah S.M., Khaled M.A., Sabry A.I., Sabbah I.A. // Acta Polymerica. — 1989. — V. 40. — P. 293.
116. Cherniawski T., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1984. — V. 35. — P. 443.
117. Wojtczak Z., Cherniawski T., Rozadowska B. // Acta Polymerica. — 1983. — V. 34. — P. 125.
118. Chaturvedi B., Srivastava A.K. // Polymer. — 1994. — V. 35. — P. 642.
119. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — С. 893.
120. Джардималиева Г.И., Жорин В.А., Ивлева И.Н., Помогайло А.Д., Ениколюпан Е.С. // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 287. — С. 654.
121. Куренков В.Ф., Желонкина Т.А. // Журн. прикл. химии. — 2004. — Т. 77. — С. 310.
122. Czerniawski T., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1990. — V. 41. — P. 201.
123. Czerniawski T., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1991. — V. 42. — P. 277.
124. Czerniawski T., Wojtczak Z. // Acta Polymerica. — 1992. — V. 43. — P. 219.
125. Прокопьев В.П., Утэй Б.И., Хазрятова Л.Х., Кузнецов Е.В. // Высокомолек. соедин. Б. — 1977. — Т. 19. — С. 222.
126. Гонюх Е.А., Кузнецов Е.В., Хазрятова Л.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1984. — Т. 27. — С. 1070.
127. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. — 256 с.
128. Ghamen N.A., Messiha N.N., Ikladiou N.E., Shaaban A.F. // J. Appl. Polym. Sci. — 1981. — V. 26. — P. 97.
129. Shaaban A.F., Mahmoud A.A. // J. Appl. Polym. Sci. — 1988. — V. 36. — P. 1191.
130. Agrawal B.P., Srivastava A.K. // Polym. Eng. Sci. — 1994. — V. 34. — P. 528.
131. Shukla P., Srivastava A.K. // Polymer. — 1996. — V. 35. — P. 4665.
132. Shukla P., Srivastava A.K. // Polym. Int. — 1996. — V. 41. — P. 407.
133. Савостьянов В.С., Жорин В.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Дубовицкий А.В., Топников В.Н., Макова М.К., Пономарев А.Н. // Докл. АН СССР. — 1991. — Т. 318. — С. 378.
134. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Наука производству. — 2000. — С. 37.
135. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995. — С. 1096.
136. Vancso-Szmercsanyi I. // Kunststoffe. — 1970. — V. 60. — P. 1066.
137. Ibidapo T.A. // Polym. Eng. Sci. — 1990. — V. 30. — P. 1146.
138. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К. // Докл. РАН. — 1993. — Т. 332. — С. 601.
139. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Мишина Н.М., Балькова Т.Н., Генин Я.В., Петровский П.В. // Высокомолек. соедин. А. — 1996. — Т. 38. — С. 1292.

Полимераналогичные превращения в образовании макрокарбоксилатов металлов

Применение полимеров в современных технологиях концентрирования и выделения ионов металлов из растворов, водоподготовки, водоочистки, процессов извлечения, концентрирования и разделения ионов металлов (в том числе и тяжелых), а также в катализе во многом определяется способностью ионов металлов образовывать стабильные контакты с функциональными группами макромолекул как сорбентов или носителей. Они возникают за счет образования системы электровалентных и координационных связей между ионами металла и определенными группами полимеров и формируют новые полимерные системы — макромолекулярные металлокомплексы (ММС).

Все органические поликислоты способны образовывать в щелочных, нейтральных и слабокислых средах достаточно прочные ММС. Так, полиакриловая кислота (ПАК) связывает Cu(II) значительно сильнее ее низкомолекулярных аналогов. Этот процесс может осуществляться как с неионизованными, так и с ионизованными карбоксильными группами. В последнем случае вклад ионной составляющей в общую энергию координационной связи становится определяющим [1, 2]. Карбоксилсодержащие полимеры могут быть использованы в процессах комплексообразования в сочетании с микро- и ультрафильтрацией [3]. Например, ПАК ($M = 30000$) применяется для удаления ионов Zn(II) и Ni(II) из воды с коэффициентом удерживания 97–99% на полисульфоновой мембране [4]. Такой процесс является конкурентноспособным с осмосом и нанофильтрацией, электродиализом, жидкими мембранами и др. Более того, использование металлокомплексов в форме гидрогелей или полимер-модифицированных поверхностей является многообещающим для многих «умных» примене-

ний, например в качестве редокс-актуаторов [5], металлоионных селективных электродов [6], электропереключателей в различных приборах [7] и др.

Особое значение имеет связывание металлов с комплексообразующими агентами природных систем, функционирование ионов переходных металлов в биологических системах, транспорт и ассимиляция ионов металлов в живых организмах, основанные на соединении этих ионов с функциональными группами биополимеров. Поликарбоксилаты широко используются в междисциплинарных областях: экотоксикологии, химии воды, в питании растений, они входят в состав белковых образований. Так, взаимодействие ионов Ca^{2+} с группой COO^- протеина приводит к сопутствующему изменению в набухании биополимера и является критической стадией свертывания крови, возбуждения и сокращения нервных окончаний и мускул, перемещения клетки [8,9]. Эти макролиганды получили широкое распространение также для получения новых типов детоксикантов, иммобилизованных ферментов, лекарственных препаратов и др.

Полимераналогичными превращениями в системах поликислота — соль металла (ион металла) называют химические реакции, в процессе которых изменяется природа связанных с основной цепью карбоксильных групп, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи поликислоты. Другими словами, это реакции, не затрагивающие полимерную цепь, а лишь ее боковые группы [10].

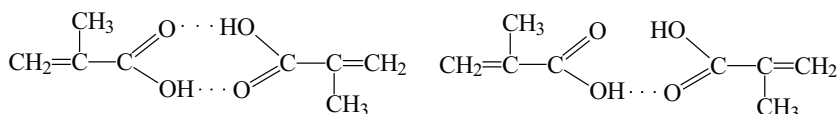
4.1. СПЕЦИФИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СТРУКТУРА ИХ (СО)ПОЛИМЕРОВ

Неперелые карбоновые кислоты могут быть классифицированы как хорошо полимеризующиеся (чаще всего по радикальному механизму) ионизирующиеся мономеры [11]. В свою очередь, получаемые линейные водорастворимые полимеры относятся к классу иономеров — ионсодержащих полимеров с углеродсодержащей основной цепью. Иомеры содержат относительно небольшое число типов кислотных групп — карбоксильных, сульфоновых, фосфорных и др. кислот, подвешенных в боковую цепь и частично или полностью ионизованных [12–14].

Из поликарбоновых кислот в качестве макролигандов для связывания ионов металлов наибольшее применение нашли полиа-

криловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислоты. ПАК — слабая полимерная кислота и по химическим свойствам подобна многоосновным предельным кислотам. Среднее значение pK_a в водных растворах (концентрация 0.1 моль/л, титрование щелочью, 25 °С) составляет 6.4.

Поликислоты получают, как правило, в водных растворах в присутствии персульфата калия, натрия или аммония или иницирующих систем типа персульфат аммония — аскорбиновая кислота, а также под действием хелатов металлов ($M \approx 50000$) [15]. Как правило, эти мономеры существуют в форме циклических или линейных димеров, в которых двойные связи значительно удалены друг от друга.



ПАК, синтезируемая в присутствии пероксидных инициаторов, характеризуется разветвленностью и относительно невысокими молекулярными массами, причиной чему являются реакции передачи цепи на мономер или полимер за счет атомов водорода метиновой группы. Так, отношение констант скоростей роста и обрыва полимерных цепей при полимеризации метакриловой кислоты (44.1 °С) в массе, иницированной азобисизобутиронитрилом (АИБН), составляет $k_p/k_t^{0.5} = 0.278$, $\Delta H = 56.7$ кДж/моль [16].

Кинетика свободнорадикальной полимеризации неионизованной метакриловой кислоты в водных растворах имеет целый ряд особенностей (см., например, [17]). Непредельные карбоновые кислоты могут вступать в реакцию полимеризации как в протонированной (ниже pK_a), так и в депротонированной (анионной) (выше pK_a) формах по типу



Депротонирование приводит к появлению электролитического отталкивания между полимеризующимися группами, оно зависит от многих факторов, основные из которых природа растворителя, pH, ионная сила раствора. Они же определяют и молекулярно-массовые (ММ) характеристики образующихся полимеров [18, 19]. Концентрация ионизованных карбоксильных групп $[\text{COO}^-]$ составляет αc , где α — средняя степень диссоциации, c — общая концентрация карбоксильных групп. Кривая потенциометрического

титрования полимерных кислот описывается уравнением Гендерсона –Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K'_a - m \lg [\alpha/(1 - \alpha)], \quad (4.2)$$

в котором $\text{p}K'_a$ – константа, равная значению pH при $\alpha = 0.5$, которую называют характеристической, а m — эмпирический параметр, учитывающий влияние электростатического эффекта отклонения поведения системы от закона для низкомолекулярных аналогов (для полиэлектролитов $m > 1$, тогда как для мономерных электролитов $m = 1$). Отношение констант ионизации полимерной кислоты к аналогичной монокарбоновой составляет $\sim 10^{-4}$. Важно, что кислотность карбоксильной группы, имеющей по соседству две неионизованные кислотные группы, выше, чем такой же группы, имеющей рядом одну или две ионизованные карбоксильные группы, причем соседние группы не обязательно должны быть того же типа. Типичный пример — карбоксильная группа и фрагмент фенола взаимно влияют на кислотные свойства друг друга за счет образования между ними водородной связи, что имеет важное значение при действии фермента рибонуклеазы [20]. Величины $\text{p}K'_a$ и m поликислот зависят от ионного состава раствора: с увеличением ионной силы раствора $\text{p}K'_a$ карбоксильных групп в полимерных кислотах может быть приближена к $\text{p}K'_a$ мономерных аналогов, при этом $\text{p}K'_a$ и m могут изменяться от 6.17 до 4.60 и от 2.0 до 1.44 [21]. Другими словами, ПАК — слабый полиэлектролит с увеличивающимся числом отрицательных зарядов с повышением pH. Кроме того, на величину $\text{p}K'_a$ существенно влияют соседние группы и степень сшивания полимерных цепей, степень свернутости клубка. В сочетании с тем, что характеристическая вязкость $[\eta]$ ионизованных кислот выше, чем исходных, что связано с электростатическим отталкиванием между ионизованными группами и растяжением полимерных цепей, это подтверждает палочкообразную (стержневидную) форму коротких цепей ионизованной ПАК в воде. Концентрация, при которой начинают взаимодействовать полимерные клубки, зависит от длины цепи и природы растворителя: при молекулярной массе ПАК ~ 100000 в хорошем растворителе полимерные клубки можно считать относительно изолированными при концентрации раствора 1–2 мас. %. Макромолекула ПАК в воде развернута в большей степени, чем в органическом θ -растворителе (диоксане). Ее жесткость, характеризующаяся значением сегмента Куна $A_{\text{ср}}$, равным 17 Å, сравнима с гибкостью незаряженных полимеров. Числа гидратации

составляют 4.9–5.4 при 25 °С и 5.6–6.0 при 35 °С молекул воды на одно звено ПАК.

ПМАК является ближайшим химическим аналогом ПАК, однако обладает рядом аномальных свойств в водных и спиртовых растворах. Наиболее характерные из них: более сжатая и компактная структура, стабилизированная водородными связями, способствующими образованию циклических вторичных структур. Другая причина — гидрофобные взаимодействия метильных групп между собой (при $\alpha < 0.15$). Гидрофобные области слипаются, стремясь избежать контактов с водой (по типу ПАВ, состоящих из полярных и неполярных групп и образующих при растворении в воде мицеллы, вовнутрь которых обращены неполярные группы). Кроме того, замена контактов $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3$ на $\text{H}_3\text{C} \dots \text{H}_2\text{O}$ вызывает дополнительное структурирование воды, понижающее энтропию растворителя, перекрывающее увеличение энтропии макромолекул при разрушении их структуры. Добавление органических растворителей или ионизация вызывает кооперативное разворачивание полимера, при этом метанол худший конкурент, чем вода во внутримолекулярных водородных связях. Следует также учитывать, что сама ПМАК проявляет рН-индуцированные переходы, особенно в разбавленных водных растворах при рН в области 4–6 [22].

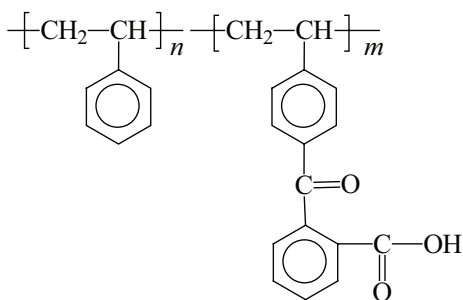
Контактные структуры, образующиеся в молекулах полиэтилакриловой кислоты, стабильнее структур ПМАК, что видно из сопоставления свободной энергии их конформационного перехода (для ПАК $\Delta F = 0$, для ПМАК $\Delta F = 630$ и для ПЭАК $\Delta F = 4200$ кДж/моль) [23].

Из других поликислот выделим полимонометилитаконовую, которая ведет себя подобно ПМАК, поли-4-карбоксистирол, получаемый полимеризацией, а чаще сополимеризацией 4-винилбензойной кислоты, а также полималеиновую кислоту и полимеры на основе ее ангидрида; иногда сочетают полимеризационные превращения с полимераналогичными. В качестве характерного примера приведем сополимеризацию малеиновой кислоты с винилбутиловым эфиром при 60 °С и последующим гидролизом выпадающего осадка с образованием сополимера малеиновой кислоты и винилового спирта [24]. Сополимеризация непредельных карбоновых кислот также характеризуется целым рядом особенностей. Не вдаваясь здесь в детали, лишь отметим, что величина $k_p/k_t^{0.5}$, как правило, уменьшается при увеличении их концентрации в мономерной смеси (на примере сополимеризации стирола с итаконовой кислотой [25]).

Наконец, многие представители и самих карбоксилсодержащих полимеров могут быть отнесены к так называемым «умным» по-

лимерам, один из признаков которых — влияние температуры на конформацию цепей [26]. Так, способность к набуханию линейных макромолекул термочувствительного поли (N-винилкапролакта-*со*-метакриловая кислота) является функцией pH раствора и температуры, а также содержания звеньев МАК в нем [27].

Благодаря О, О-функциональным узлам способность к образованию полихелатных комплексов обнаруживают 2-карбоксибензоил- и 3-карбоксил-2-нафтоилзамещенные производные стирола и 4-винилбензоил-2'-бензоата типа [28]:



4.2. ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Эффективность образования макрокомплексов, устойчивость системы ион–полимер зависят от числа и энергии электровалентных и координационных связей, а следовательно, от заряда, координационного числа и природы иона, а также от числа, природы и взаимного расположения заряженных группировок и электроотрицательных атомов в макромолекуле, т. е. от химического строения полимера.

В зависимости от того, что считают центральной частицей — макролиганд или ион металла, по-разному подходят к анализу взаимодействий в таких системах. Получили распространение два подхода к расчету констант равновесий. Метод, основанный на представлениях о независимом взаимодействии каждого участка макромолекулы с низкомолекулярным соединением, называют методом Скэтчарда, а подход, учитывающий взаимное влияние отдельных участков цепи (кооперативность), — методом Хилла [29].

Последовательное присоединение ионов металла может быть описано общей схемой



где LM_i — цепь, содержащая i присоединенных М. Откуда

$$K_i = \frac{[\text{LM}_i]}{[\text{LM}_{i-1}][\text{M}]}. \quad (4.4)$$

При этом полная константа комплексообразования, выраженная через текущие концентрации цепей $[\text{L}]$ и металла $[\text{M}]$, равна

$$\bar{K} = [\text{LM}_i] / [\text{L}][\text{M}]^i \prod_{j=1}^{j=i} K_j \quad (4.5)$$

Уравнения материального баланса по исходным концентрациям компонентов $[\text{L}]_0$ и $[\text{M}]_0$ могут быть представлены в виде

$$[\text{L}]_0 = [\text{L}] + [\text{L}] \sum_{i=1}^{i=N} K_i [\text{M}]^i, \quad (4.6)$$

$$[\text{M}]_0 = [\text{M}] + [\text{L}] \sum_{i=1}^{i=N} K_i [\text{M}]^i, \quad (4.7)$$

где $[\text{L}]$ и $[\text{M}]$ — текущие концентрации полимера и ионов металла; N — число мономерных звеньев цепи. Тогда функция образования (\bar{n}) — среднее число лигандных групп, приходящихся на один ион металла, определяется как

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} i K_i [\text{M}]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=N} K_i [\text{M}]^i}. \quad (4.8)$$

Так, при формировании однотипных макрокомплексов (на примере Cu(II)) для вычисления $K_{\text{эф}}$ удобно использовать уравнение

$$K_{\text{эф}} = \frac{[\text{ML}]_n}{\left(\gamma \frac{[\text{L}]_0}{n} - [\text{ML}_n] \right) ([\text{M}_0] - [\text{ML}_n])}, \quad (4.9)$$

где γ — фактор, учитывающий максимальное количество звеньев L полимера, участвующих в образовании комплексов ML_n .

Подход, основанный на рассмотрении иона металла как центральной частицы при образовании макрокомплексов, учитывает

принцип Флори для бесконечно больших цепей. Он заключается в том, что реакционная способность связывающих центров не зависит от их расположения в полимерной цепи или в низкомолекулярном аналоге — при правильном выборе компонентов модельной реакции.

В предположении, что в мономерном звене присутствует один тип реакционных центров, константа образования определяется как

$$K = [M]_{\text{св}} / ([L]_0 - [L])[M], \quad (4.10)$$

где $[L]_0 - [L]$ — концентрация непрореагировавших звеньев цепи, $[M]_{\text{св}}$ — концентрация комплекса.

Так как в вышеприведенной схеме учитывается только количество присоединенных ионов металла, то константа равновесия не зависит от молекулярной массы поликислоты.

Чаще всего для расчета констант образования поликислот используют один из вариантов метода Бьеррума, в частности, в случае потенциометрического титрования — модифицированный метод Грегора. Для этого рассчитывают две основные величины: концентрацию свободных карбоксильных групп (L) и функцию образования \bar{n} . Некоторые из рассчитанных по этому методу ступенчатых констант образования K_j для поликарбоксилатов и их низкомолекулярных аналогов приведены в табл. 4.1. Однако в связи с особенностями комплексообразования полимерных кислот (высокая локальная концентрация реакционноспособных групп в клубке, изменение заряда и конформаций макромолекул в ходе реакции, участие в связывании металлами реакционных центров, принадлежащих различным цепям, недоступность части групп для связывания и др.) часто метод Бьеррума для описания таких процессов неприменим.

Таблица 4.1.

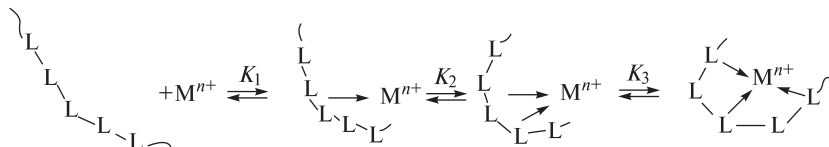
Величины B_2 и K_2 для комплексов ПАК с ионами двухвалентных металлов [47]

Ион металла	$\text{Lg } B_2$	$\text{Lg } K_2$
Cu(II)	–1.9	11.20
Ni(II)	–3.73	9.30
Co(II)	–3.30	9.80
Zn(II)	–3.75	9.35
VO(II)	–1.69	10.90

Важнейшая специфика реакций цепных молекул (в том числе и поликислот) является возможность образования множества комплексов, имеющих одинаковый химический состав, но различное расположение прореагировавших ионов металла. Это приводит к композиционной неоднородности, а именно к распределению по длинам прореагировавших и непрореагировавших блоков. Это необходимо учитывать при расчете констант образования. Если при связывании образовались непрореагировавшие блоки, содержащие меньшее число функциональных групп, чем это требуется для связывания иона металла, то эти блоки не будут участвовать в реакции. Иначе говоря, концентрация непрореагировавших центров не равна активной концентрации реагирующих частиц.

Возможны различные способы связывания q ионов металлов с цепью, содержащей p функциональных групп. Число образовавшихся комплексов, различающихся строением, равно C_p^q (число сочетаний q молекул по p центрам). Чтобы учесть эти факторы, при расчете констант комплексообразования принимают во внимание реальную концентрацию звеньев, вступивших во взаимодействие с соединениями металлов [30]. Как правило, ионы металлов связываются с макролигандом посредством образования нескольких связей, как с одной (внутримолекулярные), так и с несколькими (межмолекулярные комплексы) цепями. В разбавленных растворах образуются преимущественно внутримолекулярные комплексы [7, 21], а в концентрированных и в матрице — межмолекулярные. При формировании внутримолекулярных комплексов первое присоединение можно рассматривать как реакцию второго порядка (первого по каждому компоненту), а все последующие реакции (образование внутримолекулярных связей) — первого порядка. Суммарная реакция M с одной цепью — реакция второго порядка. Скорости реакций комплексообразования обычно велики и экспериментально трудно выделить последовательные стадии процесса. В тех сравнительно редких случаях, когда это удавалось сделать, было обнаружено, что в отличие от низкомолекулярных лигандов константы K_i увеличиваются со степенью связывания металла. Это является результатом проявления еще одного кооперативного «эффекта цепи», заключающегося в изменении формы макромолекулы в растворе при комплексообразовании. Присоединение иона металла к цепи сопровождается не только непосредственным химическим актом, но и изменением «локальной жесткости» полимерной цепи в месте его присоединения, что

и приводит к повышению реакционной способности полимера, например по типу



Константа образования комплекса может быть представлена в виде

$$\bar{K} = \prod_{i=1}^{i=N} K_i = \sigma K_j, \quad (4.11)$$

где $\sigma = K_i/K_{i-1}$ — параметр кооперативности, величина, показывающая, во сколько раз возрастает константа образования в результате каждого последующего присоединения по сравнению с предыдущим. Постулируется, что все последующие константы образования, кроме первой, одинаковы, так как практически вся энтропия теряется при первом акте присоединения, последующие же стадии представляют собой внутримолекулярную циклизацию, причем $K_2/K_1 = \sigma = 10^{-4} - 10^{-8}$.

Иначе говоря, координирование вызывает выгибание полимерной цепи и делает ее конформацию благоприятной для дальнейшего протекания реакции. Следствием этого эффекта цепи является неравномерное распределение ионов металла между макромолекулами в ходе реакции. Поскольку первый акт присоединения сопровождается наибольшими потерями энтропии по сравнению с минимальными потерями в последующих актах присоединения, то начавшееся взаимодействие с одной цепью заканчивается лишь после исчерпания всех потенциальных центров взаимодействия. Это приводит к одновременному существованию в реакционном объеме как макрокомплексов с максимальным количеством связанных функциональных групп, так и непрореагировавших макролигандов, т. е. реализуется принцип «все или ничего».

О кооперативном характере взаимодействия в системах полимер — ион металла свидетельствует не только изменение формы макромолекулы в растворе, но и, как уже отмечалось выше, изменение заряда цепи, зависимость термодинамических параметров от молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, степени превращения функциональных групп, гибкости цепи. Значительное влияние на связывание ионов металла могут оказывать

гидрофобные, гидрофильные или электростатические взаимодействия между компонентами. При образовании заряженных цепей в результате взаимодействия с M^{n+} по мере возрастания степени превращения макромолекула вытягивается [31]. Макролиганд сам может содержать положительно или отрицательно заряженные атомы, которые способствуют либо мешают связыванию с ионами металла. Поэтому для нейтрализации электростатического отталкивания специально вводят растворы электролитов.

Из температурных зависимостей $K = f(1/T)$ оцениваются термодинамические характеристики процессов взаимодействия ионов металла с полимерным реагентом. Как правило, наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтропийный член при незначительном изменении энтальпийного. Для детального анализа должны быть учтены [32] три уровня пространственной организации макрокомплексов:

- локальный уровень, который отражает химическое строение единичного узла связывания иона металла с цепной молекулой (природа металла и карбоксильных групп, условия реакции и т.п.);
- молекулярный уровень, определяемый химическим строением полимерной цепи (ее длина, состав элементарных звеньев, форма и конформация цепи и др.);
- надмолекулярный уровень, отражающий характер надмолекулярного взаимодействия макромолекул и степень их взаимной упорядоченности. Особенно это проявляется при исследовании металлополимеров в твердой фазе, полученных, например, лиофильной сушкой соответствующих растворов, в которых в большей степени, по сравнению с раствором, проявляются эффекты надмолекулярной организации.

С учетом трех уровней пространственной организации изменение свободной энергии при формировании макрокомплексов можно представить (в предположении об аддитивности ее составляющих) в виде

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3, \quad (4.12)$$

в котором ΔG_1 , ΔG_2 и ΔG_3 — изменения сводной энергии для локального, молекулярного и надмолекулярного уровней соответственно. В определенных условиях изменением свободной энергии для того или иного уровней можно пренебречь, что позволяет детально проанализировать энтальпийные (ΔH) и энтропийные ($T\Delta S$) вклады в величину ΔG для каждого уровня:

$$\Delta G = -\Delta H + T\Delta S. \quad (4.13)$$

4.3. СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПОЛИКИСЛОТАМИ

Полимерные кислоты как макролиганды привлекли внимание многих исследователей сравнительно давно (см., например, [33–36]) и являются предметом интенсивных исследований до настоящего времени (см., например, [37–40]). Рассмотрим основные закономерности связывания MX_n поликислотами с учетом структурной организации (топологии) полилиганда.

Чаше других применяются полимеры и сополимеры на основе акриловой и метакриловой, реже — малеиновой, итаконовой и др. Необходимый катион можно связать с полимером как путем обработки его кислой формы соответствующим гидроксидом металла, так и путем замещения слабо связанного катиона. Для поликислот сродство к катионам меняется в следующем ряду: $\text{H}^+ \gg \text{Ag}^+ > \text{Na}^+$. Однако в подавляющем большинстве случаев осуществляют предварительную ионизацию полимерных кислот.

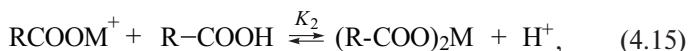
Связывание макромолекулами ПАК ионов щелочных металлов возрастает в ряду $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ [41], хотя с позиции ионной атмосферы следовало ожидать обратного порядка. Нормальный порядок подчиняется закону электростатических взаимодействий: сольватированный ион с минимальным радиусом взаимодействует сильнее, чем с максимальным. Обратная зависимость в случае поликарбоновых кислот свидетельствует о проявлении их специфического связывания, в соответствии с которым вязкость водных растворов солей поликарбоновых кислот уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Cs}^+$.

Связывание малых ионов с полиионами в значительной степени определяет растворимость полиэлектролитов в растворах солей. Как правило, введение низкомолекулярных электролитов в водные растворы полиэлектролитов понижает растворимость последних и тем больше, чем сильнее ионы связываются с цепью. В соответствии с этим при введении многозарядных противоионов наиболее сильно понижается растворимость полиэлектролита.

Взаимодействие ПАК с двухвалентными катионами изучено достаточно подробно, так как именно эти реакции легли в основу классических исследований комплексообразования с участием макролигандов (см. например, работы [40, 42–45]). Следовательно, взаимодействия солей металлов с полимерными реагентами существенно отличаются от реакций с низкомолекулярными аналогами, так как они характеризуются наличием множества реакционных центров, а также сопровождаются изменением в ходе реакции конформации и формы макромолекул в растворе.

Чаще всего рассматривают последовательное присоединение ионов металла к функциональным группам полимера, принимаемого за центральную частицу.

При добавлении соли металла к водному раствору поликислоты происходит сильное снижение pH раствора, означающее ионизацию карбоксильных групп:



что проявляется в двух скачках pH на кривых потенциометрического титрования (например, для **Cu(II)** **первый скачок наблюдается** между pH 6 и 8, второй — ближе к 10.5). Однако такие процессы, как правило, протекают по более сложным маршрутам, включающим диссоциацию поликислоты и гидролитические равновесия с участием гидрохсокомплексов $\text{M}(\text{OH})_n$:



На примере ПАК интересно сопоставить количественные данные комплексообразования ионов двухвалентных металлов с неионизированными кислотами

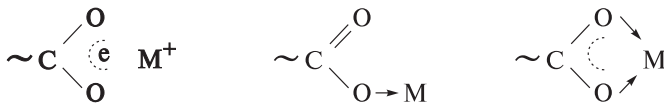


и ионизованными кислотами



Такие величины для $\alpha = 0.5$ и одинаковой концентрации ПАК (27.8 мМ) для различных металлов представлены в табл. 4.1. Разумеется, первая из этих реакций является суммой двух простых — диссоциации карбоксильных групп ПАК и реакции комплексообразования. Определена свободная энергия связывания ионов Hg^{2+} протонированными и непротонированными поликислотами, которая оказалась равной $\Delta G = 21.7$ кДж/моль [46].

Структура связывающего узла может быть различной (см. гл. 2):

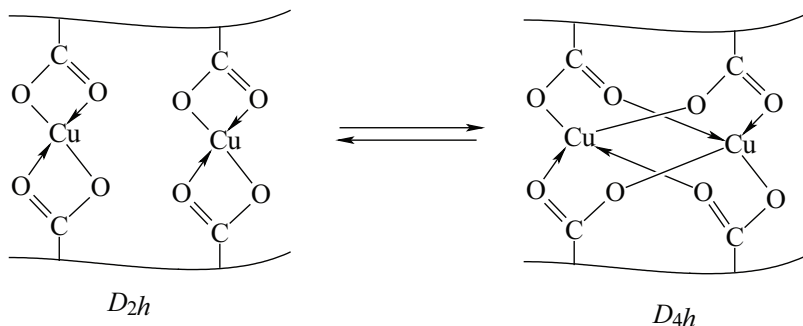


Высокая концентрация H^+ в растворе способствует сдвигу равновесий (4.17), (4.18) вправо. Ионы водорода в меньшей степени обмениваются на переходные металлы, чем катионы щелочных металлов, поэтому для облегчения обмена проводится предварительная ионизация поликислот. Рассмотрим этот процесс более подробно на примере связывания Cu(II) с ПМАК [48]. В зависимости от ионной силы и величины pH каждый ион Cu(II) взаимодействует с одной, двумя или четырьмя карбоксильными группами. Преимущественно образуются аддукты состава 2:1 при низких концентрациях ионов меди и 1:1 при высоких. Константа устойчивости Cu(II) комплексов состава 1:1 (25°C , NaNO_3 0.1 моль/л, pH 6, молекулярная масса ПАК $3 \cdot 10^6$) оценивается [49] как $\lg K_1 = 5.2 \pm 0.2$.

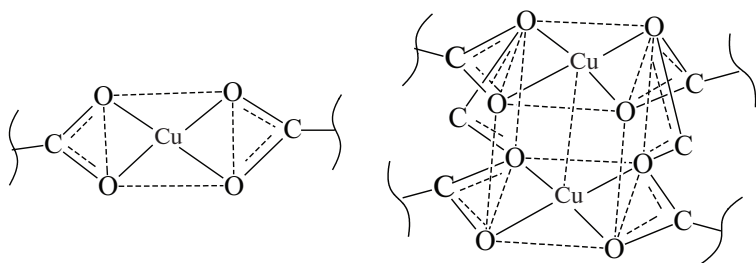
При этом возможны два варианта: внутримолекулярное взаимодействие с двумя карбоксильными группами одной цепи и межмолекулярное — с участием карбоксильных групп разных полимерных цепей. Удвоение молекулярной массы ПМАК при взаимодействии с Cu(II) означает, что с двухвалентными катионами происходит связывание ионизированной ПМАК посредством мостиков между двумя полимерными цепями [50]. Другими словами, следствием ковалентного связывания в таких системах является димеризация поликислоты. Это же наблюдается и в системе ПМАК– Zn(II) : молекулярная масса ПМАК увеличивается от $0.47 \cdot 10^6$ до $1.025 \cdot 10^6$ в продукте [51]. Состав образующихся соединений зависит от концентрационных соотношений реагирующих компонентов. При низкой концентрации Zn(II) (степень нейтрализации 0.3–0.75) образуются продукты состава 1:1, а при его высокой концентрации — состава 2:1. Комплексы состава 2:1 более стабильны, чем комплексы 1:1. Важен вопрос о связывании противоионов, которое осуществляется путем образования ионных пар или комплексов с участием противоионов и заряженных участков полииона, при этом соответствующий связанный участок разряжается.

Как правило, экспериментально трудно разделить оба типа связывания. Наличие специфического связывания доказано при изучении взаимодействия различных противоионов с одним и тем же полиионом. Связывание катионов полианионами определяется размером заряженной группы полииона, радиусом гидратированного и негидратированного противоионов, а также энергией сольватации противоионов.

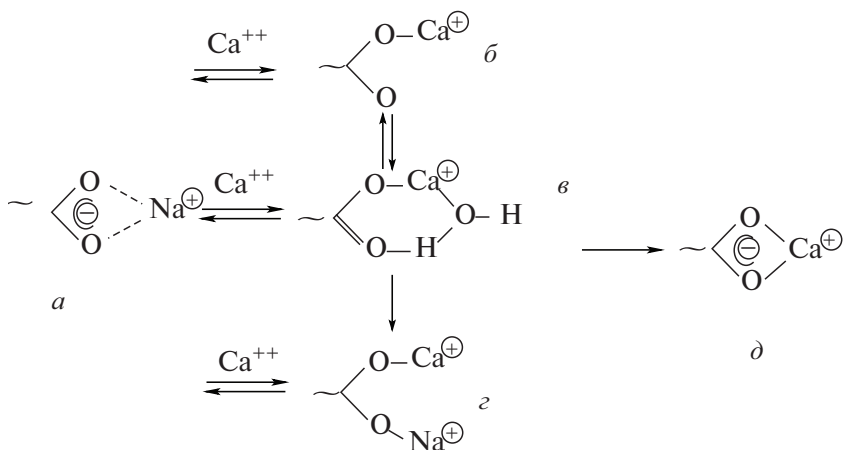
Важное значение имеет и рН среды. При невысоких рН цепочка ПАК имеет вытянутую форму вследствие отталкивания отрицательно заряженных COO^- -групп и ионы металла связываются с одной или двумя соседними группами. При $\text{pH} < 4.5$ макромолекулярный клубок сжимается и ион металла может координировать 2–4 карбоксильные группы. ПМАК с ионами Cu(II) в зависимости от их концентрации и степени нейтрализации карбоксильных групп образует три типа комплексов: моноядерные тетрагональные, полиядерные ассоциаты (кластеры, которые описаны ниже — в привитых фрагментах ПЭ-*np*-ПАК) и даже нитрат Cu(II) , адсорбированный на поверхности ПМАК при лиофильной сушке, в которых реализуются обменные взаимодействия [52]. При нейтрализации растворов ПМАК с помощью NaOH в процессе комплексообразования происходят структурные изменения в металлополимере и уже при $\alpha = 0.1$ разрушаются полиядерные кластеры и образуются димерные комплексы. Интересно, что близкая по структуре ПАК проявляет себя по-иному: с ростом α концентрация полиядерных комплексов возрастает, а моноядерных уменьшается. В зависимости от рН Cu(II) с **ионизированными ПМАК и ПАК образует комплексы симметрии D_{2h} и D_{4h} (димеры) [53]:**



При этом образуются две основные структуры координационных полимеров — квадратная планарная структура Cu(II) с четырьмя атомами кислорода двух карбоксильных групп, координационное число (КЧ) меди равно 4, расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ 0.196 нм. Вторая — биядерная координационная структура $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ — ионная пара с 8 атомами кислорода четырех карбоксильных групп. В этой структуре расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ также составляет 0.196 нм, а длина связи $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ равна 0.264 нм [54]. Такие координационно-сшитые сетчатые структуры более стабильны, чем их низкомолекулярные аналоги или исходные аммиакаты.

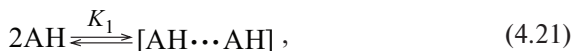


Необходимо учитывать, что структуры такого типа, как правило, — динамические образования и в течение времени в растворе могут изменяться, преобразуясь в более устойчивые. Имеется много примеров этому. Например [55], Cr_2TiCl_2 при небольшом избытке образует в ТГФ с сополимером стирол-*со*-метакриловая кислота, $M_w = 36\,000$, $M_w/M_n = 1.7$, растворимый продукт ($M_w = 41\,000$, $M_w/M_n = 1.9$). Все попытки удаления избытка Cr_2TiCl_2 переосаждением металлополимера непременно заканчивались сшиванием продукта. Различными физико-химическими методами (включая спектральные в сочетании с диализом) показано [56], что взаимодействие ионов Ca(II) с ПАК происходит через целый ряд промежуточных стадий: исходный Na^+ ионный комплекс связывается с карбоксильной группой бидентатно (а), затем формируется промежуточный монодентатный Ca(II) — комплекс (б), псевдомостичный с H_2O (в) и псевдомостичный с Na^+ комплекс (г) и, наконец, бидентатный хелатный комплекс (д):

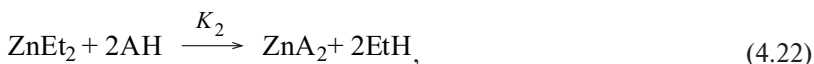


Взаимодействие металлоорганических соединений с поликислотами — на примере сополимера этилен-*со*-метакриловая кислота (НА) с диэтилцинком [57] — протекает через серию равновесных превращений, которые включают формирование кислотных димеров, образование карбоксилатов тетракоординированного, затем гексакоординированного (при избытке кислотных групп) цинка и, наконец, соли гексакоординированного **Zn(II)**:

кислотный димер —



тетракоординированный карбоксилат цинка —



гексакоординированный карбоксилат цинка —



гидрокарбоксилат —



Отметим, что для выявления структурных особенностей таких взаимодействий (табл. 4.2) удобно использование комбинации методов вискозиметрии, потенциометрии, турбидиметрии и УФ-спектрофотометрии.

Поскольку устойчивость комплексов зависит от многих факторов, предложены формальные (эмпирические) уравнения, связывающие молекулярную массу ПАК ($1.4 \leq \lg N \leq 2.4$, N — число мономерных звеньев) с константой комплексообразования ионов кальция и магния и ионной силой раствора ($0 \leq I \leq 1$), степенью протонирования (α). Константа образования комплексов **Ca(II) выше, чем Mg(II): при $I = 0.1$ моль/л (NaCl), $\lg N = 1.8$ и $\alpha = 0.5$ $\lg \beta_{\text{Ca}^{2+}} = 4.43$ и $\lg \beta_{\text{Mg}^{2+}} = 4.24$ [59]. Для пары Cu(II) и Ni(II) константа образования комплексов ML_2 (β) составляет 6.3 и 5.4 соответственно (для кальция при этих условиях $\beta = 4.6$). Ионы Mg(II) образуют менее устойчивые связи с ПАК, чем ионы Ba(II), Sr(II) и Ca(II). Изменения приведенной вязкости, удельной проводимости заряда полииона, наблюдаемые при нейтрализации MgO, меньше для ПАК, чем для ПМАК. При титровании 0,02M растворов ПАК гидроокисью бария [60] отмечен переход от менее**

свернутого к компактному клубку в области $0,3 < \alpha < 0,55$ и рассчитана разность величин свободной энергии для этих состояний: $\Delta G^\circ/N = 655-727$ кДж/моль.

Ряд устойчивости ($\lg \beta_2$) комплексов ионов металлов с ПАК или ПМАК, полученных при одинаковых условиях, представлен в виде $[61] \text{ Cu(II)} \gg \text{Ca(II)} \geq \text{Mg(II)}$. Поскольку ионы кальция связывают две соседние карбоксильные группы, их $\lg \beta_2$ имеет такую же величину, как и в случае дикарбоксильных лигандов.

Делаются попытки (в частности, на примере связывания ионов Ca (II) [62]) поиска уравнений, рассматривающих константы протонирования, диссоциации макрокомплексов как функции ионной силы (I) и температуры (T , К) по типу

$$pK_H = 4.856 - 0.984 I^{1/2} + 0.253 I - 198.7/T$$

для протонной диссоциации и

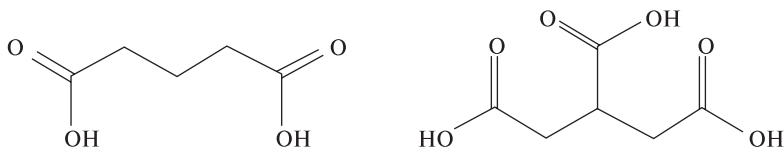
$$pK_{Ca} = 3.968 - 2.671 I^{1/2} + 0.750 I - 1102.3/T.$$

Таблица 4.2.

Ступенчатые константы образования некоторых макрокомплексов и их низкомолекулярных аналогов (по [58])

M	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg \beta$
Sm(III)	5.7	5.4	—	—	11.1
Eu(III)	5.7	5.2	—	—	10.9
Pr(III)	5.6	5.2	—	—	10.8
Cu(II)	4.8	4.2	—	—	9.0
Ni(II)	3.9	3.4	—	—	7.2
Co(II)	3.7	3.1	—	—	6.8
Sm(III)	6.2	5.9	—	—	12.1
Tb(III)	3.86	—	—	—	—
Cu(II)	5.9	5.2	—	—	11.1
Sm(III)	3.9	3.2	2.9	—	10.0
Eu(III)	3.8	3.2	2.9	—	9.9
Pr(III)	3.7	3.1	2.9	—	9.7
Cu(II)	3.4	2.9	—	—	6.3

Детально исследовано методом титрования и остановленной струи комплексообразование ионов **Al(III) со статистическим** сополимером акриловой и малеиновой кислот (состава 0.7:0.3, молекулярная масса 92000) [63]. Для сравнительного анализа в качестве моделей использовались низкомолекулярные аналоги — глутаровая (1,3-пропандикарбоновая кислота) и трикарболовая (1,2,3-пропантрикарбоновая) кислоты:



Основные выводы сводятся к тому, что доминирующая часть **Al(III)-комплексов внутрисферны и монодентатны**, включают депротонированные соседние COO^- -группы, константа депротонирования макролиганда $pK_d = 3.0$ (максимальная степень депротонирования достигается при pH 3.6), что значительно ниже, чем для низкомолекулярных аналогов (табл. 4.3). Определяющей стадией является реакция замещения молекулы воды внутри гидратационной оболочки алюминия карбоксильной группой макролиганда; константа скорости этой реакции ($k_1 = 3.1 \text{ c}^{-1}$) также ниже, чем для модельных лигандов. Положительное изменение энтропии активации указывает на меньшую степень гидратации в промежуточном комплексе. При нейтрализации в системе **Co(III)–ПАК** происходит формирование трехзарядных катионов по типу ионных пар, включающих полиакрилат-ион. При введении электролита их образование подавляется.

Величина Q описывает внешнесферные ассоциации и зависит лишь от электростатического взаимодействия. Кроме методов потенциометрического титрования, остановленной струи, различных вариантов спектральных и электрохимических методов существуют и другие способы количественной оценки эффективности образования карбоксилсодержащих макромолекулярных металлокомплексов. Один из них основан на эффекте тушения ионами переходных металлов люминесценции макромолекул с люминесцентными метками (0.1–0.3 мол.% групп 9-алкилантраценовой структуры) в разбавленных растворах при ионизации всех карбоксильных групп [64]. В этих условиях для комплексов **Ag(I), Cu(II) и Ni(II) с карбоксилсодержащими полимерами и сополимерами** в водно-солевых растворах при 25°C $K_{\text{уст}} > 10^8$ [65]. При соотношении $\beta > 0.5$ (отношение мольной концентрации ионов

Таблица 4.3.

Термодинамические и кинетические данные комплексообразования Al(III) с карбоновыми кислотами при 298 К [55]

	Глутаровая кислота	Трикарбал- лиловая кислота	Поликарбо- новая кислота
pK_{a_1}	4.37	3.72	4.0
pK_{a_2}	5.50	5.05	5.9
pK_{a_3}	—	6.6	7.8
pK_d	5.4	3.5	3.0
$\lg K_i$	1.15	1.15	0.54
$\lg(Q_0, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1})$	1.3	1.3	3.3
$k_1 [\text{с}^{-1}]$	37	19	3
$k_{-1} [\text{с}^{-1}]$	2.7	1.4	1.0
$k_2 [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
$k_{-2} [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
$\Delta H_i^0 [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$	20	28	19
$\Delta S_i^0 [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$	90	115	72
$\Delta H_d^0 [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$	0	0	0
$\Delta S_d^0 [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$	−100	−67	−57
$\Delta H_1^+ [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$	70	92	78
$\Delta S_1^+ [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$	30	70	20
$\Delta H_2^+ [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$	120	70	63
$\Delta S_2^+ [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$	90	30	−100

металла и карбоксильных групп полимера при разных фиксированных концентрациях полимера в растворе) часть ионов Cu(II) образует электровалентные контакты не с двумя, а с одной ионизованной карбоксильной группой, значения их $K_{\text{уст}}$ уменьшаются до 10^5 – 10^3 . Поскольку в формировании таких макрокомплексов определяющую роль играют электровалентные взаимодействия, которые могут разрушаться при увеличении ионной силы раствора (добавление в раствор нейтральной соли NaCl), $K_{\text{уст}}$ комплексов Cu(II) уменьшается (при $i = 0.1$ и 0.5 до $6 \cdot 10^7$ и $1 \cdot 10^7$ соответственно). На устойчивость ММС также оказывает влияние строение

Таблица 4.4.
Частоты валентных колебаний карбоксильных групп
в ИК-спектрах аддуктов MX_n с ПАК см^{-1} [31, 66]

М	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
	1700	1437	1400	1336
Fe(III)	1560	1440	1400	1313
Cr(III)	1546	1440	1394	1324
Co(II)	1546	1438	1390	1307
Ni(II)	1536	1436	1390	1300
Pd(II)	1520	1440	1393	1340
	1640			
Al(III)	1616	1449		
Fe(III)	1632, 1526			

карбоксилсодержащих сополимеров (изомерное строение карбоксилсодержащих звеньев). За счет усиления внутримолекулярных контактов (при взаимной компенсации зарядов карбоксильных групп и ионов металла) происходит компактизация макромолекул.

Значительную информацию о строении карбоксилатных узлов, как это детально проанализировано в гл. 2, дают инфракрасные спектры. В ИК-спектрах продуктов, не содержащих мостиковых COO^- -групп, наблюдается $\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$, а для мостиковых карбоксильных групп $\nu = 1520\text{--}1560 \text{ см}^{-1}$, ν_{as} и ν_{s} равны $1390\text{--}1440$ и $1300\text{--}1340 \text{ см}^{-1}$ соответственно (табл. 4.4).

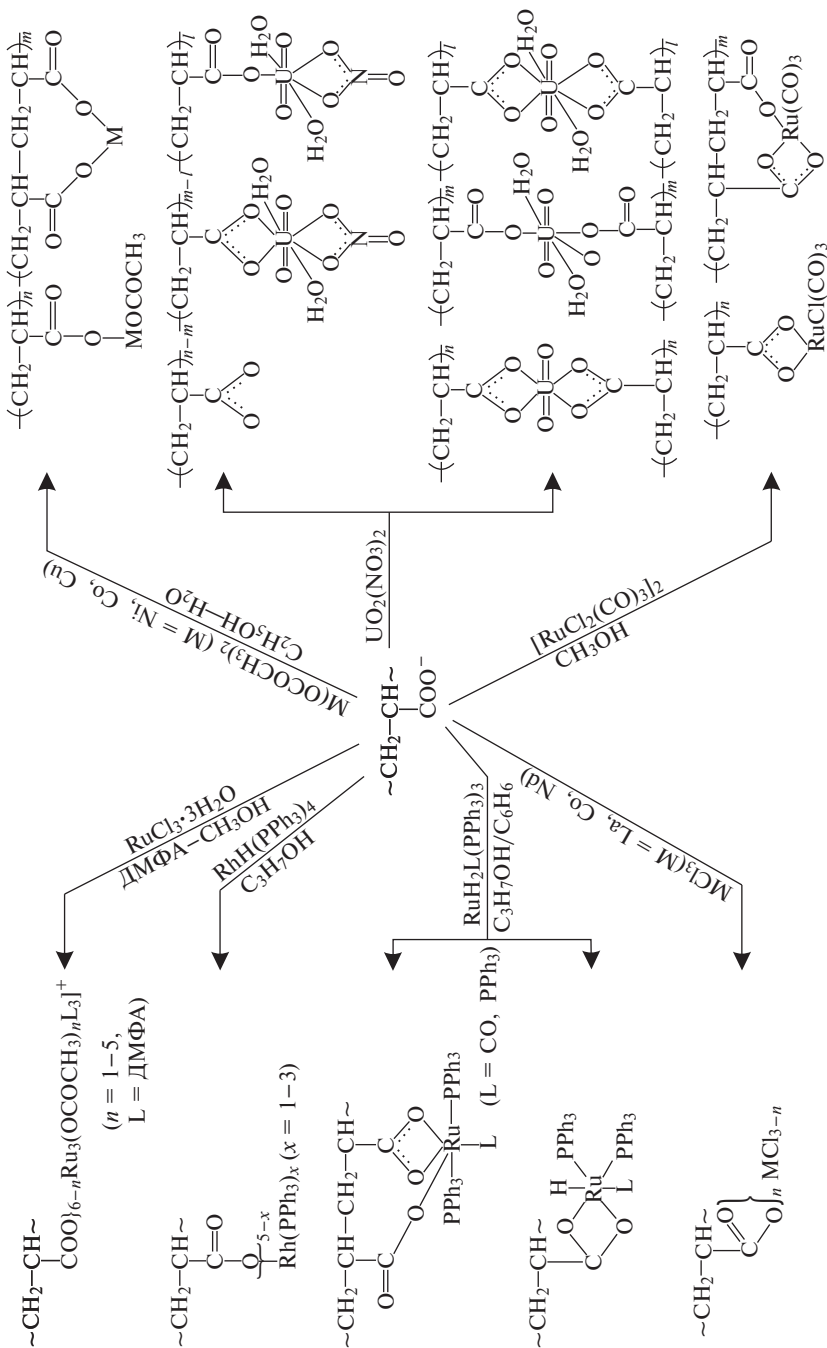
Характеристические полосы поглощения валентных колебаний COO^- в ИК-спектрах смеси (1:1) растворов нитратов металлов (1 моль/л) и 25% ПАК в случае $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ проявляются в области 1616 см^{-1} (ν_{as}), 1449 см^{-1} (ν_{s}), $\Delta\nu = 167 \text{ см}^{-1}$; а для $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в этой системе — $1632, 1526 \text{ см}^{-1}$ (ν_{as}), 1450 см^{-1} (ν_{s}), $\Delta\nu = 182$ и 76 см^{-1} .

Детально исследован механизм взаимодействия и структура ионносвязанных карбоксилатов редкоземельных элементов (РЗЭ) (см., например, [67, 68]). При добавлении ионов трехвалентных РЗЭ (Тб, Се, La, Eu, Nd и др.) к водным растворам ПАК, ПМАК и полиглутаминовой кислоты происходит образование внутрицепных комплексов, в которых на один ион металла приходится фрагмент из 10–13 мономерных звеньев. Методом лазер-индуцированной флуоресценции изучено состояние ионов **Eu(III)** в их поликарбоксилатах,

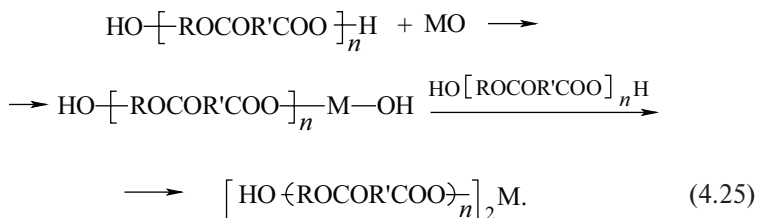
в частности содержание молекул воды в первой координационной сфере иона металла [69]. При соотношении $[\text{COO}^-]/[\text{Eu}^{3+}] \sim 20$ вокруг иона металла формируется своеобразная клетка из карбоксилат-ионов, каждый ион металла окружают от 5.5 до 8 молекул H_2O ($\text{pH} = 5.5$), при этом pH зависимость указывает на изменение конформации ПМАК в зависимости от числа молекул H_2O вокруг иона металла. Комплексы Ce(III) с ПАК, особенно низкомолекулярной, использованы [70] для получения CeO_2 . В то же время в связывании Tb(III) гидролизированным полиакриламидом принимают участие лишь группы COO^- ; амидогруппы в реакции не участвуют [50].

Металлы платиновой группы легко взаимодействуют с полимерными кислотами, при этом тип образующейся связи в значительной мере определяется их природой [34, 50, 71]. Так, мостиковое связывание в большей степени характерно для соединений рутения: полимер-связанный рутений ацетат имеет структуру μ_3 -оксо-металлоацетатного комплекса, тогда как родий(I) дает немостиковые комплексы (схема 4.1). Поли(карбоксилато)гидрокарбонилтрифенилфосфинрутений(II) и поли(карбоксилато)трифенилфосфинрутений(II) хлорид получены в результате реакции бензольных растворов $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ или $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с сополимерами акриловой кислоты и этилена, малеиновой кислоты и алкил- или арилвиниловых эфиров [72]. В последних карбоксильные группы малеиновых фрагментов выступают как моно-, так и бидентатные связывающие лиганды. Химические и физические свойства таких макромолекул определяются гидрофобностью, электроотрицательностью и объемом эфирных фрагментов. Эффективно связываются с сополимерами стирола и малеиновой кислоты соединения Rh и Pd [73].

В принципе, подобный механизм реализуется и при связывании комплексов f -элементов, например $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [50, 74–76]. Взаимодействие ионов уранила с карбоксильными группами приводит к изменению химической и физической природы соседних групп таким образом, что это облегчает вовлечение в процесс последующих групп. Наблюдаются различные варианты закрепления: ион $\text{UO}_2(\text{II})$ может связываться с двумя карбоксильными группами, являющимися монодентатными лигандами, или формирует хелаты с образованием несшитых и сшитых мостиковых структур. При этом около 85% карбоксильных групп хелатированы, что вызвано стерическими факторами, допускающими участие в таком взаимодействии лишь определенного количества карбоксильных групп. Комплексы уранила с ПАК имеют гексагональную (бипирамида) структуру, включающую две внутрисферные молекулы H_2O на каждый атом урана (схема 4.1).



Из многочисленных макрокомплексов с производными карбоновых кислот выделим наиболее распространенные, в частности макрокомплексы **Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) с сополимерами акрилонитрила (метакрилонитрила) и метакриловой кислоты [77], Cu(II) с сополимерами малеиновой кислоты и этилена, стирола или *n*-бутилвинилового эфира [78]. Обе карбоксильные группы фрагментов малеиновой кислоты включаются во взаимодействие, что сопровождается локальными изменениями вокруг цепи, ее конформация оказывает сильное влияние на соседние группы при комплексообразовании. Альтернативные сополимеры малеиновой и акриловой кислот формируют полихелатные комплексы с Cd^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} , которые более термостабильны, чем исходный макролиганд [79]. Соплимеры акриламида и акриловой кислоты (получаемые полимераналогичными превращениями — гидролизом полиакриламида) эффективно связывают катионы **Fe(III), Cu(II), Ni(II), Cr(III) и др. Представляют интерес макросоли Cr(III), Fe(III), Ni(II) и Co(II) с полиэтилен-гликольметакрилатфталатом**, а также продукты реакции полифункциональных сложных эфиров с амфотерными оксидами металлов [80]:**



Первым актом таких взаимодействий является образование металло-гидрокарбоксилатов, следующим — металлодикарбоксилатов. Более глубокие процессы заключаются в координации концевой гидроксильной либо карбонильной группы металлом, приводящей к возрастанию молекулярной массы образующихся продуктов. Вовлечение в реакцию реакционных групп таких полифункциональных макролигандов происходит в следующей очередности [81]: $-\text{COO}^- > \text{OH}$ -группы диола $>$ концевые группы полиэфира $>$ карбонильные группы полиэфира.

4.4. СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫМИ ПОЛИКИСЛОТАМИ

Особый интерес в качестве макролигандов представляют стереорегулярные поликислоты, в первую очередь, конечно, ПАК и

ПМАК. Изотактическую ПАК получают гидролизом полиизопренилакрилата, который синтезируют, используя в качестве катализатора BrMgC_6H_5 , при -78°C [82]. Изотактическую ПМАК получают методами полимераналогичных превращений — гидролизом изотактического ПММА (полимеризация метилметакрилата, иницируемая этилмагнийбромидом), степень изотактичности такого полимера ~90%, молекулярная масса $4.8 \cdot 10^4$ [83]. Синдиотактическая ПАК получается в результате радиационной полимеризации акриловой кислоты (иницирование γ -облучением ^{60}Co при -78°C в полярных растворителях) [84]. Из других подходов выделим превращение синдиотактического ангидрида ПАК, полученного циклополимеризацией, в синдиотактическую ПАК, а после его превращения в изотактический полиангидрид (нагреванием с пиридином) — в изотактическую ПАК [85].

Из-за сильных электростатических отталкиваний между фиксированными зарядами изотактический полиэлектролит имеет локальную спиральную конформацию (степень спиральности 0.72), в то время как атактические и синдиотактические цепи — конформацию плоского зигзага. Гибкость ПАК зависит от тактичности и природы растворителя и располагается в следующем порядке: изотактическая > атактическая > синдиотактическая (в органических средах) и синдио- > изо- > атактическая в воде.

Изо-ПМАК также имеет локальную спиральную конформацию, а синдио-ПМАК — конформацию плоского зигзага. Последний благоприятен для образования контактов между гидрофобными метильными группами и реализуется в неионизованных молекулах ПМАК в воде, в органических растворителях предпочтительно образование водородных связей $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ между соседними мономерными звеньями. Стереорегулярные структуры оказывают существенное влияние на природу конформационного перехода от компактных глобул к более развернутым сольватированным цепям [86]: наибольшему сближению метильных групп соответствует структура с плоскостью скольжения, когда все метильные группы расположены по одну, а карбоксильные — по другую сторону от плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. Добавление органических растворителей, содержащих неполярные группы, ослабляет взаимодействие метильных групп между собой и способствует переходу макромолекулы в более развернутую конформацию.

Представляет значительный интерес исследование специфики связывания MX_n стереорегулярными поликислотами, однако такие сведения крайне ограничены. Из общих соображений можно полагать, что различное конфигурационное строение по-

лимерной цепи может влиять на строение макрокомплекса, причем чем менее гибким является макролиганд, тем сильнее будет влияние макротаكتичности цепи. Давно замечена [50] большая разница в селективной сорбции ионов одновалентных металлов между синдио- и изотактическими ПМАК: при всех значениях степеней нейтрализации независимо от молекулярной массы и концентрации поликислоты активность иона натрия изменяется в ряду $\text{изо-} > \text{синдио-} > \text{атактическая}$. Формирование макрокомплексов с солями двухвалентных металлов также указывает на большое значение микроструктуры поликислот, например ПМАК. Особенности взаимодействия ионов металлов со стереорегулярной ПМАК состоят и в том, что соседние карбоксильные группы цепи включаются в образование поликомплекса — каждый ион Cu(II) реагирует с двумя соседними карбоксильными группами одной цепи изотактической ПМАК. Методами потенциометрического титрования, диализа и вискозиметрии установлено [75], что взаимодействие ионов Cu(II) , Mg(II) и Zn(II) с изотактической ПМАК различной степени нейтрализации ($\alpha = 0.3\text{--}0.9$) протекает по двухстадийной схеме: при высоких концентрациях Cu(II) образуются продукты состава 1:1, при низких — 2:1. В зависимости от α для

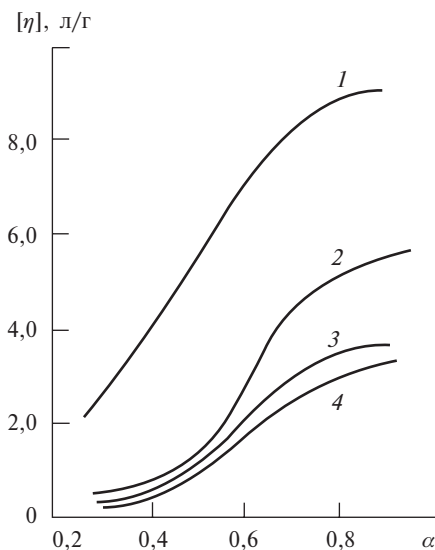


Рис. 4.1. Вискозиметрическое титрование при 25°C изотактической ПМАК без добавок (1) и в присутствии Mg(II) (2), Zn(II) (3) и Cu(II) (4) в зависимости от степени нейтрализации α

изотактической ПМАК характеристическая вязкость $[\eta]$ увеличивается от 2,0 до 9,9, а для макрокомплексов ПМАК с Cu(II) — лишь от 0.4 до 3.0 (рис. 4.1). Эти факты объясняются, как и в рассмотренных выше случаях, сжатием макромолекул ПМАК, увеличивающимся в ряду $\text{Mg(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)}$. Важную роль при связывании с изо- и синдиотактической полиметакриловой кислотами (ПМАК) играет и специфика реагирующих катионов. Так, изотактическая ПМАК в 1.5 раза реакционноспособнее по отношению к связыванию Cu(II) , чем синдиотактическая [2, 87], тогда как в случае Mg и Na наблюдается противоположная зависимость. При осаждении ПМАК из раствора ионами Cu(II) изотактический полимер выпадает в осадок при концентрации Cu(II) в три раза меньшей, чем требуется для осаждения синдиотактического полимера, в то время как для более гибкой макромолекулы ПАК такого влияния стереорегулярности на осаждение не наблюдается.

Взаимодействие ионов Mn , Co , Ni , Cu , Zn , Cd и Mg с изомерными поликислотами является эндотермическим процессом и, следовательно, комплексы стабилизируются за счет относительно больших энтропийных изменений. Как видно из рис. 4.2, ΔH всегда имеет более высокое значение для комплексов изотактической ПМАК, чем синдиотактической (за исключением комплексов с Cu(II)), и изотактические комплексы более напряженные. Различия между комплексами меди и магния (табл. 4.5) обусловлены всецело их природой: Cu(II) образует соединения ковалентного типа, Mn(II) — ионные с меньшими стерическими напряжениями и меньшими значениями ΔH .

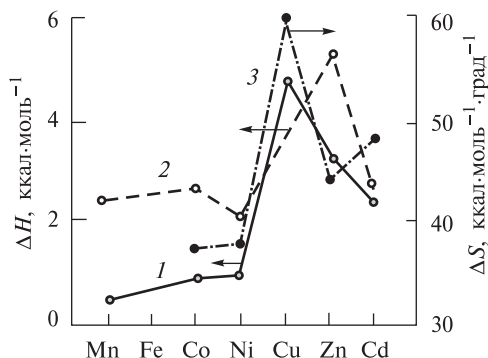


Рис. 4.2. Термодинамические параметры реакций ионов металлов с синдиотактической (1, 3) и изотактической (2) ПМАК: 1, 2 — изменение энтальпии, 3 — энтропии

Таблица 4.5.
Термодинамические данные комплексообразования **Cu(II)** и **Mg(II)**
с синдио- и изотактической ПМАК

Макрокомплекс	$K \cdot 10^{-7}$, л/моль	$-\Delta G$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , ккал/ (моль·град)
Cu(II) — синдио- тактическая ПМАК	400	13,2	5,1	61
Mg(II) — синдио- тактическая ПМАК	1,0	9,6	0,14	32,5
Cu(II) — изотакти- ческая ПМАК	1200	13,9	3,8	59
Mg(II) — изотакти- ческая ПМАК	0,4	9,1	0,8	33

Высокие значения ΔH и ΔS для макрокомплексов **Cu(II)** связаны с высвобождением молекул H_2O при их образовании: разрушаются две связи вода–металл, что приводит к увеличению энтропии. В то же время **Co(II)** по данным УФ-спектроскопии связывается с тремя карбоксильными группами одной полимерной цепи, что объясняется более сильным перераспределением заряда на полимерном анионе (вклад ковалентной составляющей в образование карбоксилатов **Co(II)** ниже, чем **Cu(II)**). Данные равновесного диализа показывают, что *изо*-ПМАК связывает **Cu(II)** в ~3 раза сильнее, а **Mg(II)** слабее (особенно при больших степенях ионизации), чем синдиотактическая. При этом **Cu(II)** образует ковалентные комплексы со строгой геометрией, а **Mg(II)** — ионные, в которых она менее определена, что может привести к различной зависимости степени ассоциации этих ионов с ПМАК от стереорегулярности полимера. Многие другие катионы эффективнее связываются синдио-, чем *изо*-ПМАК, атактическая ПМАК занимает промежуточное положение. Изучение процессов комплексообразования ПМАК часто помогают оценить ее конформационное состояние. Установление общих закономерностей связывания ионов металлов изомерными поликислотами, в особой мере аналогов ПМАК и ПМАК, требует дальнейших исследований.

4.5. ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ MX_n СШИТЫМИ ПОЛИКИСЛОТАМИ

Эти реагенты выпускаются в рамках промышленного производства ионообменных смол уже несколько десятилетий. Обычные слабокислые катионообменные смолы включают группы алифатических карбоновых кислот и содержат $\sim 3.5\text{--}5$ мг-экв кислоты на 1 г материала.

Катиониты, состоящие из сшитой ПМАК, получаемой непосредственно путем суспензионной сополимеризации ММА со смесью дивинилбензолов, содержат большее количество карбоксильных групп — $9\text{--}10$ мг-экв/г, что соответствует полимеру, в котором почти 100% боковых групп являются кислотными. Исчерпывающее описание таких синтезов приведено в многочисленных руководствах по получению ионообменных смол.

Чаще всего иониты переводят в нужную форму: непротонированную ($\alpha \rightarrow 0$), полностью протонированную ($\alpha \rightarrow 1$) и частично протонированную ($1 > \alpha > 0$) формы. Для переводов в непротонированную форму ионит обрабатывают 5%-м водным раствором NaOH, протонированную — промывают 1N раствором HNO_3 , частично протонированную — обработкой протонированной и депротонированной формы ионита рассчитанным количеством щелочи или кислоты. Наиболее характерные примеры: КБ-4 — омыленный сополимер метилового эфира метакриловой кислоты и дивинилбензола, АНКБ-50 — аминированный диметилвый эфир иминодиуксусной кислоты с хлорметилованным сополимером стирола с дивинилбензолом с последующим омылением эфирных групп; подобным же путем получают АНКБ-7 (конденсацией пиридина, полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина, модифицированных хлоруксусной кислотой).

Микросетчатые полимеры обеспечивают более удачную изоляцию карбоксильных групп при тех условиях, когда гелеобразные не оправдывают надежд. Однако и они имеют свои недостатки, например, концентрация карбоксильных групп ~ 1 ммоль/г может рассматриваться как предельная, выше которой проявляются эффекты внутриполярного взаимодействия — образуется значительное количество ангидридных циклов. Природа таких частиц, а также эластичность их пор позволяют использовать их в газо-

и в жидкофазных реакциях, как в водных, так и в неводных средах. Максимальная рабочая температура для слабокислотных смол составляет около 125°C.

В литературе уделено значительное внимание этому классу полимеров (см., например, монографию [88]), в основном, из-за широкого распространения и систематических исследований карбоксильных катионитов (типа КБ-2) и амфолитов (например, АНКБ-2, АНКБ-50 и др.).

Основные закономерности, наблюдаемые при связывании MX_n такими макролигандами, сводятся к следующему. Состав координационных центров зависит от условий предсорбционной обработки полимера, степени ионизации α карбоксильных групп. При $\alpha \rightarrow 0$ превалируют структуры с максимальным числом неионизованных карбоксильных групп. При высоких значениях α в результате значительного электрического поля у поверхности макролиганда доминирующим является ионный тип связи $\text{M(II)}-\text{ПАК}$. **Координационный узел может включать как протонированные, так и непротонированные группы, например, у $\text{Cu(RCOO}^-\text{)}_2(\text{RCOOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ четыре карбоксильные группы находятся в плоскости квадрата, а две молекулы воды — в вершинах октаэдра [89].** На состав образующихся продуктов существенное влияние оказывает и степень связывания функциональных групп ионом металла, т. е. концентрация связанного металла («нагружение» полимера): с увеличением степени связывания функциональных групп металлом величина $K_{\text{уст}}$ уменьшается. Это вызвано энергетической неоднородностью поверхности, стереохимической и геометрической дефектностью образующихся центров (в том числе и из-за меньшего числа доступных лигандных групп). Важная роль при этом отводится изменению подвижности полимерной матрицы путем контролируемого сшивания, введения других функциональных групп в полимер и т.п. Особенности строения сшитых лигандов могут вносить определенные изменения в состав, структуру и прочность образующихся продуктов, приводить к инверсии рядов устойчивости. Так, если константы устойчивости комплексов с несшитой ПМАК убывают в ряду $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$, **то для сшитой ПМАК устойчивость комплексов (вероятно, из-за образования комплексов Zn(II) тетраэдрической структуры) изменяется в другой последовательности: $\text{Cu(II)} \gg \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$ [2].** **Как правило, реализуется преимущественно смешанно-диффузионный механизм связывания.** В зависимости от степени сшивания таких макролигандов, концентрации и природы MX_n в растворе может изменяться вклад

внешней или внутренней диффузии в кинетику процесса. Вероятно, подобный механизм имеет место и при закреплении MX_n карбоксилсодержащими фрагментами «мозаичных» гелей [90].

Таким образом, многообразие форм связывания переходных металлов карбоксилсодержащими полимерами предоставляет значительные возможности для тонкого регулирования состава и структуры координационных узлов, типов реализуемых в них связей. Варьируя условия связывания (предреакционная обработка полимера, pH и ионная сила, природа среды, концентрационные соотношения и др.), можно добиться желаемых результатов.

4.6. ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОКОМПЛЕКСОВ С ПРИВИТЫМИ И БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Сополимеры на основе привитых и блок-сополимеров удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к конструированию макролигандов нового типа с полимернесущими функциональными группами. И хотя эти методы были разработаны, в основном, для получения композиционных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами или придания новых свойств модифицируемым полимерам [91, 92], такие «двуслойные» материалы с карбоксильными группами оказались интересными объектами для формирования макромолекулярных металлокомплексов. Так, макролигандные свойства привитых полимеров во многом определяются типом полимера-подложки, количеством и длиной привитых карбоксильных фрагментов, характером их распределения в материале: локализованы ли они только на поверхности полимера, образуя внешнее покрытие, формируют слой с некоторой диффузионной протяженностью в глубину полимера, к которому привиты, или распределены равномерно по всему его объему (рис. 4.3).

Общая схема получения таких карбоксилсодержащих макролигандов в упрощенном виде может быть сведена к следующему [93, 94]. Полимер, к которому прививаются карбоксилатные фрагменты (чаще всего ПЭ, ПП, СЭП, ПВХ, ПТФЭ, ПС, целлюлоза и др.) подвергают механическому, химическому (индуцированное иницирование, озонлиз, окислительно-восстановительные системы и т.д.), радиационно-химическому (γ -излучение ^{60}Co , ускоренные электроны, низкотемпературная газоразрядная плазма низкого давления, плазма тлеющего низко-, высоко- и свехвысокочастотного разряда, коронного разряда и др., УФ-облучение) в присутствии

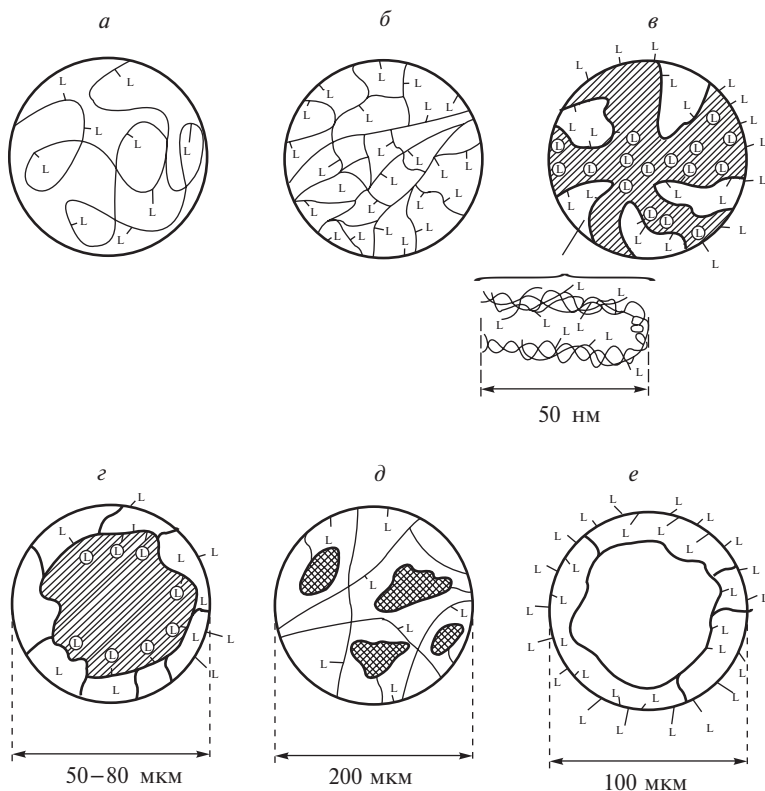
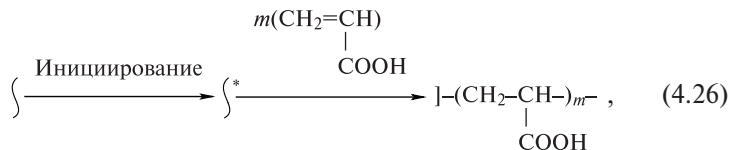


Рис. 4.3. Схематическое изображение распределения карбоксильных групп в полимерах различных типов: линейном или разветвленном (*a*), слабо сшитом (набухающем) (*б*), сильно сшитом (макропористом) (*в*), макролиганде с привитым функциональным покровом (*г*), полимере с микрокапсулированными частицами (*д*), лиганде смешанного типа (*е*)

(либо путем пост-эффекта) прививаемых кислот. Такое инициирование приводит к образованию на поверхности или в приповерхностном слое стартового полимера активных центров — свободных радикалов, ион-радикалов, ионов, на которых и происходит прививочная полимеризация. Прививочная полимеризация акриловых кислот может быть гомофазной (прививка в растворе полимеров) или гетерофазной — газофазной или суспензионной. Последний тип процессов может быть представлен схемой:



I — поверхность полимера

Одним из наиболее эффективных методов прививочной полимеризации непредельных кислот является газофазная прививочная полимеризация акриловой или метакриловой кислот на поверхность ПЭВП за счет плазмохимической обработки. Например, образование монослоя из карбоксильных групп на поверхности полимера-порошка с $S_{\text{уд}} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$ эквивалентно прививке 1% масс. акриловой кислоты. Как правило, толщина прививаемого слоя не превышает 10–30 нм, для ее прививочной полимеризации может быть использовано не только глубоко проникающее излучение, но и низкотемпературная ВЧ-газоразрядная плазма (рис. 4.4.). Вклад в суммарное действие такой плазмы вносят электроны, ионы, радикалы, возбужденные частицы, электромагнитное излучение, а сам элементарный акт внедрения мономера в структуру полимера катализируется электронно-ионной бомбардировкой этой поверхности (табл. 4.6) [95].

Таблица 4.6.
Прививочная полимеризация акриловой и метакриловой кислот на ПЭВП,
инициированная ВЧ-разрядом*

Прививаемый моно- мер	Степень прививки	
	Мас. %	10^4 моль/г
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	2.0	2.8
То же	9.1	12.6
То же	13.5	18.8
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2.7	3.7
То же	7.0	9.7
То же	12.0	16.7
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	20.0	27.6

* Полимер-подложка — ПЭ, мощность $1 \text{ Вт}/\text{см}^3$, время пребывания в разряде — 1 с, температура мономера и подложки 20°C

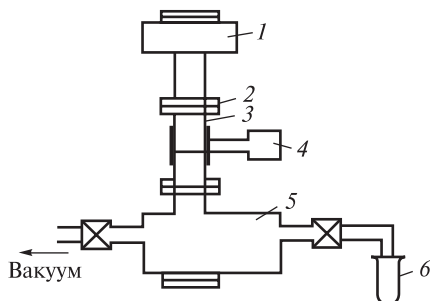


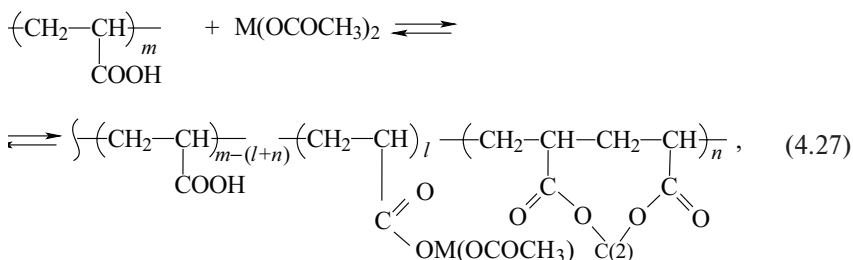
Рис. 4.4. Схема установки для ВЧ-прививки мономеров на поверхность полимера-основы: 1 — емкость для полимера (порошка), 2 — вакуумный затвор, 3 — кварцевая разрядная труба, 4 — ВЧ-генератор, 5 — реактор с перемешиванием, 6 — емкость для прививаемого мономера

Из особенностей газофазной прививочной полимеризации АК и МАК к порошкообразному ПЭВП отметим высокие значения радиационно-химического выхода G_M как при иницировании γ -излучением более 2000 молекул/100 эВ поглощенной энергии при 20°C, так и высокую эффективность ВЧ-прививки (табл. 4.6): из-за достаточно высокой упругости паров этих мономеров при температуре прививки достижение 5–10 мас.% не представляет экспериментальных трудностей. Характерным свойством прививочной полимеризации АК на ориентированные ПЭ-пленки является образование стереорегулярных (изотактических) структур в привитых фрагментах [96]. По мере увеличения его толщины упорядоченность в привитой ПАК, связанная с ориентированным характером мономерных молекул в адсорбированном слое, заметно ухудшается. Наиболее важными факторами, определяющими стереорегулярность привитых сополимеров, является структура участков, на которых происходит прививка: размер пор, надмолекулярная структура и др. На примере газофазной прививочной сополимеризации винилиденхлорида и акриловой кислоты, прививаемых на вытянутые полиамидные волокна нейлона-66, обнаружена возможность матричного синтеза макромолекул с задаваемым подложкой распределением мономеров [97]. Эффект матричной сополимеризации вызван избирательной сорбцией молекул акриловой кислоты на пептидных группах волокна, в результате чего на полимере-подложке образуется сорбционный слой, состав которого отражает чередование ее структурных элементов. Этот порядок сохраняется и в формирующихся в сор-

бционном слое макромолекулах сополимера. В случае прививки акриловой кислоты к ПЭВП-порошку стереорегулярных структур не обнаружено [98].

Гетерофазные привитые полимеры — вид сополимеров, отличие которых состоит в том, что практически все реакционноспособные группы вынесены на поверхность и при суспензионном способе связывания доступны для реагентов, в том числе и солей металлов. Прививкой акриловой и метакриловой кислот получают ионообменные мембраны (см., например, [99]). На примере связывания $Rh(III)$ показано [100], что прочное связывание с привитыми фрагментами даже небольших количеств металла (0.005–0.08%) улучшает термические, электрические и оптические свойства сополимеров.

Общая схема связывания $M(OCOCH_3)_2$ в водно-спиртовой суспензии с привитой на полиэтилен поли (акриловой кислотой) (ПЭ-*np*-ПАК) может быть представлена в следующем виде [101, 102]:



$M = Cu, Ni, Co$; J — поверхность полимера.

Согласно схеме часть карбоксильных групп привитого покрова не вступает в реакцию, а закрепление **$M(II)$** осуществляется как за счет одной карбоксильной группы с образованием смешанно-лигандных продуктов (монозамещенная форма $C(1)$), так и за счет двух (дизамещенная форма $C(2)$ — «ангидридные» циклы) карбоксильных групп привитых фрагментов. Равновесие этой реакции устанавливается почти сразу же после смешения компонентов. С повышением температуры (10–60°C) количество связанного **$M(II)$** возрастает почти линейно (табл. 4.7). Увеличение мольного соотношения $[M(II)]_0/[COOH]_0$ повышает степень участия карбоксильных групп в реакции, однако даже при избытке $M(OCOCH_3)_2$ значительная доля их не вовлекается в процесс. Концентрационная зависимость (рис. 4.5) связывания **$M(II)$** от соотношения $[M(II)]_0/[COOH]_0$ носит лэнгмюровский характер. Ее анализ с применением преобразованного уравнения изотермы

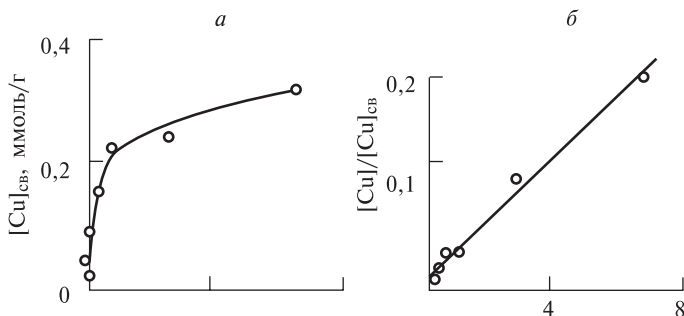


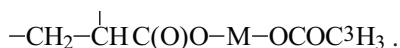
Рис. 4.5. Концентрационная зависимость степени связывания $Cu(II)$ функционализированным полимером ПЭ-*np*-ПАК и сополимером стирола: *а* — $[Cu]_{cb} = f[Cu]$, *б* — $[Cu]/[Cu]_{cb} = f[Cu]$ (изотерма Ленгмюра)

локализованной адсорбции Ленгмюра приводит к $K = 300$ л/моль и $k = 0.35$:

$$[Cu(II)]/[Cu(II)]_{cb} = 1/K + (1/k)[Cu(II)],$$

(где $[Cu(II)]$ — **концентрация $Cu(II)$ в растворе**, k — константа, отвечающая предельному связыванию (насыщенной адсорбции) $Cu(II)$ карбоксильными группами). Эти величины свидетельствуют о том, что привитые фрагменты при взаимодействии с MX_n , по степени доступности функциональных групп ведут себя подобно гомополимерам (во всяком случае в рассматриваемых условиях). Наблюдаемые закономерности сохраняются и при увеличении степени прививки ПАК от 1.5 до 11.0 мас.% (0.2–1.5 ммоль/г, средняя толщина привитого слоя 4–30 нм).

Важно выявить соотношение между формами $C(1)$ — одноточечным связыванием $M(II)$ и $C(2)$ — циклическим связыванием как функцию условий реакции, что удастся сделать, используя на стадии иммобилизации $M(II)$ меченные тритием соли $M(OCOC^3H_3)_2$ [94]. Радиоактивность конечного продукта будет определяться тогда лишь содержанием формы C_1 :



Соотношение между иммобилизованным переходным металлом и радиоактивностью продукта характеризует содержание продуктов C_1 и C_2 . Как видно из табл. 4.7, с ростом концентрации $Cu(OCOC^3H_3)_2$ в растворе доля C_1 увеличивается. Однако в отличие от отмечаемого во многих работах преимущественного образования продуктов состава 1:1 в случае ионизованной ПАК в системах ПЭ-

пр-ПАК–М (II) вклад таких структур не превышает 8.2 мол.% для Cu(II), т. е. рассматриваемая реакция сильно сдвинута в сторону образования циклических продуктов типа C_2 . Наиболее вероятно, что, как и в случае изотактической ПАК, циклизация осуществляется за счет соседних звеньев одной привитой цепи. При повышении температуры реакции соотношение между формами C_1 и C_2 незначительно увеличивается в связи с повышением доли вовлекаемых в реакцию карбоксильных групп.

Отметим, что в реакции участвуют до 70% карбоксильных групп, чему благоприятствует растворимость привитого слоя в условиях реакции. В этих системах моделируется ситуация: нерастворимая полимерная подложка – растворимый привитый слой. Другими словами, в системах на основе ПЭ-*np*-ПАК реализуются преимущества растворимых (относительная гибкость привитых цепей, доступность функциональных групп, высокая концентрация их в полимерном домене и др.) и трехмерных сшитых (легкость выделения продукта из реакционного объема, преобладание структурно-однородных комплексов и др.) полимеров.

Таблица 4.7.
Характеристика связывания Cu(II) ПЭ-*np*-ПАК [93].

	$T, ^\circ\text{C}$	[Cu(II)] _{св}		Концентрация, мол. доли*		
		мас. %	Ммоль/г	[–COOH]	[C_1]	[C_2]
2:1	60	2,48	0,39	0,28	0,06	0,66
1:1	60	2,07	0,325	0,44	0,08	0,48
0,5:1	60	1,51	0,24	0,53	0,01	0,46
0,3:1	60	1,37	0,22	0,56	0,01	0,43
0,2:1	60	0,94	0,15	0,70	0,002	0,295
0,1:1	60	0,55	0,087	0,83	0,002	0,17
0,05:1	60	0,29	0,045	0,91	0,003	0,09
0,02:1	60	0,20	0,032	0,93	0,001	0,064
1:1	20	1,96	0,31	0,43	0,05	0,52
1:1	40	2,03	0,32	0,43	0,07	0,50
1:1	80	2,35	0,37	0,37	0,11	0,52
1:1	90	2,69	0,42	0,25	0,09	0,66

* Содержание привитых фрагментов составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

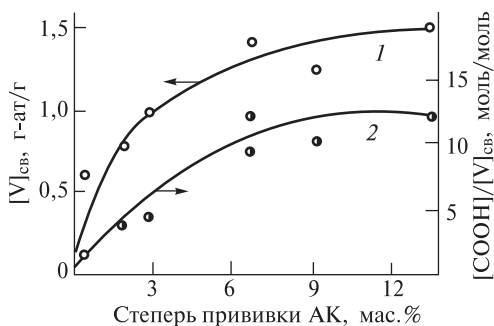


Рис. 4.6. Взаимодействия в системе ПЭ-*np*-ПАК-VO (OC_2H_3)₃ при 60°C в гептане: 1 — зависимость количества связываемого ванадия от степени прививки акриловой кислоты, 2 — среднее число звеньев АК, приходящееся на один атом связанного ванадия

Таблица 4.8.

Ковалентное связывание MX_n ПЭ-*np*-ПАК в неводных средах [95]

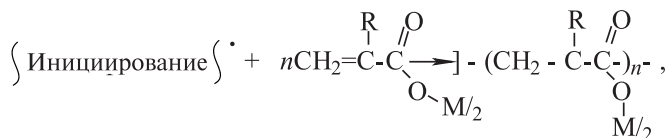
MX_n	Содержание связанного переходного металла, ммоль/г	f , моль/моль $[-\text{COOH}]_0$
TiCl_4	0.06	0.07
VCl_4	0.14	0.18
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.138	0.17
$\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	0.045	0.056
NiL_2 (L — остаток нафтенной кислоты)	0.024	0.030
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.067	0.085
$\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	0.22	0.03
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	0.15	0.19
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.25	0.31
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	0.10	0.13
$\text{Co}(\text{acac})_2$	0.32	0.40
$\text{VO}(\text{acac})_2$	0.08	0.10
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	0.053	0.066

Примечание. Привито 5,6 мас. % ПАК (0,8 ммоль/г)

Другие закономерности имеют место при взаимодействии MX_n с ПЭ-*np*-ПАК в неводных средах [103]. На эффективность связывания оказывает существенное влияние толщина привитого слоя. Так как наружные фрагменты функционального покрова доступнее для реакции, чем глубинные, то с повышением степени прививки эффективность реакции уменьшается. В частности, при степени прививки 0.5 масс.% почти каждая карбоксильная группа реагирует с $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (или с $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), тогда как прививка 13.5 масс.% ПАК приводит к тому, что на каждый атом ванадия приходится цепочка из 12 звеньев ПАК (рис. 4.6).

Наиболее вероятно, что закрепление ацетилацетонатов и карбоксилатов переходных металлов в неводных средах происходит по механизму обмена лигандов, однако степень участия привитых групп в таких реакциях невысока. Как и в рассмотренных выше случаях, MX_n с громоздкими заместителями труднее вступают в реакции обмена лигандами (табл. 4.8). Для сравнения отметим, что растворимость карбоксилатов $\text{Cu}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ ($n = 3, 7, 11, 17$ и 29) в ПЭ низкой плотности при 90°C может увеличиваться на несколько порядков, если полимер предварительно окислить, так как в этом случае происходит связывание соли путем обмена лигандами [50].

Перспективным представляется подход, основанный не только на прививке карбоксилсодержащего лиганда с последующими реакциями насаивания соли металла, но и прямой одностадийный метод прививочной полимеризации солей напредельных карбоновых кислот как специфических металлосодержащих мономеров. Принципиальная схема такого (скорее всего суспензионного) процесса может быть представлена схемой



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$; J — поверхность полимера-подложки

Однако до сих пор такой метод не получил широкого распространения, вероятно из-за экспериментальных трудностей.

Карбоксилсодержащие блок-сополимеры — это амфифильные полимеры (блок-иономеры) с микрофазной разделенной структурой, один из фрагментов которой («якорь» или «ядро») представляет собой полимер, не растворимый в дисперсионной

среде, а второй («оболочка», «корона»), наоборот, растворим в ней; они получили развитие лишь в последние годы. Такие системы называют также сурфактантами (поверхностно-активными веществами); их химия и физика достаточно хорошо изучены (см., например, [104]). Ядро при этом может подвергаться дополнительному сшиванию, образуя монодисперсные ламеллы со структурой «волосатый мяч» в случае ПЭ-блок-ПМАК. Возможны варианты, когда покров (например, из ПС) не набухает в воде, а фаза шитого блока набухает в ней. Толщина фрагментов, как правило, составляет десятки нанометров. Основной метод их получения — последовательная анионная полимеризация соответствующих мономеров, а иногда и в сочетании с последующими полимер-аналогичными превращениями. Таким способом получен, например, блок-сополимер ПС-блок-ПАК, сшивке были подвергнуты лишь цепи ПАК, которые составляют внешний блок сополимера (рис. 4.7) [105, 106]. Такие системы образуют сферические полимолекулярные мицеллы в воде или смеси воды с тетрагидрофураном, причем в процессе сшивки диаметр мицелл возрастает с 17 до 24 нм.

Как известно, в селективных растворителях блок-сополимеры типа ПС–ПАК (блок-иономеры) существуют в виде обращенных



Рис. 4.7. Трехступенчатый синтез блок-сополимера со сшитой структурой: 1 — образование амфифильного блок-сополимера ПС-блок-ПАК, 2 — самосборка блок-сополимера в полимерную мицеллу, 3 — сшивка гидрофильных сегментов оболочного слоя

мицелл. В органических растворителях блок-сополимеры разделяются (сегрегируют) на микрофазы со сферической, цилиндрической и ламеллярной морфологией (рис. 4.8). Ионы металлов связываются с карбоксильными группами ядра мицелл за счет образования ковалентных или ионных связей. В последние годы для этих целей разработаны и более сложные блок-сополимеры, например диблочный сополимер (метилтетрациклододецен)₄₀₀ (2-норборнен-5,6-дикарбоновая кислота)₅₀ [107]. Ионы Ag, Au, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt и др. образуют макрокомплекс со звеньями ядра мицеллы, «нагружение» металлом может достигать достаточно больших величин, в оптимальных вариантах выше 1г/г блока ПАК (рис. 4.9).

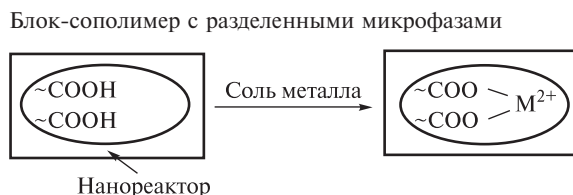


Рис. 4.8. Принципиальная схема получения блок-сополимера и формирования в нем макрокомплекса

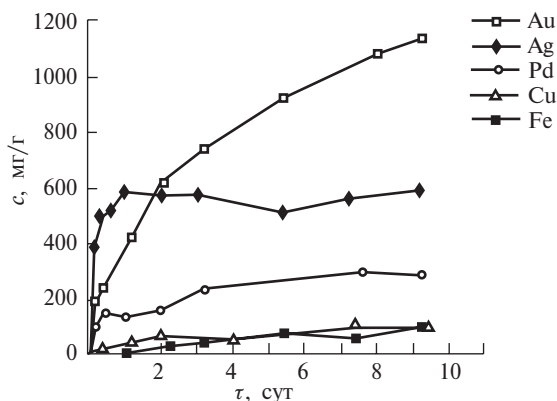
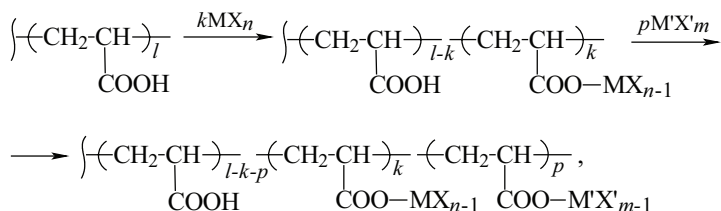


Рис. 4.9. Изменение «степени нагружения» ионами металлов блок-сополимера (метилтетрациклододецена)₄₀₀ (2-норборнен-5,6-дикарбоновой кислоты)₅₀ во времени (C — емкость, мг металла/г полимера)

4.7. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ

Существует много проблем, для решения которых необходимо связывание с поликислотами не менее двух разнородных ионов металлов. Используются два варианта получения таких гетерометаллических поликомплексов. Первый из них наиболее простой — одновременное связывание разных металлов с поликислотами (соосаждение), второй — последовательное связывание. В последнем случае полученный макрокомплекс (с вакантными карбоксильными группами) является специфическим лигандом для связывания второго металла (M'). Часто такие продукты называют «комплексы комплексов». Так, для полимеров с привитым функциональным покровом сравнительно легко подбираются условия введения $M'X'_m$, которые не оказывают существенного воздействия на состояние уже закрепленного MX_n [108]. Наиболее удобны для этого методы последовательного ковалентного либо донорно-акцепторного взаимодействия металлокомплексов с однотипными функциональными группами полимера. Такие реакции были осуществлены для полимеров различных типов, включающих карбоксильные группы, например, по схеме [109]



$M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}; M' = \text{Ti(IV)}, \text{V(IV)}, \text{V(V)}, \text{Zr(IV)}.$

(4.28)

Специальными исследованиями установлено, что при введении $M'X'_m$ не происходит замещения связанного MX_n . Степень связывания M и M' , концентрационные отношения, природа связи переходного металла с полимером и структура иммобилизованного металлоцентра подчиняются тем же закономерностям, что и в случае связывания отдельных соединений, например $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$ или TiCl_4 . Хотя такие методы и не позволяют осуществлять эффективный контроль за распределением пере-

ходных металлов на полимере, однако заданные количественные соотношения между ними могут быть достигнуты варьированием условий реакций.

Можно было полагать, что в таких полимерных комплексах M и M' пространственно удалены и представляют собой слабо взаимодействующие (или даже разобщенные) центры, хотя и связанные между собой полимерной цепью. Однако изучение магнитного поведения иммобилизованных на ПЭ-*np*-ПАК систем $Ni(II)$ [или $Co(II)$]- $V(IV)$ позволило выявить [100], что даже при статистическом распределении переходных металлов система не является полностью разобщенной (в смысле локализации электронов). Так, зависимость $1/\chi_M = f(T)$ для закрепленного $Ni(II)$ ($\mu_{эфф} = 3,77 \mu_B$ при 298 К) имеет небольшой изгиб при 110 К (рис. 4.10), свидетельствующий о наличии слабых спин-спиновых антиферромагнитных взаимодействий между ионами иммобилизованного никеля. Наслаивание на этот образец $VC l_4$ приводит к изменению магнитного поведения системы: зависимость $1/\chi_M = f(T)$ для полимерных биметаллических комплексов строго следует закону Кюри-Вейса ($\theta = 5$ К), что свидетельствует об исчезновении взаимодействий между ионами $Ni(II)$.

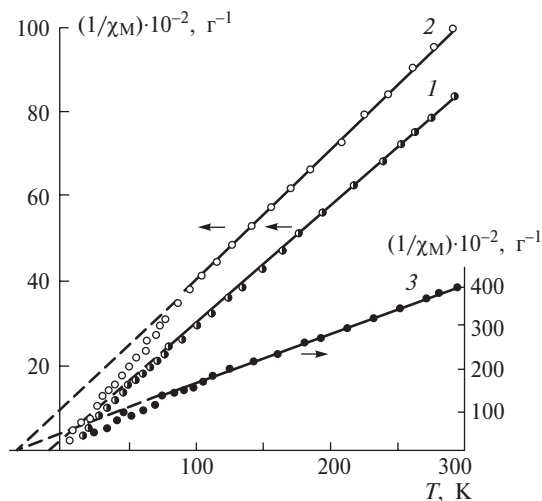
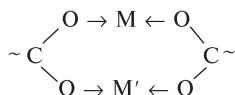


Рис. 4.10. Магнитные свойства металлокомплексов, закрепленных на ПЭ-*np*-ПАК: 1 — ПЭ-*np*-ПАК + $NiCl_2$ + $VC l_4$; 2 — ПЭ-*np*-ПАК + $NiCl_2$; 3 — ПЭ-*np*-ПАК + $VC l_4$

В случае биметаллических комплексов возможно образование ионных мостиковых комплексов по типу



Сообщалось [100] о приготовлении LaMnO_3 с использованием ПАК. Для этого может быть использована конденсация металлокарбоксилата с солью металла или же смеси солей металлов в присутствии полимера [111].

Для сравнения отметим, что даже в растворах, содержащих разнородные катионы, например Mo(V) и M(II) ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$ и Ni), в случае, когда один из них либо оба имеют асимметричное строение (т. е. когда повышенная электронная плотность локализуется на периферии иона) образуются ассоциаты [112], в основном за счет мостиковых лигандов или (реже) путем переноса заряда. Образующиеся ассоциаты являются полядными гетерометаллическими комплексами. Подобные реакции, по-видимому, имеют место и в макрокомплексах, однако они осложнены еще влиянием макроцепи. Таким образом, даже при связывании гетерометаллических комплексов со статистическим распределением MX_n и $\text{M}'\text{X}'_m$ иммобилизованные системы не являются электронно-разобщенными: между парамагнитными металлами наблюдаются взаимодействия кооперативного характера.

4.8. ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

На примере $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ продемонстрирована возможность связывания с лигандами смешанного типа — с органо-неорганическим гибридом SiO_2 , к которому привит (радикальной сополимеризацией в присутствии SiO_2) сополимер акриловой кислоты с *m*- или *n*-дивинилбензолом [113]. Подобным путем осуществляется прививка АК на поверхность кремниевых пластин, иницируемая ее свободнорадикальной полимеризацией с использованием самособирающихся тонких слоев азоинициатора, и происходит образование «щетиистой» поверхности [114] (схема 4.2).

Слоистые ультратонкие пленки на основе ионизованных поликислот — самособирающиеся поликатионы — новые материалы, получаемые последовательной адсорбцией полимеров на поверх-

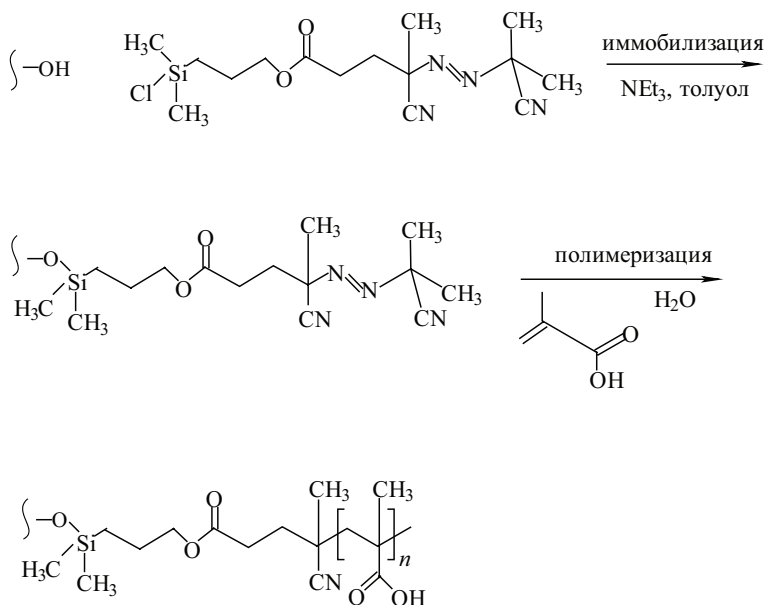


Схема 4.2

ности твердых веществ [115—117]. Интересен путь их образования — окислительное растворение металлов [118]. В этом случае металлы либо их оксиды (**Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn—Co**) обрабатывают смесью кислот $\text{C}_3\text{—C}_{40}$ (включая и ароматические) в присутствии полипропиленгликоля и воды. Реакционную смесь перемешивают при 75°C , затем удаляют воду при 150°C . Образующиеся высокомолекулярные карбоксилаты металлов растворимы в октане, циклогексане, CCl_4 , бензоле, ТГФ и др., однако очень медленно (в течение нескольких дней) высаживаются из них. Они представляют собой «обратные мицеллы» (рис. 4.11), в которых внутренним «ядром» является неорганическая часть, имеющая размер 3–8 нм, а наружной оболочкой — органическая часть (карбоксилаты). «Молекулярная масса» таких мицелл, определенная по скорости седиментации, оценивается в $5 \cdot 10^4\text{—}1.5 \cdot 10^6$. В свою очередь, эти частицы могут агрегировать (особенно в полярных растворителях, удаляющих «органический» покров) с образованием кристаллитов размером 10–30 нм. Такие карбоксилаты могут быть и гетерометаллическими. Образующиеся продукты — эффектив-

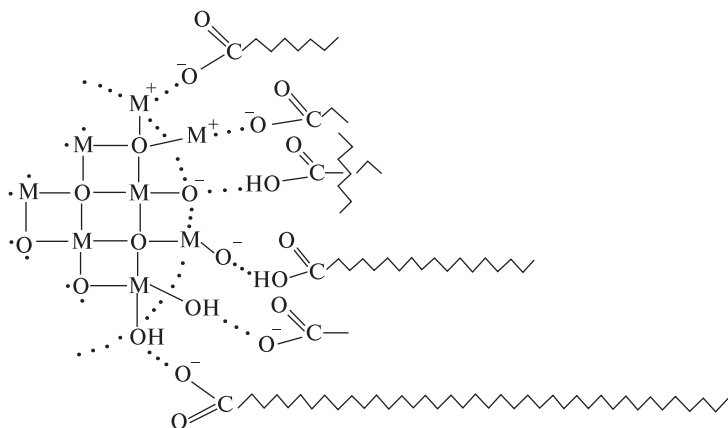


Рис. 4.11. Схематическое изображение области кристаллического «неорганического ядра» и органической части полимерных металлокарбоксилатных комплексов

ные катализаторы различных процессов. Катализ протекает на границе раздела между растворимым слоем и «ядром» и имеет много общих черт с гомогенным. Скорее всего, это новый вид межфазного катализа. Комплексы такого типа могут быть также гетерогенизованы из органического растворителя на поверхность другого полимера.

Особую актуальность приобрела проблема поведения дисперсий и растворов акриловых полимеров, содержащих карбоксильные группы, в составах красок для защиты металлов и клеев, а также в качестве регуляторов свойств различных дисперсных систем, в частности диспергаторов оксидов металлов в производстве керамики. Поликарбоксилаты металлов образуют высокоактивные с большой удельной поверхностью керамические оксидные порошки [119]. Для этого применяют комплексы ПАК с дивалентными, тривалентными и тетравалентными металлами [120]. Это требует детального исследования процессов адсорбции и десорбции, протекающих на поверхности частиц дисперсий при их контакте с карбоксилсодержащими полимерами [121]. Так, исследование кинетики растворения оксида меди (II) [122] или ZnO [123] полиакриловой кислотой (в присутствии пероксида водорода) показало, что скорость этих реакций зависит от количества адсорбированной ПАК. В свою очередь, адсорбция ПАК на меди увеличивается с повышением ее молекулярной массы и ее снижение приводит

к увеличению скорости растворения меди, определяющейся скоростью десорбции солей ПАК [124].

Большое внимание уделяется гибридным органо-неорганическим материалам, так называемым полиэлектролитным цементам, которые впервые были синтезированы в конце 1960-х годов [125]. Основное направление их использования — изготовление керамики, включая использование в зубной и биомедицинской технике, благодаря их хорошей биосовместимости и адгезии. Чаще всего их получают по реакции ПАК с оксидами металлов (преимущественно ZnO). Гомогенный материал содержит до 31.5% цинка. Технологическая схема его производства включает следующие стадии (рис. 4.12) [126].

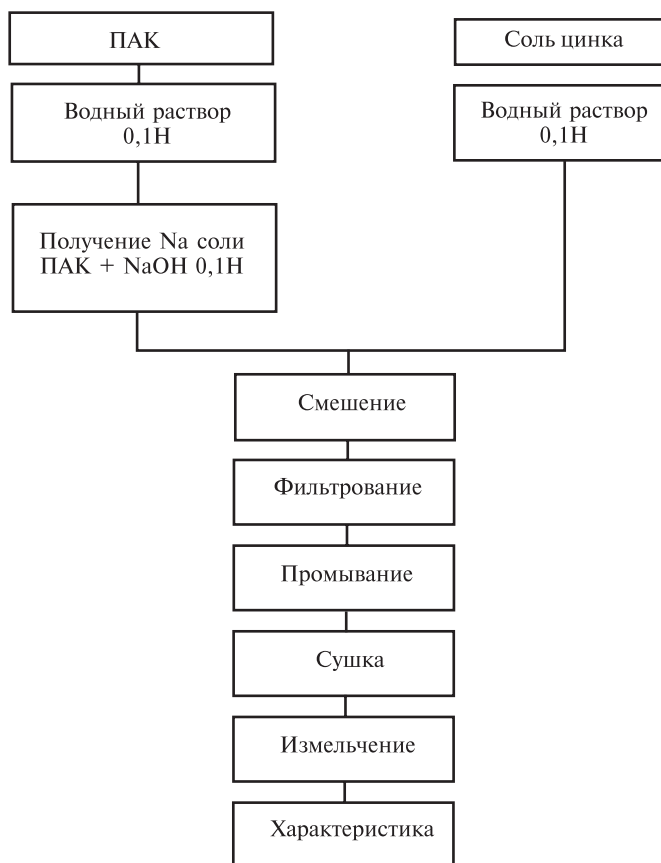


Рис. 4.12. Схема получения композита ПАК–Zn(II) методом осаждения

Из других органо-неорганических гибридов выделим цинкполикарбоксилаты с кальций фторалюминосиликатами, образующие высококачественные цементы для зубопротезирования [127–129]. При этом введение даже небольших количеств ионных аддитивов на основе трехвалентных металлов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ к цинкполикарбоксилату способствует ускорению затвердевания [58, 130].

Сравнительно широкое распространение получили эмульсионные покрытия (см., например, [131]). Их основу составляют высококонцентрированные (твердый остаток около 35 мас.%) полиакрилатные гидрозоли из сополимеров на основе акриловой кислоты, сшивающими агентами для которых служат $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (в частности, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ [54]), реагирующие с карбоксилат-ионами уже при сравнительно низких температурах ($\leq 120\text{--}150^\circ\text{C}$). Формирующиеся из тонкой эмульсии (диаметр частиц 0.01–0.1 мкм) металлополимерные покрытия обладают улучшенными физико-механическими свойствами, водоустойчивы, их пленки отличаются лучшим глянцем (блеском). Перечень подобных примеров мог бы быть продолжен, например, использованием полиакрилатов как связующих для графитовых анодов в литий-ионных батареях [132].

4.9. СВЯЗЫВАНИЕ MX_n ПРИРОДНЫМИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ¹

Полисахариды. В последние годы большое внимание уделяется модифицированию свойств природных полимеров, в том числе и для придания им функциональных карбоксильных групп. В особой мере это относится к целлюлозе — наиболее распространенному природному полимеру, составляющему основу клеточных стенок высших растений. Достаточная механическая прочность, хорошие реологические свойства, возможность применения в виде волокон, фильтров, мембран, порошков или тканых материалов расширяют области использования макролиганда, связывающего ионы различных металлов.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием в каждом элементарном звене одной первичной и двух вторичных ОН-групп, а также ацетальных (глюкозидных) связей между элементарными звеньями. Высокая реакционная способность целлюлозы позволяет осуществлять многочисленные химические

¹ Этот разд. написан совместно с академиком НАН Республики Кыргызстан Жоробековой Ш.Ж. и доктором химических наук Кыдралиевой К.А.

константа скорости реакции связывания хрома $k = 0.025 \text{ ч}^{-1}$. При этом критическая концентрация гелеобразования в зависимости от молекулярной массы полимера — 0.3–0.5 масс.%, а минимальная концентрация сшивающего агента — 0.012–0.014 моль/л.

При изучении эффективности связывания **Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Cd(II) пектином (полигалактуроновая кислота, карбоксильные группы которой частично этерифицированы метиловым спиртом, имеющая подобно целлюлозе цепное строение)** показано [139], что каждый атом **Zn(II) связывается с двумя свободными карбоксильными группами**. Характерно, что константа устойчивости макрокомплекса уменьшается с повышением степени этерификации (от 0 до 90%) пектина. Полагают, что эта реакция может быть использована для профилактики отравлений катионами токсичных металлов и их выведения из организма, а зависимость количества связанного **Zn(II) от степени этерификации — для регулирования содержания Zn(II) в организме**. Подобные же закономерности наблюдаются и при связывании ионов **Ca(II)** [140]. Выделим также связывание гуминовых веществ нанокластерами гидроксокатионов алюминия на поверхности каолина [141].

Хорошими связывающими свойствами по отношению к **Cu(II), Ni(II) и Co(II) обладает карбоксиметиловый эфир декстрана** [142], хотя степень связывания в этом случае меньше, чем у ПАК или ПМАК.

Гумусовые кислоты. Важнейшими природными макролигандами являются гуминовые и фульвокислоты — основные органические продуценты биогеокомплекса, представляющие собой смесь однотипно построенных макромолекул переменного состава (рис. 4.13) [143]. Это наиболее распространенные комплексообразующие вещества, определяющие миграцию и закрепление ионов металлов в почвах.

Распределение ионов металлов в различных физико-химических фазах оказывает определяющее влияние на их подвижность и биоаккумуляцию. В этой связи заряженные макромолекулярные лиганды типа гуминовых кислот играют ключевую роль в локализации и накоплении ионов металлов в природных объектах. В последние годы интенсивно исследуются металл-связывающие свойства гуминовых и фульвовых кислот [134, 144, 145], являющихся обязательным и основным звеном почвообразовательного процесса и формирующих специфическое «депо» биоэлементов, регулирующее режим питания растений в зависимости от условий окружающей среды.

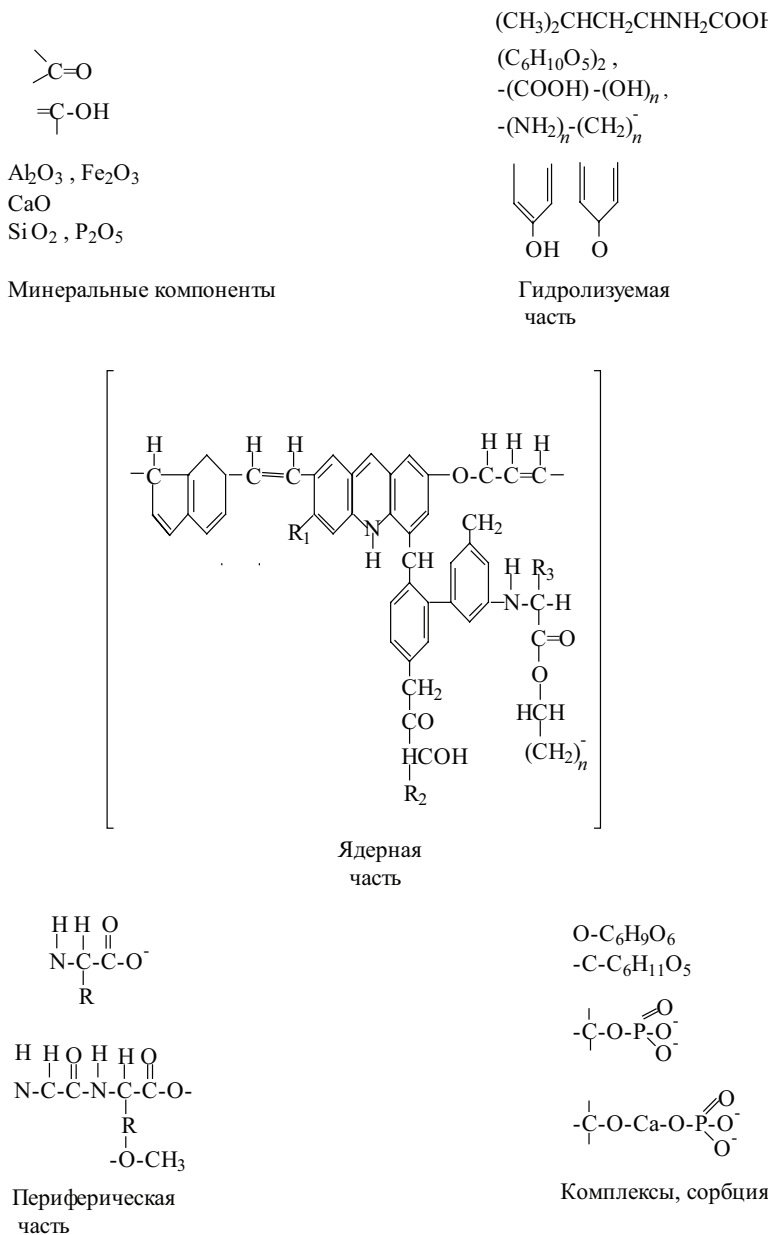


Рис. 4.13. Формула структурной ячейки гуминовой кислоты по Д.С. Орлову [134]

Проблема комплексообразования тяжелых металлов с этими макролигандами важна в плане связывания их мобильных форм. Наконец, комплексообразование ионов металлов с гуминовыми кислотами играет важную роль в процессах миграции и доставки биогенных металлов в биологические системы, в процессах рудообразования, для решения экологических проблем. Макромолекулы гуминовых кислот содержат различные по степени кислотности функциональные группы (см. рис. 4.13), каждая из которых является потенциальным центром связывания металла. Многие кинетические закономерности комплексообразования гуминовых кислот подобны их синтетическим аналогам: с увеличением pH в реакцию включаются центры, образующиеся при ионизации более слабых кислотных групп, повышение ионной силы вызывает усиление их кислотных свойств, однако это оказывает противоположный эффект на устойчивость формирующихся металлокомплексов. Прочность же координационных узлов возрастает с понижением ионной силы, что связано с полиэлектролитными свойствами гуминовых кислот (табл. 4.9).

С увеличением молекулярной массы этих кислот устойчивость образующихся комплексов незначительно понижается, вследствие повышения доли сильнокислотных групп в общей доле протогенных. Кроме того, при $\text{pH} > 4$, когда макролиганд растворим, образуются координационные узлы типа ML_2 , причиной чего является оптимальная конформация, требуемая стереохимией таких комплексов: в этих условиях макромолекулы гуминовых кислот

Таблица 4.9.

Константы образования координационных узлов при взаимодействии ионов металлов с гуминовыми кислотами, pH 5 [134]

Me^{2+}	Ионная сила					
	0.01		0.1		1.0	
	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$
Cu^{2+}	4.91	9.45	4.51	7.95	4.13	6.54
Ni^{2+}	4.82	9.05	4.23	7.45	3.70	6.44
Zn^{2+}	4.68	8.89	3.96	7.27	3.44	6.28
Cu^{2+}	4.45	8.45	3.75	6.85	3.34	—
Cd^{2+}	4.35	7.32	3.58	5.84	3.22	—
Mn^{2+}	4.07	7.15	3.35	5.79	—	—

существуют в виде макроионов, становятся гибкими и принимают конформации, энергетически выгодные для образования координационных узлов состава ML_2 , как это характерно для синтетических макролигандов.

Взаимодействие ионов металлов с природными полимерами существенно влияет на перераспределение микроэлементов в геологических отложениях и почвах. Формирование актинидных (III) комплексов с природными полиэлектролитами типа гуминовых веществ рассматривается в контексте с процессами миграции актинидов в природных водах и высокой стабильности образуемых ими комплексов [146–148], а также связывания других ионов металлов, например ртути [46, 149] и др. Вероятно, именно с этим связаны обширные термодинамические исследования процессов и механизмов комплексообразования их синтетических полиэлектролитных аналогов. В качестве модели комплексообразования гуминовых кислот часто используют хорошо охарактеризованную синтетическую ПАК [150–153], полималеиновую кислоту $\sim\text{CH}(\text{COOH})_n\sim$, ПМАК, поли(α -гидроксиакриловую) кислоту $\sim(\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2)_n\sim$ и др.

* * *

Карбоксильная группа, связанная с полимерной цепью, является уникальным и широко распространенным лигандом, способным эффективно связывать практически любые соли металлов. При их взаимодействии с поликислотами возможно образование целого ряда структур, во многом зависящих от экспериментальных условий, а также от состава и строения полилиганда. Поликислоты — удобные объекты для анализа полимерных эффектов и выявления специфики комплексообразования в макромолекулярных системах. Здесь не анализировались многие стороны этих проблем, такие как карбоксилсодержащие полимеры конденсационного типа, гетерополислоты (полиаминокислоты, сульф- и фосфорсодержащие и др.), металлополимерные хелаты (по типу [154]), карборансодержащие дикислоты и др. Самостоятельного рассмотрения заслуживает рассмотрение биологической активности полиакрилатов металлов, например гемостатических свойств водорастворимого полимера феракрила, представляющего собой железосодержащую соль ПАК, гемостатическое действие которой эффективно уже в виде 1%-го раствора или высушенных марлевых салфеток [155]. Еще один из многочисленных примеров — применение ПАК и ее макрокомплексов **Co(II) , Zn(II)** в качестве новых иммунологических адъювантов. Хотя и сама ПАК значительно

повышает антителиобразование [157], однако ее высокая токсичность ($LD_{50} = 70$ мг/кг) ограничивает применение такого препарата. Применение же макросолей этих металлов на основе сополимеров акриловой кислоты и N-винилпирролидона подтвердило [158] их иммуномоделирующие свойства, они малотоксичны и оказывают незначительное воздействие на жизненно важные функции организма животных.

Тройная металлосодержащая соль ПАК состава $(CH_2CH(COONa))_n(CH_2CH(COO)_{2.3}Fe)_m(CH_2CH(COO)_2Hg)_p$ ($n = 97-99$ мол. %, $m = 0.04-0.06$ мол. % и $p = 0.08-2.85$ мол.%) проявляет высокую антимикробную активность (тест-культуры: штаммы *E. coli*, *Prot. vulgaris*, *Ps. aeruginosa*, штаммы стафилококка) [159]. Такой тройной макрокомплекс обладает сильным бактериостатическим эффектом при ингибировании этих штаммов и низкой токсичностью.

Литература

1. Molineux P. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. V.2. Fl.: Boca Raton, CRC, 1984.
2. Bekturov E.A., Bakauova Z.B. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution, Huethig and Wepf., 1986.
3. Caetano A., De Pinho M.N., Drioli E., Muntau H. Membrane Technology: Application to Industrial Wastewater Treatment. Dodrecht: Kluwer Academic, 1995.
4. Korus I., Bodzek M., Loska K. // Sep. Sci. Technol. — 1999. — V. 17. — P. 111.
5. Takada K., Tanaka N., Tatsuma T.J. // Electroanal. Chem. — 2005. — V. 585. — P. 120.
6. Song M.G., Lee J., Lee Y., Koo J. // J. Colloid Interface Sci. — 2006. — V. 300. — P. 603.
7. Sheeney-Haj-Ichia L., Cheglakov Z., Willner I. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 11.
8. Iwasa K., Tasaki I., Gibbons R.C. // Science. — 1980. — V. 210. — P. 338.
9. Tasaki I., Byrne P.M. // Biopolymers. — 1994. — V. 34. — P. 209.
10. Plate N., Litmanovich A., Noah O. Macromolecular Reactions: Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. New York: J. Wiley & Sons, 1995.
11. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука. — 1975. — С. 224.
12. Coulombic Interactions in Macromolecular Systems / Eds. Eisenberg A., Bailey F. E., 1986. ACS Symposium. Series 302. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
13. Choi J., Rubner M.F. // Macromolecules. — 2005. — V. 38. — P. 116.
14. Law M., Goldberg J., Yang P.D. // Annu. Rev. Mater. Res. — 2004. — V. 34. — P. 83.
15. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия. — 1979. — 145 с.
16. Luskin L.S. Acrylic acid, methacrylic acid and the related esters. // Vinyl and diene monomers / Ed. E.C. Lepnard. Part 1. N. Y.: Wiley-Intern., 1971. — p. 105-262.
17. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R.A., Kukuckova S., Lacik I. // Macromolecules. — 2008. — V. 41. — P. 3513.

18. *De Stefano C., Gianguzza A., Piazzese D., Sammartano S.* // J. Chem. Ing. Data. — 2000. — V. 45. — P. 876.
19. *De Stefano C., Gianguzza A., Piazzese D., Sammartano S.* // React. Funct. Polym. — 2003. — V. 55. — P. 9.
20. Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis / Eds. Hodge P., Sherrington D. C., Chichester: J. Wiley&Sons, 1980.
21. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворах. М.: Мир. — 1970. — 398 с.
22. *Ruiz-Perez L., Pryke A., Sommer M., Battaglia G., Soutar I., Swanson L., Geoghegan M.* // Macromolecules. — 2008. — V. 41. — P. 2203.
23. *Fichtner F., Schonert H.* // Colloid. Polym. Sci. — 1977. — V. 255. — P. 230.
24. *Dublin P.L., Stauss U.P.* // J. Phys. Chem. — 1970. — V. 74. — P. 2842.
25. *Abdollahi M., Mahdavian A.R., Buanzadeh H.R.* // J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem. — 2006. — V. 43. — P. 1597.
26. Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications / Tripathy S.K., Kumar J., Nalwa H.S. (Eds.) Stevenson Ranch. CA.: American Scientific, 2002.
27. *Makhaeva E.E., Tenhu H., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. — 2002. — V. 35. — P. 1870.
28. *Ueba Y., Zhu K.J., Banks E., Okamoto Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. — 1982. — V. 20. — P. 1271.
29. *Barrow G.M.* Physical Chemistry for the Life Sciences. New York: McGraw-Hill, 1974. — P. 238
30. *Вайнштейн Э.Ф.* Изучение особенностей комплексообразования цепных молекул в разбавленных растворах, Дисс.... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН. — 1981.
31. *Crascenzi V.* // Polyelectrolytes / Ed. E. Segni, Dodrecht: Reidel, 1974. — 121 P.
32. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.Ф.* // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — С. 857.
33. *Zurakowska-Orszagh J., Skupinska J.* // Polimery. — 1985. — V. 30, 133. — P. 185.
34. *Nicolaides C.P., Coville N.J.* // J. Mol. Catal. — 1984. — V. 24. — P. 375.
35. *Eigen M.* // Pure Appl. Chem. — 1993. — V. 6. — P. 97.
36. *Wilkins R.G.* Kinetic and Mechanisms of Transition Metal Complexes. Weinheim: VCH, 1991.
37. *Varghese S., Lele A., Srinivas D., Mashelkar R.A.* // J. Phys. Chem. B. — 2001. — V. 105. — P. 5368.
38. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryansky V.V., Sarybaeva G.S., Dubolazov A.V.* // Eur. Polym. J. — 2003. — V. 39. — P. 1687.
39. *Iatridi Z., Bokias G., Kallitsis J.K.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2008. — V. 108. — P. 769.
40. *Cigala R.M., Crea F., Sammartano S.* // J. Mol. Liq. — 2008. — V. 143. — P. 129.
41. *Gregor H.P., Gold D.M. J., Frederick M.* // J. Polym. Sci. — 1957. — V. 23. — P. 467.
42. *Gregor H.P., Luttinger L.B., Loebl E.M.* // J. Phys. Chem. — 1955. — V. 59. — P. 34.
43. *Mandel M., Leyte J.C.* // J. Polym. Sci. A. — 1964. — V. 2. — P. 2883.
44. *Morawetz H.* // J. Polym. Sci. — 1955. — V. 17. — P. 442.
45. *Marinsky J.A.* // Coord. Chem. Rev. — 1976. — V. 19. — P. 125.
46. *Foti C., Giuffre O., Londo G., Samartano S.* // J. Chem. Eng. Data. — 2009. — V. 54. — P. 893.
47. *Roma-Luciow R., Swarraf L., Morcellet M.* // Polym. Bull. — 2000. — V. 45. — P. 411.

48. Kolawole E.G., Mathieson S.M. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. — 1977. — V. 15. — P. 2291.
49. Morlay C., Cromer M., Vittory O. // Wat. Res. — 2000. — V. 34. — P. 455.
50. Kolawole E.G., Mathieson S.M. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. — 1979. — V. 17. — P. 573.
51. Kolawole E.G., Olayemi J.Y. // Macromolecules. — 1981. — V. 14. — P. 1050.
52. **Сараев В.В., Ансарсур И.А., Анненков В.В., Щипунов Д.В.** // Коорд. химия. — 1999. — Т. 25. — С. 919.
53. Marinsky J.A., Ansapach W.M. // J. Phys. Chem. — 1975. — V. 79. — P. 439.
54. Yang L.Q., Xie Z.M., Li Z.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V. 66. — P. 2457.
55. Branham K.E., Mays J.W., Gray G.M., Sanner R.D., Overturt G.E., Cook R. // Appl. Organomet. Chem. — 1997. — V. 11. — P. 213.
56. Fantinel F., Rieger J., Molnar F., Hübler P. // Langmuir. — 2004. — V. 20. — P. 2539.
57. Coleman M.M., Lee J.Y., Painter P.C. // Macromolecules. — 1990. — V. 23. — P. 2339.
58. **Помогайло А.Д.** Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. — 303 с.
59. De Stefano C., Gianguzza A., Piazzese D., Sammartano S. // Talanta. — 2003. — V. 61. — P. 181.
60. Wojtczak Z. // Roczn. Chem. — 1971. — V. 45. — P. 237.
61. Porasso R.D., Benegas J.C., Van den Hoop N.A. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — V. 103. — P. 2361.
62. Xiao J.J., Kan A.T., Tomson M.B. // Langmuir. — 2001. — V. 17. — P. 4661.
63. Fenn-Barraba C., Pohmeier A., Knoche W., Narres H.D., Schwuger M.J. // Colloid Polym. Sci. — 1998. — V. 276. — P. 627.
64. Anufrieva E.V., Gotlib Yu. Ya. // Adv. Polym. Sci. — 1981. — V. 40. — P. 1.
65. **Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю.** // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 48. — С. 299.
66. Nicholson J.W. // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — V. 70. — P. 2353.
67. **Золн В.Ф., Коренева Л.Г.** Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. — 350 с.
68. Okamoto Y., Ueba Y., Dzhaniybekov N.F., Banks E. // Macromolecules. — 1981. — V. 14. — P. 17.
69. Takahashi Y., Kimura T., Kato Y., Minai Y., Makide Y., Tominaga T. // J. Radioanalit. Nucl. Chem. — 1999. — V. 239. — P. 335.
70. Roma R., Morcellet M., Sarraf L. // Mater. Lett. — 2005. — V. 59. — P. 889.
71. Nicolaides C.P., Coville N.J. // J. Organometal. Chem. — 1981. — V. 222. — P. 285.
72. Valentin G., Sbrana G., Braca G. // J. Mol. Catal. — 1981. — V. 11. — P. 383.
73. **Караханов Э.А., Пшежецкий В.С., Дедов А.Г., Локтев А.С., Лебедева Т.С.** // Докл. АН СССР. — 1984. — Т. 275. — С. 1098.
74. Carraher C.E. (Jr), Tsuji S., Feld W.A. // Modif. Polym. Proc. Symp., Las Vegas N. Y. — 1982.
75. Carraher C.E. (Jr), Schroeder J.A. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. — 1975. — V. 13. — P. 215.
76. Nishide H., Oki N., Tsuchida E. // Eur. Polym. J. — 1982. — V. 18. — P. 799.
77. **Чернышева Р.И., Волошина Б.Т.** // Укр. хим. журн. — 1982. — Т. 48. — С. 210.
78. Yamshita F., Komatsu T., Nakagawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1979. — V. 52. — P. 30.

79. Kavlak S., Can H.K., Rzaev Z.M. O., Guner A. // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 100. — P. 3926.
80. Szilagyi A., Izvekov V., Vancso-Szmercsanyi I. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. — 1980. — V. 18. — P. 2803.
81. Szilagyi A., Vancso-Szmercsanyi I. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. — 1983. — V. 21. — P. 2225.
82. Monjol P. // C. r. Acad. Sci. — 1967. — V. 265, 1426. — 1968. — V. 266. — P. 81.
83. Kolawole E.C., Bello M.A. // Eur. Polym. J. — 1980. — V. 16. — P. 325.
84. Chapiro A., Sommerlatte T. // Eur. Polym. J. — 1969. — V. 5. — P. 725.
85. Jones J.P. // J. Polym. Sci. — 1958. — V. 33. — P. 15.
86. Lando I.B., Koing J.L., Semen I. // J. Macromol. Sci. B. — 1973. — V. 7. — P. 319.
87. Morcellet M. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. — 1985. — V. 23. — P. 99.
88. Саладзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. — С. 336.
89. Фунг Т.Ш., Астанина А.Н., Быстров Г.В., Волков В.И., Копылова В.Д., Сазыкина Т.А., Руденко А.П. // Журн. физ. химии. — 1984. — Т. 58. — С. 1818.
90. Kabanov V.A., Smetanyuk V.I. Makromol. Chem. Suppl. — 1981. — V. 182. — P. 121.
91. Баттерд Г., Трегер Д.У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970. — 216 с.
92. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. — 478 с.
93. Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Лисицкая А.П., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 232. — с. 391.
94. Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D., Dyachkovskii F.S. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. — 1980. — V. 68. — P. 23.
95. Плазмохимические реакции и процессы / под ред. Л.С. Полака // М.: Наука, 1977. — 427 с.
96. Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. // Радиационная химия полимеров. Москва: Наука, 1973. — С. 108.
97. Цетлин Б.Л., Голубев В.Н. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201. — С. 881.
98. Помогайло А.Д. Закрепление металлокомплексов на макромолекулярных носителях и каталитические свойства иммобилизованных систем в полимеризационных процессах. Дисс...д-ра наук. Москва. ИХФ РАН. — 1981.
99. Hegazi E.A., Al-Assy N.B., Rabie A.M., Ishigaki I., Okamoto J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. — 1984. — V. 22. — P. 597.
100. El-Sawy N.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — V. 67. — P. 1449.
101. Помогайло А.Д., Голубева Н.Д. // Кинетика и катализ. — 1985. — Т. 26. — С. 947.
102. Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Вайнштейн Э.Ф. // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25. — С. 1140.
103. Помогайло А.Д., Лисицкая А.П., Крицкая Д.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР. Синтез и исследование каталитических систем. — 1983. — Вып. 8, сер. 2. — С. 78–94.
104. Developments in Block Copolymers V. 1 / I. Goodman (ed.). London: Appl. Sci. Publ, 1982.
105. Huang H., Kowalewski T., Remsen E.E., Gertzmann R., Wooley K.L. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 11653.
106. Thurmond B.K., Rjwalewski T., Wooley K.L. // J. Am. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 7239; — 1997. — V. 119. — P. 6656.
107. Clay R.T., Cohen R.E. // Supramol. Sci. — 1995. — V. 2 — P. 183.

108. Помогайло А.Д., Толубева Н.Д., Ивлева И.Н., Ермаев С.Б., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25. — С. 1145.
109. Помогайло А.Д. // Высокомогл. соедин. А. — 2008. — Т. 50. — С. 2090.
110. Taguchi H., Matsuda D., Nagao M., Sibahara H. // J. Mat. Sci. Lett. — 1993. — V. 12. — P. 891.
111. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M., Yashima M., Yoshimura M. // J. Alloys Compd. — 1996. — V. 242. — P. 6.
112. Сапрыкова З.А., Чичирова Н.Д. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 1982. — Т. 25. — С. 1039.
113. Xiang-Yao Guo, Hui-Juan Zong, Yong-Jun Li, Ying-Yan Jiang. // Makromol. Chem. Rapid Commun. — 1984. — Bd. 5. — P. 507.
114. Konradi R., Ruhe J. // Macromolecules. — 2004. — V. 37. — P. 6954.
115. Bertrand P., Jonas A., Laschewsky A., Legras R. // Macromol. Rapid Commun. — 2000. — V. 21. — P. 319.
116. Decher G. // Science. — 1997. — V. 277. — P. 1232.
117. Decher G., Schlenoff J.B. Multilayer Thin Films. — N. Y.: Wiley-VCH, 2003.
118. Pittman C.U. (Jr.), Lewis E.H., Habib M. // J. Macromol. Sci. A. — 1981. — V. 15. — P. 897, 915.
119. Balastre M., Argillier J.F., Allain C., Foissy A. // Colloids Surf. A. — 2002. — V. 211. — P. 145.
120. Roma R., Sarraf L., Morcellet M. // Eur. Polym. J. — 2001. — V. 37. — P. 1741.
121. Cesarano J., Askay I.A. // J. Am. Ceram. Soc. — 1988. — V. 71. — P. 250, 1062.
122. Cohen Y., Metzner A.B. // Macromolecules. — 1982. — V. 15. — P. 1425.
123. Cohen Y. // Macromolecules. — 1988. — V. 21. — P. 494.
124. Кисленко В.Н., Верлинская Р.М. // Коллоидн. журн. — 2001. — Т. 63. — С. 558, 613. — 2002. — Т. 64. — С. 447. — Журн. прикл. химии. — 2004. — Т. 77. — С. 1374.
125. Characterization Techniques for the Solid-Solution Interface / Adair J.H., Casey J. A., Venigalla S. (Eds.) Am. Ceram. Soc. — 1994.
126. Nicho M.E., Saniger J. M., Ponce M.A., Huanosta A., Castaño V.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V. 66. — P. 861.
127. Matsuya S., Maeda T., Ogata M. // J. Dent. Res. — 1996. — V. 75. — P. 1920.
128. Wasson E.A., Nicholson J.W. // J. Dent. Res. — 1993. — V. 72. — P. 481.
129. Nicholson J.W. // J. Mater. Sci., Mater. Med. — 1999. — V. 4. — P. 404.
130. Haga Y., Inone S., Nakajima M., Yosomiya R. // Mater. Chem. Phys. — 1988. — V. 19. — P. 381.
131. Moles P.J. // Polym. Paint Color J. — 1988. — V. 178. — P. 154.
132. Rjmaba S., Okushi K., Ozeki T., Yui H., Katayama Y., Miura T., Saito T., Groult H. // Electrochem. Solid-State Lett. — 2009. — V. 12. — P. A107.
133. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). — М.: Высшая школа. — 1978. — 258 с.
134. Muzzarelli A.A. Natural Chelating Polymers. — Oxford: Pergamon Press, 1973. — 254 p.
135. Mishra D.K., Tripathy J., Srivastava A., Pandey P.K., Behari K. // J. Appl. Polym. Sci. — 2009. — V. 113. — P. 2429.
136. Филиппов А.П. // Теор. и эксперим. химия. — 1983. — Т. 19. — С. 463.
137. Katizawa C. // J. Appl. Polym. Sci. — 1978. — V. 22. — P. 2867.
138. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомогл. соедин. Б. — 1998. — Т. 40. — С. 492.
139. Malovikova A., Kohn R. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. — 1983. — V. 48. — P. 3154.

140. *Durand D., Bertrand C., Clark A.H., Lips A.* // Int. J. Biol. Macromol. — 1990. — V. 12. — P. 14.
141. *Тарасевич Ю.И., Лукьянова В.В., Тельбиз Г.М.* // Теор. и эксперим. химия. — 2005. — Т. 41. — С. 45.
142. *Шевченко Л.И., Луговая З.А., Толмачев В.Н.* //Высокомогл. соед. — 1985. — Т. 27. — С. 1993.
143. *Жоробекова Ш.* Макролигандные свойства гуминовых кислот. — Фрунзе: Илим, 1987. —194 с.
144. *Buttle J.* Complexation Reactions in Aquatic Systems. — Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1989.
145. *Кыдралиева К., Жоробекова Ш.* Ионы металлов в энзимах — ингибиторные системы. — Бишкек: Илим, 2002.
146. *Choppin G.R.* //Radiochim. Acta. — 1988. — V. 44/45. — P. 23.
147. *Kim J.I., Zeh P., Delakowitz B.* //Radiochim. Acta. — 1992. — V. 58/59. — P. 147.
148. а) *De Stefano C., Gianguzza A., Milea D., Pettigano A., Samartano S.* // J. Alloys. Compd. —2000. —V. 424. — P. 93. б) *Crea F., Foti C., Samartano S.* *Talanta.* — V. 75. — P. 775.
149. *Yia Y., Huang H.E., Sanders C.P.* // Anal. Chim. Acta. — 1997. — V. 341. — P. 73.
150. *Buttle J.* Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analitical Approach. Chichester: Ellis Horwood, 1988.
151. *Cleven R.F., Van Leeuwen H.P.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. — 1986. — V. 27. — P. 11.
152. а) *Esterban M., De Jong H.G., Van Leeuwen H.P.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. — 1990. — V. 38. — P. 75. б) *van Hoop M.A., Benegas J.C.* *Coll. Surf. A.* — 2000. — V. 170. — P. 151.
153. *Clark S.B., Choppin G.R.* // A Comparison of the Dissociation Kinetics of Rare Earth Element Complexes with Synthetic Polyelectrolytes and Humic Acids in Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role (Eds. J.C. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark). ASC Symposium Series. ASC: Washington, DC. — 1996. — V. 651. — P. 207.
154. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991. —303 с.
155. *Анненкова В.З., Платонова А.Е., Конончук Г.М., Дианова Н.Г., Казимировская В.Б., Анненкова В.М., Угрюмова Г.С., Воронков М.Г.* // Хим. фармац. журн. — 1982. — С. 322.
156. *Подкуйко П.А., Царик Л.Я., Зайцев Н.В.* // Хим. пром. — 2003. — Т. 80. — С. 30.
157. *Петров Р.В., Хаитов Р.М., Атауллаханов Р.И.* Иммуногенетика и искусственные антигены. М.: —1983.
158. *Муратходжаев Ф.Н., Батырбеков А.А., Сирота А.Р., Рафиков Р.З.* // Хим. — фармацевт. журн. — 1990. — С. 40.
159. *Жданович Е.Л., Трифонова О.А., Никифорова Т.И., Пушечкина Т.Я., Анненкова В.М., Анненкова В.З., Воронков М.Г.* //Хим.-фармацевт. журн. — 1990. — С. 50.

Молекулярная и структурная организация макромолекулярных карбоксилатов

Свойства полимерных материалов в значительной степени зависят от того, в какой последовательности распределяются звенья различной природы. Этот порядок в существенной мере определяет и характер межмолекулярных взаимодействий, обуславливает разнообразие надмолекулярных структур, отражающееся на свойствах материалов.

5.1. ИОННЫЕ АГРЕГАЦИИ И МУЛЬТИПЛЕТЫ

Многие свойства металлополимеров рассматриваемого типа определяются агрегацией ионов, особенно в случае щелочных и щелочноземельных металлов, что позволяет их рассматривать в качестве типичных представителей известного класса полимерных соединений — иономеров. К последним относятся полимеры, обычно содержащие углеводородные атомы в основной цепи и включающие в состав небольшие количества (до 15 мол. %) кислотных групп (карбоксильные, сульфо- и фосфокислотные и некоторые другие) [1–3]. Эти группы могут находиться в качестве боковых звеньев или внедряться в основную полимерную цепь. С практической точки зрения наибольший интерес представляют карбоксилатные иономеры. Как показано в работе [4], ионные ассоциации, например, в сульфоионногенных полимерах, намного сильнее, чем у их карбоксилатных аналогов, что сказывается на очень высокой вязкости их расплавов. Кроме того, остаточные сульфогруппы при их неполной нейтрализации в условиях переработки при повышенных температурах, как правило, подвергаются термической деструкции. Следует отметить, что большую часть коммерчески доступных иономеров также получают на основе

сополимеров акриловой или метакриловой кислот, например натриевые или цинковые соли сополимеров этилена с метакриловой кислотой (ПЭ-со-МАК) и др.

5.1.1. Получение иономеров

Основные методы получения макромолекулярных карбоксилатов металлов нами уже рассмотрены детально в предыдущих главах (см. разделы 3.2, 4.1). Здесь акцентируем внимание лишь на тех подходах, которые позволяют получать полимеры требуемого состава и с определенными характеристиками, необходимыми для проявления специфических свойств иономеров. Традиционные способы получения иономеров двустадийны. На первом этапе компонент, содержащий ионногенную функциональную группу, вводится в неионный скелет, затем эти группы подвергаются полной или частичной нейтрализации. В большинстве случаев в реакциях полимер-аналогичных превращений в качестве иономерных прекурсоров используются эластомеры с относительно высокими молекулярными массами, что и приводит к иономерам с высокими вязкостными характеристиками расплавов [5–7]. В то же время, использование малеинат-модифицированных этилен-пропиленовых сополимеров с молекулярными массами M_n 11000–40000 как прекурсоров позволяет получать ион-содержащие полимеры с приемлемыми свойствами для переработки [8, 9]. Обычно для нейтрализации карбоксильных групп используются ацетатные соли или (гидро)оксиды металлов [6, 10, 11]. Интересный метод предложен для получения малеинат-модифицированных иономеров посредством реакции с раскрытием цикла эпоксицированного триблоксополимера стирол-со-бутадиен-со-стирола при помощи кислого малеината калия [12] (схема 5.1).

В качестве катализатора реакции использовали 5 мас. % диметиланилина, для регулирования pH среды применяли дисацетат малеината калия. При оптимальных условиях степень конверсии эпоксидных групп составляла свыше 90%.

Сополимеризация солей непредельных кислот представляет уникальную возможность одностадийного синтеза таких полимеров. Стабильные иономерные эмульсии на основе акрилатов натрия или цинка получены при их сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) и бутилакрилатом (БА) в присутствии додецилсульфоната ($\text{NaSO}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора при 60°C [13, 14].

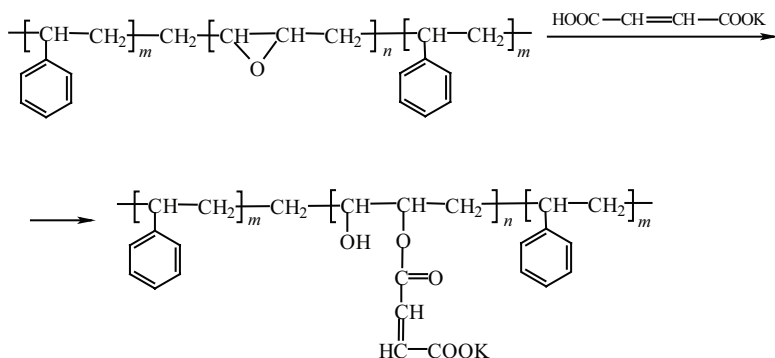


Схема 5.1

5.1.2. Морфология и строение иономеров

Для описания морфологии иономеров развиты разнообразные модели, включая структуры: мультиплет-кластер [15, 16], ядро-оболочка [17, 18], цилиндр [19], жесткая сфера [18] и др. Несмотря на их различия, основным фактором, определяющим особенности строения и свойств иономеров, принято считать формирование устойчивых агрегатов ионных пар [15], которые в зависимости от концентрации могут составлять мультиплеты или кластеры. Мультиплетами называют небольшие компактные агрегаты ионных пар, а кластерами — агрегаты, образованные из отдельных мультиплетов. Полагают [16], что вокруг каждого мультиплета возникает область с пониженной подвижностью полимерных цепей и в случае высоких концентраций заряженных групп в полимерной матрице (>5–7%) такие области начинают перекрываться, формируя протяженные, обогащенные ионами образования, называемые доменами или кластерами, часто проявляющие свойства индивидуальной фазы. Вклад отдельных агрегаций оценивается различными физико-химическими методами: малоугловым рассеянием рентгеновских лучей (SAXS) [18, 20–22], изучением динамических, механических, реологических или диэлектрических свойств металлополимеров, КР- и ИК-спектроскопией в ближней области, а также методами EXAFS [23, 24] и редкоземельного зонда [25, 26]. Доминирующее формирование пары $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$ обнаружено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сополимере этилена с метакриловой кислотой (5.4 мол.%) [27].

Изолированные ионы Cu (II) имеют лишь слабое поглощение около 300 мТ (рис.5.1).

В КР-спектрах полиметакрилата натрия [28] полоса поглощения при 254 см^{-1} отнесена к колебаниям ионов в мультиплетах, а при 166 см^{-1} — в кластерах. Это связано с тем, что в больших агрегатах электростатические взаимодействия становятся более экранированными, и частота ионных колебаний является более низкой по сравнению с основной полосой для отдельного катиона или мультиплета. Ее интенсивность хорошо коррелирует с концентрацией ионов в кластерах, найденной диэлектрическим методом (рис. 5.2).

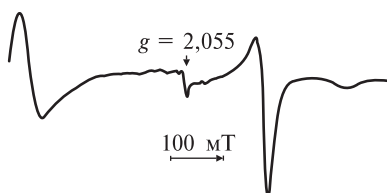
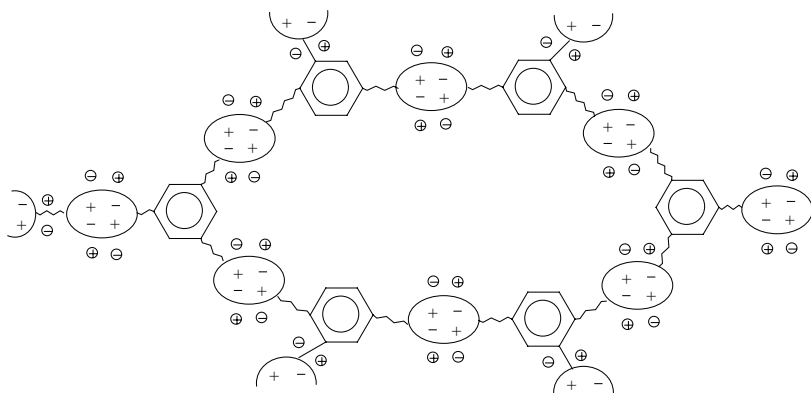


Рис. 5.1. ЭПР-спектр сополимера этиленметакриловая кислота, нейтрализованного (60%) ионами Cu(II)

Аналогичные закономерности наблюдали и в случае сополимеров акрилатов щелочных металлов со стиролом [29], ионные полосы, соответствующие кластерам, проявлялись в области 155 см^{-1} для ионов K^+ и Na^+ и при 95 см^{-1} для Cs^+ . Принципиальная схема подобных агрегаций представлена на схеме [30]:



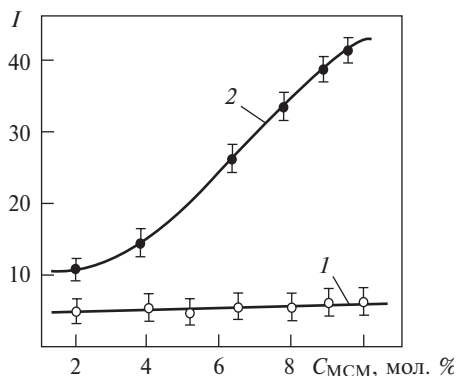


Рис. 5.2. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения при 254 см^{-1} (1) и 166 см^{-1} (2) от содержания звеньев метакрилата натрия в его сополимерах со стиролом

Следует отметить, что состояние ионной агрегации зависит от многих факторов, например от природы катиона, микроструктуры полимерной цепи, способов получения иономера и т.д. Например, металлополимеры, получаемые полимеризацией в твердой фазе под действием высоких давлений в сочетании со сдвиговыми деформациями (ВД + ДС), характеризуются сильным антиферромагнитным обменом между парамагнитными центрами — как в гомополимерах, так и в гетерометаллических сополимерах на основе акрилатов Ni(II) , Cu(II) и Ti(IV) (табл. 5.1) [31, 32]. **Наличие обмена** связано, наиболее вероятно, с межцепными взаимодействиями парамагнитных центров, проявляющимися в результате конформационных изменений в макроцепях под действием ВД + ДС, т. е. создаются благоприятные условия для формирования мультиплетных и кластерных доменных структур. Характерно, что полимеры и сополимеры, полученные жидкофазной полимеризацией, будучи подвергнутые обработке ВД + ДС, не обнаруживают обмена. Это подтверждает, что структура комплексов, объединенных в кластеры с антиферромагнитным взаимодействием, формируется на стадии образования сополимеров в условиях пластического течения.

Методами широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (WAXS) и SAXS показано [21], что в сополимере акрилата цинка со стиролом образуются преимущественно небольшие ионные агрегаты, на спектре широкоугольного рентгеновского рассеяния ионный пик $2\theta = 5.5^\circ$ появляется при концентрации 7.02 мол.% акрилата Zn(II) , интенсивность которого повышается с увеличением

Таблица 5.1.
Магнитные свойства гетерометаллосополимеров

Сополимер	Метод получения	Содержание M_1 , мол. %	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$		Антиферро-магнитный обмен
			295 К	80 К	
$(NiAK_2)(M_1)-Cr_2Ti(MAK)_2$	Радикальный в растворе	54	3.40	3.36	Обмена нет
		84	3.38	3.30	
		92	3.27	3.18	
		100	3.29	3.28	
$(NiAK_2)(M_1)-Cr_2Ti(MAK)_2$		42	4.30	3.75	Обмен
		76	4.05	3.38	
		91	3.73	3.36	
		100	4.73	3.78	
$(CuAK_2)(M_1)-Cr_2Ti(MAK)_2$	Твердофазный ВД+ДС	39	1.58	1.05	Сильный обмен
		62	1.57	1.03	
		73	2.53	1.56	
		84	1.48	1.07	
Гомополимер $(CuAK_2)$		100	1.42	1.15	

содержания акрилата металла (рис. 5.3). Это является характерным и для других **Zn-содержащих иономеров, например, в сополимерах** этилена с метакриловой кислотой со степенью нейтрализации от 0.32 до 0.83 размер ионных агрегатов составляет 0.45 нм во всем диапазоне концентрации иона металла, то же самое относится к этиленовым иономерам меди и железа [33, 34].

Акрилаты щелочных металлов в их сополимерах со стиролом [29] уже при концентрациях 3.85 и 5.16 мол. % наряду с ионными парами и мультиплетами формируют кластерные агрегаты с размерами $\approx 70\text{--}100 \text{ \AA}$ [22, 35]. Температурные SAXS исследования, особенно при температурах выше T_g полимерной матрицы, позволяют проследить за динамикой размеров и числа кластерных частиц из-за агрегации свободных ионных пар и мультиплетов [21, 22], хотя в случае сополимера акрилата цинка заметного изменения размеров ионных агрегатов и расстояния между ними не наблюдается, возрастает лишь их объемная доля, о чем свидетельствует изменение величины Q (табл. 5.2).

Характер ионных ассоциаций определяется также и природой окружающей их полимерной матрицы. Удаление заряженных групп от основной цепи может благоприятствовать формированию ионных мультиплетов вследствие снижения стерических ограничений. В свою очередь, в таких системах ослабевают влияние образующихся мультиплетов на фазовое поведение макромолекулы, как это продемонстрировано в случае функционализированных жидкокристаллических иономеров, содержащих карбоксильные группы акриловой кислоты, 3-акрилоилоксипропионовой кислоты и др. [35]. Если в сополимерах с акриловой кислотой индукция смектической фазы (S_A) происходит уже при низких концентрациях ионов металла (~ 2 мол.%), то увеличение расстояния

Таблица 5.2.

SAXS-данные* для иономеров на основе акрилата цинка и стирола при различном содержании акрилата цинка [21]

ZnAK_2 , мол. %	Q , (моль/см ³) ²	d , \AA	R , \AA
7.02	$0.109 \cdot 10^{-3}$	17.3	3.7
9.83	$0.147 \cdot 10^{-3}$	17.7	3.8
17.59	$0.211 \cdot 10^{-2}$	15.8	3.7
19.48	$0.534 \cdot 10^{-2}$	19.8	4.0

* Q — инвариант рассеяния, d — среднее расстояние между доменами, R — радиус ионного домена

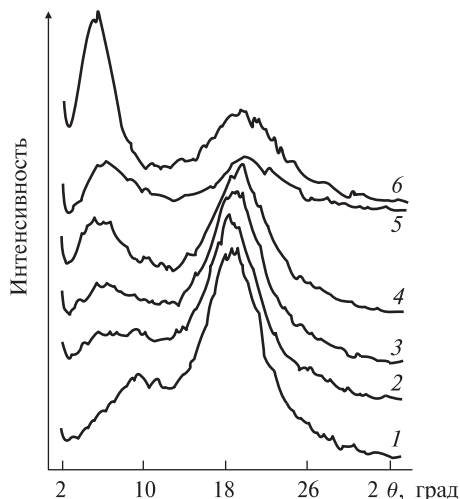
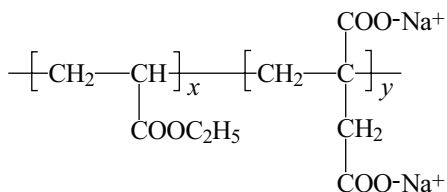


Рис. 5.3. WAXS спектры сополимеров акрилата цинка со стиролом с различным содержанием соли, мол. %: 1 — 3.67, 2 — 5.51, 3 — 7.02, 4 — 9.83, 5 — 17.59, 6 — 19.48

между ионогенными группами и основной полимерной цепью проявляется в неспособности иономера к образованию фазы S_A . Использование полимерных матриц с различными T_g — еще один инструмент для эффективного управления свойствами иономеров [37]. Поли(этилакрилат-*co*-итаконат), содержащий две ионные группы в одном звене:



проявляет высокую степень кластерообразования по сравнению с аналогичным иономером на основе полистирола, характеризующегося формированием лишь нескольких мультиплетов, что подтверждается величинами релаксационного модуля, тангенса угла механических и диэлектрических потерь данных сополимеров [38]. Такое поведение связывают с более низкой температурой стеклования T_g полиэтилакрилатной матрицы по сравнению с полистирольной системой (на $\sim 125^\circ\text{C}$) [39]. Согласно модели [16]

с увеличением содержания ионов в системе, если размер кластера превышает некоторую определенную минимальную величину, иономерный полимер имеет вторую температуру стеклования, связанную с комбинированным эффектом релаксации полимерной цепи в кластерной области и перескока ионных групп в мультиплетах. По данным динамико-механического термического анализа [40], иономерные сополимеры полиэтилакрилата и акриловой кислоты (поли (этилакрилат)-*co*-акриловая кислота (3.6–15.2 мол.%)), нейтрализованные различными катионами характеризуются двумя температурами стеклования. Более низкие температуры стеклования отвечают T_g полиэтилакрилатной матрицы, в то время как переходы, проявляющиеся в высокотемпературной области, обусловлены кластерными агрегатами [41–43]. Из функциональной зависимости температуры стеклования от содержания иона (рис. 5.4.) видно, что матричная T_g относительно медленно линейно повышается с увеличением концентрации иона, и тип катиона не оказывает влияния на T_g . В то же время кластерные T_g различаются между собой в зависимости от природы катиона и от силы ионных взаимодействий, в частности от параметра q/a , где q — заряд иона, a — расстояние между катионом и анионом.

Характерным свойством иономерных полимеров как следствие ионных агрегаций является увеличение температуры стеклования, что свидетельствует о наличии ионных сшивок в полимерной мат-

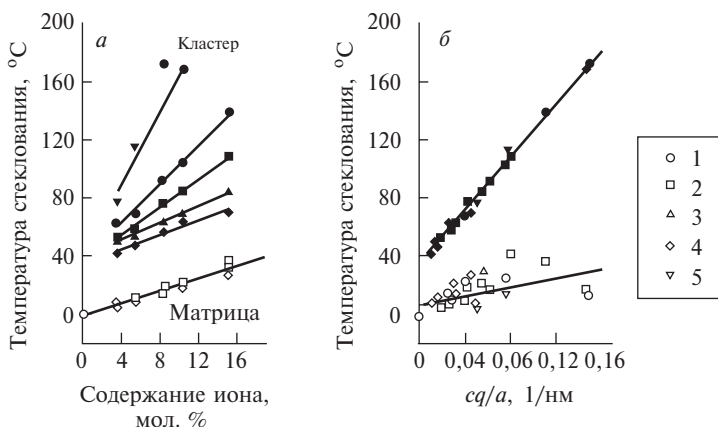


Рис. 5.4. Температуры стеклования поли(этил)акрилатных иономеров, содержащих различные катионы как функции содержания ионов (а) и параметра cq/a (б): 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Cs, 5 — Ba

рице [44–47]. Следует отметить, что T_g заметно выше для нейтрализованных сополимеров, чем для кислотной формы иономеров (табл. 5.3).

Как видно, с увеличением содержания карбоксилатных групп также расширяется и температурная область перехода. На температуру стеклования получаемых иономеров оказывает влияние характер распределения ионов в полимерной цепи, их конфигурация. Показано, например, что T_g иономерных сополимеров Ст–АК, полученных эмульсионным способом (для них характерно преимущественно блочное строение [48]) ниже, чем для продуктов полимеризации в массе [47]. Соплимеры эмульсионного типа имеют более длинные последовательности АК-звеньев, благодаря лучшей растворимости АК в воде, в то время как карбоксильные группы сополимеров, получаемых в массе, распределены более-менее однородно в полимерной цепи, что приводит к такой же последовательности ионов Na^+ и соответственно, гомогенно распределенным ионным взаимодействиям по всей цепи, что и отражается в уменьшении ее подвижности и увеличении T_g .

Важной характеристикой получаемых иономеров является степень нейтрализации кислотных групп иономерного прекурсора, оказывающая влияние как на микроструктуру, так и на конечные свойства образующегося полимера. Так, ацетат калия может ней-

Таблица 5.3.
Температуры стеклования (T_g) сополимеров стирола (Ст) и акриловой кислоты (АК) и их Na-солей [47].

Сополимер*	T_g , °C		Температурная область ΔT_g Na-содержащих иономеров, °C
	Сополимер	Иономер	
ПС	100	–	–
Ст-АК(3.9)	108	116	11
Ст-АК (5.2)	111	121	15
Ст-АК (6.4)	115	127	20
Ст-АК (11.7)	122	137	32
Ст-АК (14.1)	126	168	42

*В скобках указаны содержание АК или акрилата натрия в мол.%

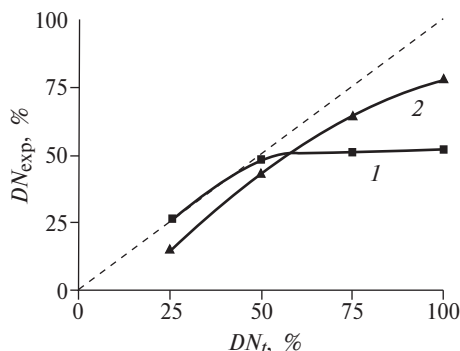


Рис. 5.5. Зависимость экспериментальной степени нейтрализации от заданной для К (1)- и Zn (2)-иономеров. Пунктирная линия указывает на полную нейтрализацию

трализовать лишь одну из двух карбоксильных групп в сополимере малеиновый ангидрид-*np*-поли (этилен-*co*-пропилен), что проявляется в появлении плато на кривой зависимости экспериментальной степени нейтрализации ($DN_{\text{эксп}}$) от заданной (DN_i) на уровне 50% (рис. 5.5) [49].

Величина $DN_{\text{эксп}}$ была рассчитана из интегральной интенсивности асимметрического колебания карбонильной группы ангидрида ($\text{C}=\text{O}$) при 1785 см^{-1} (A_{1785}), используя интенсивность маятникового колебания метильной группы этилен/пропиленовой цепи при 723 см^{-1} (A_{723}) в качестве внутреннего стандарта:

$$DN_{\text{эксп}} = \left(1 - \frac{(A_{1785}/A_{723})_{\text{ionomer}}}{(A_{1785}/A_{723})_{\text{precursor}}} \right) \cdot 100 \%. \quad (5.1)$$

По-видимому, формирование К-карбоксилатной группы значительно снижает активность второй карбоксильной группы малеинатного звена по отношению к ацетату К как слабому основанию. В то же время в случае катиона Zn^{2+} наблюдается практически полная нейтрализация. В ходе ее микрофазовое разделение в системе исходного иономера, обусловленное различием в полярности между ангидридными группами и неполярными этилен-пропиленовыми цепями, сохраняется, но его уровень значительно зависит от природы противоиона. Профиль SAXS для К-иономера характеризуется острым пиком рассеяния, в то время как для Zn-содержащего иономера этот пик проявляется в виде плеча (рис. 5.6).

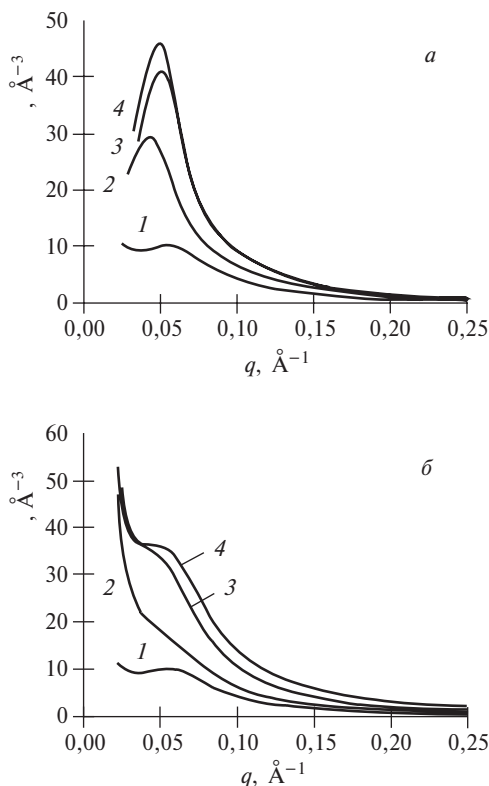


Рис. 5.6. SAXS-профили сополимера малеиновый ангидрид-*np*-сополимер этилен-*co*-пропилен (1) и соответствующих К-иономеров (а) и Zn-иономеров (б) со степенью нейтрализации 25 (2), 50(3) и 100% (4)

Вероятно, это различие связано с особенностями координационного поведения катионов **Zn(II)** по отношению к дикарбоксилатным звеньям иономеров. О присутствии специфических локальных ионных структур в полимерах рассматриваемого типа свидетельствуют и спектроскопические исследования [50–53]. Исходя из известных координационных тенденций для различных катионов и анализа симметрии вероятных структур (схема 5.2) были предложены различные типы локальных структур для щелочных, щелочноземельных и цинковой солей сополимера этилена с метакриловой кислотой (4 мол. %) [50]. В частности, мультиплеты Li- и Na-иономеров поли (этилен-*co*-метакриловая кислота) формируют октаэдрические структуры (3) и в соответствии

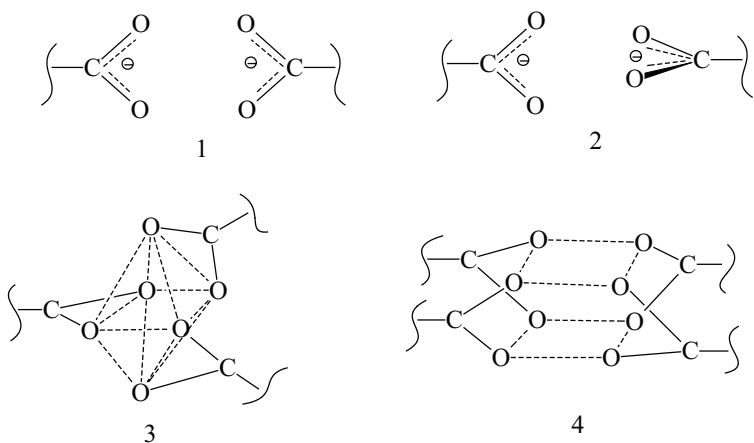


Схема 5.2

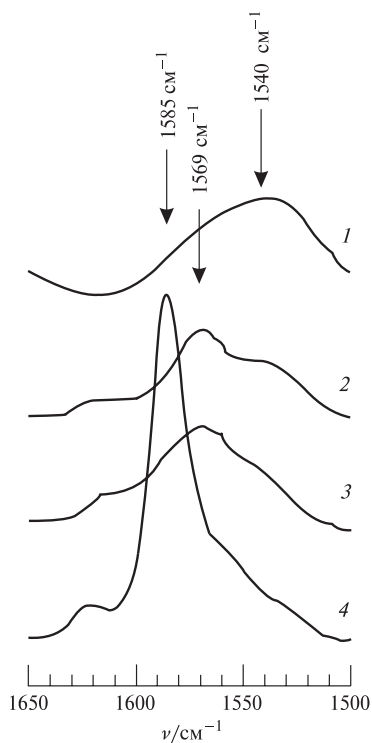


Рис. 5.7. ИК-спектры иономеров поли (этилен-*co*-метакриловая кислота), нейтрализованных ионами натрия (30%) (ПЭ-*co*-МАК-0.3Na) (1) и цинка (60%) (ПЭ-*co*-МАК-0.6Zn) (4) и их бинарных смесей, взятых в соотношении ПЭ-*co*-МАК-0.3Na/ПЭ-*co*-МАК-0.6Zn == 75/25 (2) и 50/50, мас.% (3)

с группой симметрии D_3 в ИК-спектрах асимметрические валентные колебания COO^- проявляются в виде дублета ($1568/1547 \text{ см}^{-1}$ для Na-иономера и $1573/1548 \text{ см}^{-1}$ для Li-иономера). Напротив, анализ симметрии для K- и Cs-солей предполагает координационные числа 8 (структуры 4) и лишь одну ИК-активную частоту асимметрического колебания, наблюдаемую в экспериментальных спектрах (1550 и 1548 см^{-1} для K- и Cs-иономеров соответственно). Изменение микроструктуры наблюдали даже при получении бинарных смесей иономеров, например на основе Na и Zn солей сополимера ПЭ-со-МАК [54]. В ИК-спектре полимерной смеси (рис. 5.7) наблюдали появление новой полосы асимметрического колебания COO^- -группы при 1569 см^{-1} , которая была отнесена к мостиковой карбоксилатной группе между катионами натрия и цинка.

Вклад этой мостичной структуры особенно заметен с повышением температуры до области, соответствующей переходу порядок–беспорядок в ионных агрегациях, проявляющегося в виде пика на ДСК-кривой в области 52°C , в то время как плавление кристаллической фазы ПЭ происходит при 87°C . Следует отметить, что природа кластерного перехода является предметом многих исследований [55–58], поскольку такие свойства иономеров как вязкоупругие, жесткость претерпевают изменения в этой температурной области (см. разд. 6.1). Показано, что этот переход включает два релаксационных процесса — быстрый процесс (обратимый) и более медленный процесс (необратимый) [54, 59, 60]. Более медленный процесс означает, что в ходе охлаждения расплава формирование ионных кристаллитов происходит не при температуре плавления кластера, а постепенно со временем при выдерживании при комнатной температуре. Как отмечалось выше, увеличение T_g полимерной матрицы в иономерных системах может быть обусловлено агрегацией ионов в небольшие плотные мультиплеты [61]. В этой области T_g является линейной функцией содержания иона. Однако выше некоторого значения наблюдается быстрый рост T_g , что связывают с началом кластерообразования в иономерных [62]. Формирование ионных кластеров или доменов в Zn-содержащем иономере ПЭ-со-АК наблюдали при $+50^\circ\text{C}$ [63] аналогично тому, что сообщалось для сополимера ПЭ-со-МАК [64]. Согласно [55] такой переход интерпретировали как «ионный переход», сопровождающийся элиминированием молекул воды из ионных кластеров, что приводит к потере кристалличности полимерной матрицы и ее аморфизации и находит подтверждение на ДСК-термограммах. В то же время в этой же температурной области появляется новый пик, связанный с колебаниями ионных

кластеров и мультиплетов, имеющих различные координационные структуры [58], и свидетельствующий о возникновении отдельной ионной фазы.

Размеры формирующихся доменов могут варьировать в широких пределах в зависимости от многих факторов, в том числе от степени нейтрализации карбоксильных групп, координации металла, уровня микрофазового разделения, а также от природы и молекулярной массы иономерной молекулы. Так, радиусы доменов для малеинат-модифицированных сополимеров этилена/пропилена (табл. 5.4.) значительно превышают соответствующие величины для других типов иономеров, например для натрий- или цинк-нейтрализованных сополимеров поли(этилен-*co*-метакриловая кислота) [58, 65] или для сополимеров акрилата цинка и стирола [21] (см. табл. 5.2). Следует отметить, что параметры SAXS для рассматриваемых систем находятся в хорошем соответствии с модифицированной моделью Яруссо–Купера [18]. В малеинат-модифицированном этилен-*co*-пропиленовом иономере наряду с крупными доменами в матрице присутствуют малые рассеивающие структуры, что может быть следствием более высоких молекулярных масс с большими расстояниями между доменами, что увеличивает вероятность того, что функциональные группы остаются изолированными в матрице.

В некоторых случаях такие ион-содержащие полимеры можно рассматривать как нанокомпозиты на молекулярном уровне. Например, по данным просвечивающей электронной микроскопии для **К-малеинатного блоксополимера стирол-блок-бутадиен** диаметр ионных доменов составляет от 3 до 8 нм (рис. 5.8) [12].

Таким образом, доминирующим эффектом в сополимерах благодаря присутствию в них ионов

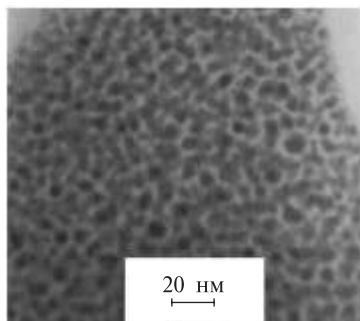


Рис. 5.8. ТЕМ-микрофотография свинец-малеинатного поли(стирол-блок-бутадиена)

является микрофазовое разделение на полярные и неполярные домены, что обнаруживается не только в массе или набухшем состоянии полимеров, но также и в растворе. Образование ионных пар и мультиплетов было выявлено в гелях полиметакрилата натрия в метаноле [66], различными методами был детектирован в метаноле коллапс ПАК, нейтрализованной моновалентными катионами [67]. Согласно модели [68, 69] в растворителях с низкой

Таблица 5.4. SAXS*-данные для малеинат-модифицированных этилен/пропиленовых сополимеров [49]

Образец	R , Å	R_1 , Å	V_p , Å ³
малеинат- <i>np</i> -ПЭ- <i>co</i> -ПП	17.3	44.9	3.9×10^6
К-иономер (25)	26.1	63.3	5.3×10^6
К-иономер (50)	23.4	56.1	3.3×10^6
К-иономер (100)	24.8	58.2	3.4×10^6
Zn-иономер (25)	18.0	47.9	2.7×10^6
Zn-иономер (50)	18.8	50.3	3.8×10^6
Zn-иономер (100)	16.9	49.6	3.3×10^6

* R — радиус доменов; R_1 — радиус полимерного слоя с ограниченной подвижностью; V_p — средний объем элемента объема, содержащего одну рассеивающую частицу; числовые значения в скобках означают степень нейтрализации

диэлектрической проницаемостью ионные пары претерпевают коллапс в полимерной цепи и далее ассоциируются в мультиплеты, переходя в «сверхколлапсированное состояние», или в ионный режим. В полярных растворителях ионные пары диссоциируют и превалирует полиэлектролитный режим. Характер взаимодействий, ответственных за то или иное состояние, зависит не только от растворителя, но также и от природы противоионов, от типа ионных групп в полимере и pH среды. Так, например, в случае дивалентных комплексообразующих катионов **Cu(II)** или **VO(II)** противоионы могут ассоциироваться в ионные группы в полимерной цепи даже в полярных средах типа воды [70]. Исследования взаимодействий катион металла–полимерная молекула методами молекулярного динамического моделирования [71, 72] указывают на существенную роль энтропийных факторов в таких системах. Связывание коротких цепей полиакриловой кислоты с **Ca(II)**-ионами в водном растворе приводит к формированию стабильной конформации клубка со свободной энергией поверхности — 86 кДж/моль при низкой концентрации полимера. При этом возникают локальные структуры, в которых ионы **Ca(II)** образуют кластеры с расстоянием **Ca(II)–Ca(II)** 4 Å, и большая часть кислородных атомов используется совместно, находясь между ионами кальция (рис. 5.9). Напротив, при высоких концентрациях ПАК и **Ca(II)**-ионов из-за локальной жесткости, обусловленной координированием большого количества **Ca(II)** изначально вытяну-

тыми короткими полимерными цепями, вероятность образования клубка низка и более предпочтительными становятся межцепные взаимодействия.

Различные виды агрегаций по типу «кластеры кластеров» выявлены и для органо-неорганических гибридных полимеров, содержащих истинные оксометаллические кластерные звенья, хотя природа их формирования в настоящее время еще не понята [73].

5.2. МОРФОЛОГИЯ И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Структурная организация металло(со)полимеров рассматриваемого типа определяется уникальным сочетанием свойств металлосодержащего координационного полиэдра, полифункциональным характером исходной мономерной соли и разнообразием природы меж- и внутримолекулярных связей полимерных цепей. Несмотря на преимущественно синдиотактическую структуру (см. разд. 3.2) и развитую систему межмолекулярных взаимодействий, что в совокупности создает благоприятные условия для укладки цепей и кристаллизации полимеров, большинство образующихся металлосополимеров имеет аморфную структуру. Это связано, вероятно,

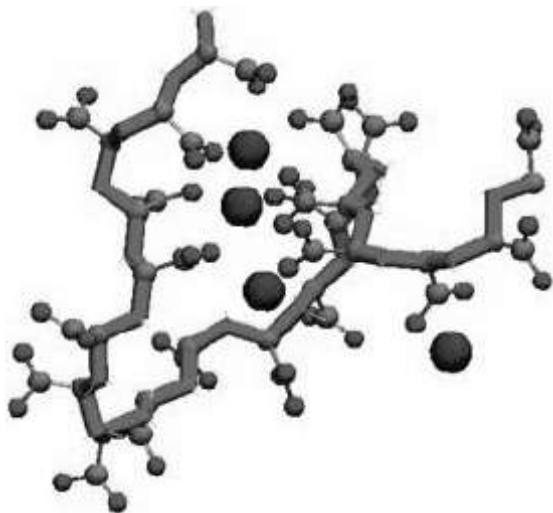
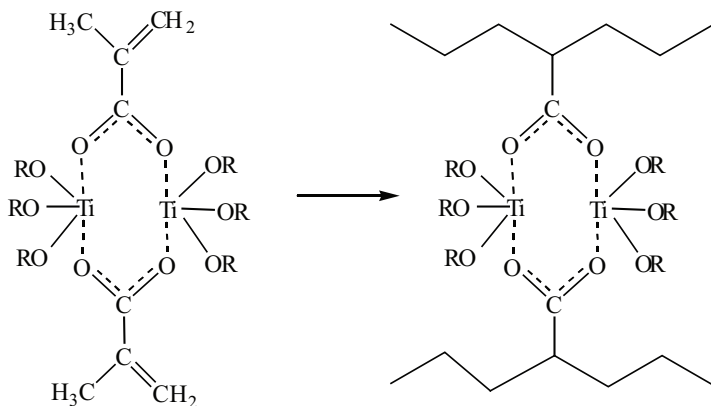


Рис. 5.9. Модель конформации цепи ПАК в присутствии ионов Ca(II)

с большим числом поперечных связей и ионных групп, приводящих к увеличению жесткости цепей полимера и вследствие этого затрудняющих их упаковку.

5.2.1. Трехмерные сетчатые полимеры

Даже незначительное изменение в химическом составе или природе координационных связей исходной мономерной соли может приводить к изменению структуры и свойств полимерных продуктов. Наглядно это можно продемонстрировать на примере метакрилатных производных алкоксидов Ti(IV) [74, 75]. Строение $\text{Ti(OR)}_3(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ можно описать равновесными структурами Ti-I и Ti-II ($\text{R} = i\text{-Pro}$, 2-этилгексил (2-EtH)), Ti-I , Ti-II и Ti-III ($t\text{-Bu}$, $t\text{-Am}$) и Ti-IV ($\text{R}=\text{Bu}$) (разд. 2.1) [74]. Присутствие в молекуле мономера бидентатного карбоксилатного мостика приводит к формированию трехмерного сетчатого полимера в ходе его (со)полимеризации:



Специальные исследования реакции этерификации алкоксидов титана с тетра- (сополимер метакриловой кислоты, ММА, этилакрилата и этилметакрилата) и тер- (сополимер метакриловой кислоты, ММА и бутилметакрилата) полимерами, обладающими кислотными функциями [75], показали, что формирование сшитых структур можно эффективно контролировать такими факторами, как молярное соотношение Ti/COOH , природа алкоксидных групп, концентрация и состав исходного полимера. При стехиометрическом молярном соотношении тетраалкоксида и кислотной функции $\text{Ti}/\text{COOH} = 1$ или молярном недостатке алкоксида титана $\text{Ti}/\text{COOH} < 1$ наблюдали мгновенное формирование трехмерного

геля, однако характер системы изменялся при постепенном повышении мольной доли алкоксида титана ($\text{Ti}/\text{COOH} > 1$): гель становился менее плотным и при определенной величине Ti/COOH , которая была принята как пороговая, гель переходил в стабильный раствор. ИК-спектры полимерной пленки, полученной из этого раствора, обнаруживали полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ при 1550 и 1450 см^{-1} , что указывало на бидентатно-хелатную координацию карбоксилатной группы с атомом титана ($\Delta\nu = 100 \text{ см}^{-1}$). Важна роль и лигандного окружения атома металла в междоцепочечном пространстве. Так, чем длиннее алкильная цепь R , тем ниже пороговая величина соотношения Ti/COOH (табл. 5.5) и тем легче формирование хелатных структур.

Аналогичный подход был успешно использован для предотвращения образования трехмерной сетки в ходе сополимеризации алкоксидов метакрилата Ti(IV) с MMA :

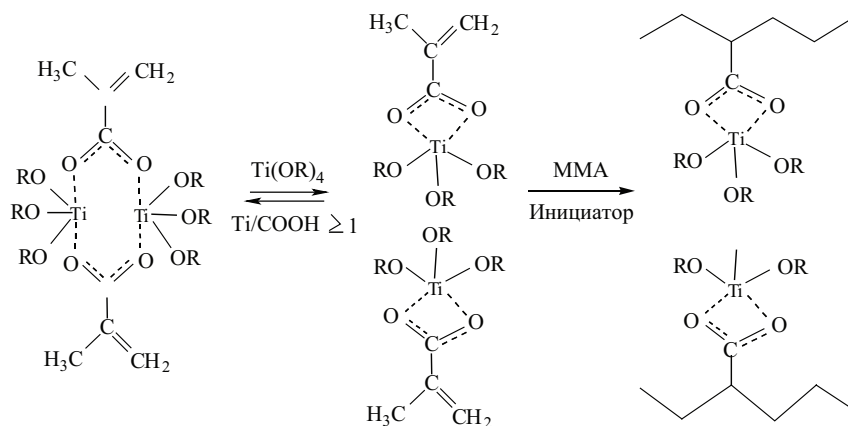


Таблица 5.5.
Изменение пороговой величины Ti/COOH в зависимости от природы алкоксидного лиганда Ti(OR)_4 [75]

Ti(OR)_4	Пороговая величина Ti/COOH
Ti(OEt)_4	13/1
Ti(OPr)_4	12/1
Ti(OiPr)_4	17/1
Ti(Obu)_4	7/1
Ti(OEtH)_4	3/1

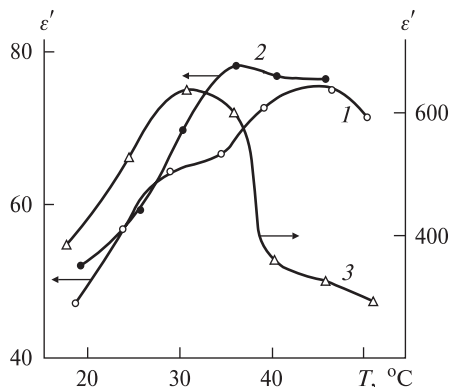


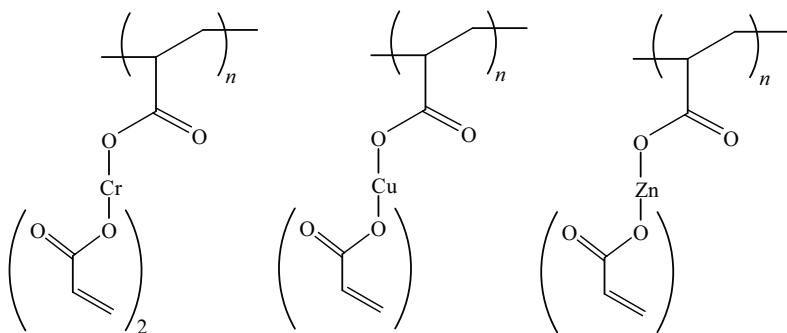
Рис. 5.10. Температурные зависимости ϵ' для образцов сшитого полиметакрилата натрия при исходной концентрации метакриловой кислоты 20 (1), 30 (2) и 40 (3) % (1 кГц)

Эффективность сшивания образующегося геля возрастала при повышении концентрации исходного метакрилата натрия в присутствии сшивающего агента **N,N-метиленбисакриламида** [76]. Особенно чувствительными к перестройкам взаимного расположения цепей оказываются диэлектрические свойства полимерной системы, о чем свидетельствует резкое возрастание значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' сухих сшитых металлополимеров с увеличением концентрации исходной соли при получении соответствующих гидрогелей (рис. 5.10). Такое изменение ϵ' связывается с остаточной водой, содержание и состояние которой определяется структурой полимерной сетки.

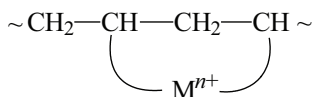
5.2.2. Взаимопроникающие полимерные сетки

Способность к формированию пространственно сшитых структур анализируемых металлополимеров имеет решающее значение при получении на их основе полимерных смесей, сплавов и предоставляет широкие возможности для модификации свойств полимеров. Как известно, взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) представляют комбинацию двух сшитых полимеров, при этом синтез и сшивание по крайней мере одного из них проводится в присутствии второго. В качестве основных компонентов таких систем могут выступать полиакрилаты металлов (например, **Zn(II)** [77, 78], **Cr(II)** и **Cu(II)**)

[78]) или их мономерные соли, с одной стороны, и виниловые мономеры и (со)полимеры, с другой. Как правило, используется еще и дополнительный сшивающий агент дивинилбензол (до 20–25 мол.%). Имеются примеры, когда взаимопроникающие полимерные сетки получают лишь на основе полиакрилатов металлов, разумеется различных по природе [79–82]. Обращает на себя внимание тот факт, что если при формировании полимерной сетки исходят из полиакрилатов металлов как исходных прекурсоров, то в большинстве случаев оперируют ими как линейными полимерами, растворимыми в бензоле, ДМФА, ДМСО, диоксане [77, 78, 80, 81]:



Но каких-либо обоснований в пользу предлагаемых структур в анализируемых работах не приводится, кроме, конечно, факта их растворимости. Действительно, не все двойные связи могут вовлекаться в полимеризационный процесс. Число оставшихся ненасыщенных связей в зависимости от природы мономерной соли, типа реакции и ее конверсии по разным оценкам составляет 4–49% для бифункциональных карбоксилатов металлов [83–85]. Как видно, практически во всех случаях величина ненасыщенности меньше, чем 0.5. С другой стороны, уменьшение количества оставшихся двойных связей можно связать, например, с формированием внутримолекулярных циклических структур типа



Но при этом нельзя также исключать и акты межмолекулярной циклизации, что будет неизбежно приводить к сшитым цепям. Так, в случае полиакрилата **Со(II)**, прогретого в течение 0.5 ч при

100, 150, 200 и 250 °С, наблюдается значительное уменьшение интенсивности в ИК-спектре полос $\nu(\text{C}=\text{C})$ остаточных двойных связей (1640 см^{-1}), а при 250 °С эта полоса практически исчезает (рис. 5.11) [86].

В анализируемых системах, если такие явления и имеют место, их роль в процессах сшивания, по-видимому, незначительна. Кажется, например, удивительным, что с увеличением концентрации полиакрилата **Zn(II) при получении ВПС на его основе [77] возрастают** степень набухания полимерной сетки в ДМФА и средняя молекулярная масса цепей между сшивками (\bar{M}_c) (табл. 5.6).

В то же время, когда в качестве исходного базового компонента ВПС используется мономерная соль, наблюдаются **обратные эффекты** — с увеличением ее концентрации увеличивается степень сшивки и, соответственно, уменьшается \bar{M}_c [87, 88].

Широкий спектр физико-химических свойств полимерных смесей определяется, в первую очередь, совместимостью их

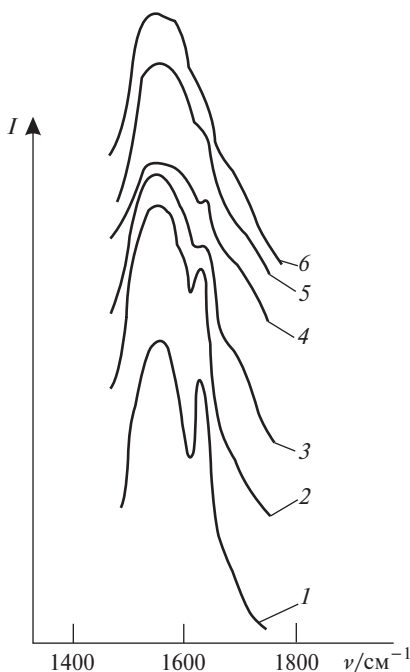


Рис. 5.11. Фрагменты ИК-спектров акрилата **Co(II)** (1), полимера на его основе (2), и полимеров, прогретых на воздухе в течение 0.5 ч при 100 (3), 150 (4), 200 (5) и 250 °С(6)

Таблица 5.6.
Влияние концентрации полиакрилата $Zn(II)$
на некоторые свойства ВПС на его основе [77]

$[PAK-Zn] \cdot 10^2$, моль/л	Выход, %	Набухаемость, %	\bar{M}_e , г/моль
14.49	6.3	41.4	322
9.66	16.7	39.3	294
4.78	20.8	37.0	241
2.42	24.0	36.1	198

$[Инициатор] = 5.19 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[стирол] = 1.38$ моль/л, $[MMA] = 1.44$ моль/л, $[ДВБ] = 0.83$ моль/л

компонентов. О степени совместимости двух полимеров можно судить по температурам стеклования (T_g). Так, система ПАК-As–полиакрилонитрил (1:1) [80] проявляет две близкие по значению T_g (146 и 152°C), что свидетельствует о достаточно гомогенном распределении двух фаз, каждая из которых, по-видимому, обогащена одним из полимеров — ПАК-As или ПАН соответственно. ДСК-исследования подтверждают формирование полимерного сплава и для смеси ПАК-Bi–ПАН, которая обнаруживает одну, и более высокую, температуру стеклования (281°C). Эффективной совместимости полимерных компонентов, вероятно, способствуют межмолекулярные ван-дер-ваальсовские взаимодействия и образование комплексов при участии CN-групп ПАН и атомов металлов полиакрилатов. Подтверждением тому является сдвиг валентных колебаний $\nu(-C \equiv N)$ в длинноволновую область в ИК-спектрах полимерных сплавов (от 2260 до 2241 и 2243 cm^{-1} для ПАК-Bi–ПАН и ПАК-As–ПАН соответственно). Степень прочности связи полимерных комплексов можно оценить по вязкостному параметру k_{AB} [89]:

$$(\eta_A)_B = \frac{(\eta_A)}{(\eta_r)_B} [1 + 2k_{AB} (\eta_B) C_B + \dots], \quad (5.2)$$

где $(\eta_r)_B$ — относительная вязкость полимера В при концентрации C_B , (η_A) и (η_B) — внутренние вязкости полимеров А и В. Аналогично константам Хаггинса k_A и k_B параметр k_{AB} зависит от нескольких типов взаимодействий, определяющими из которых являются гидродинамические и термодинамические. Термодинамический вклад включает эффекты исключенного объема как внутримолекулярные, приводящие к увеличению клубка, так и межмолекулярные,

в результате которых наблюдается сжатие клубка. Так, для системы ПАК-As (А) — ПАК-Sb (В) величины k_{AB} в растворителях ДМСО, ДМФА, диоксан составили, соответственно, 0,60, 0,42 и 0,26, т. е. в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя, наиболее прочный комплекс образуется в ДМСО, а наименее — в диоксане [88]. И в целом эти величины указывают, что взаимодействие ПАК-As (А) и ПАК-Sb (В) между собой является слабым и носит ван-дер-ваальсовский характер.

Известно, что при вулканизации каучуков в качестве активаторов и упрочняющих агентов часто используются соли непредельных карбоновых кислот (см. гл. 6). Сшивания, возникающие в таких системах, приводят к образованию взаимопроникающих полимерных сеток с улучшенными физико-механическими свойствами [90–92]. Особенно эффективным оказывается подход, когда синтез карбоксилата металла и его полимеризация осуществляются в ходе смешения компонентов ВПС *in situ*. По одному из способов при получении ВПС на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) и метакрилатов Zn(II), Al(III), Zr(IV) [93] БНК и оксид металла смешивали в смесителе Брабендера, затем добавляли метакриловую кислоту с перекисью дикумила и полученную композицию нагревали при 150 °С и давлении 12 МПа в течение 30 мин. По другому методу, вначале осуществляли сшивку БНК в присутствии оксида металла и пероксида (150 °С, 12 МПа, 30 мин), полученный вулканизат затем подвергали набуханию в растворе МАК, содержащем 0,5 мас. % АИБН, с последующей термообработкой в печи при 150 °С в течение 8–10 ч. Заметное увеличение прочности на разрыв (до 17–19 МПа по сравнению с БНК, наполненными оксидами металлов), а также уменьшение удлинения указывают на формирование ВПС в этих системах.

Типичная морфологическая картина анализируемых полимерных сеток выглядит в виде непрерывной фазы одного компонента с характерными включениями второго (рис. 5.12) сферической [80], ячеистой [87] и других форм.

5.2.3. Гибридные супрамолекулярные структуры

Для биядерных карбоксилатов металлов общей формулы $M_2(O_2CR)_4L_2$ характерно строение типа фонарика (см. рис. 2.2). При образовании координационных полимеров в биядерных карбоксилатах с линейными дикарбоксилатными мостиками формируются высокосимметричные двумерные структуры (рис. 5.13, а), а благодаря межплоскостным взаимодействиям в таких системах создается бесконечная цепь однородных микропор (рис. 5.13, б).

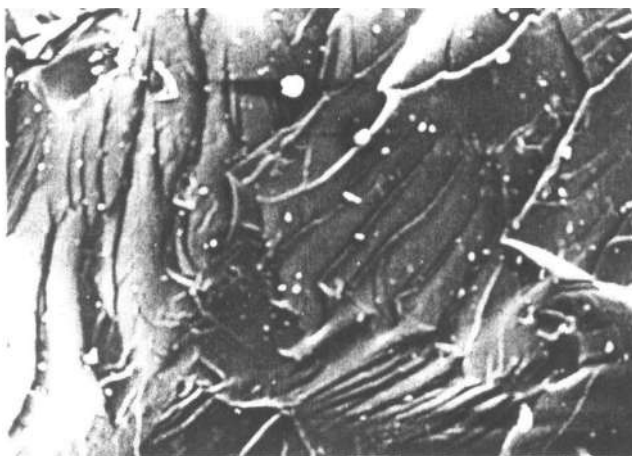
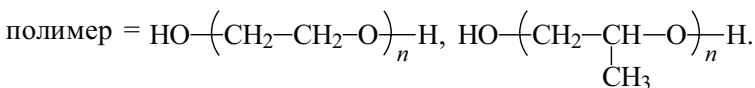
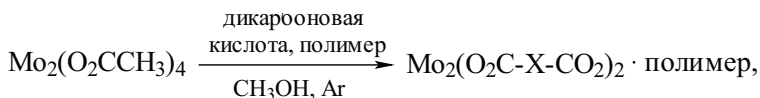


Рис. 5.12. Микрофотография полимерной сетки на основе полиакрилата цинка и сополимера стирола с ММА (увеличение 790)

Такую структуру имеют фумараты, *транс*, *транс*-муконаты, содержащие биядерные ионы $\text{Mo}_2(\text{IV})$ [94–96] и $\text{Rh}_2(\text{IV})$ [97] или звенья $\text{Ru}(\text{II})$ – $\text{Ru}(\text{III})$ [98]. Синтез дикарбоксилатов металлов рассматриваемого типа в присутствии полимеров с одномерными цепями приводит к формированию супрамолекулярных комплексов включения [94, 95]:



Образующиеся продукты представляют собой нековалентно связанные ансамбли супрамолекул типа «гость–хозяин»: в линейных микропорах располагается полимерная цепь (см. рис. 5.13, б). В комплексах фумарата $\text{Mo}(\text{II})$ с полиэфирами [94] число включенных молекул полимера-гостя зависит от его молекулярной массы, достигает насыщения при молекулярной массе свыше 3000, что составляет 4 этиленгликольных звеньев на звено Mo_2

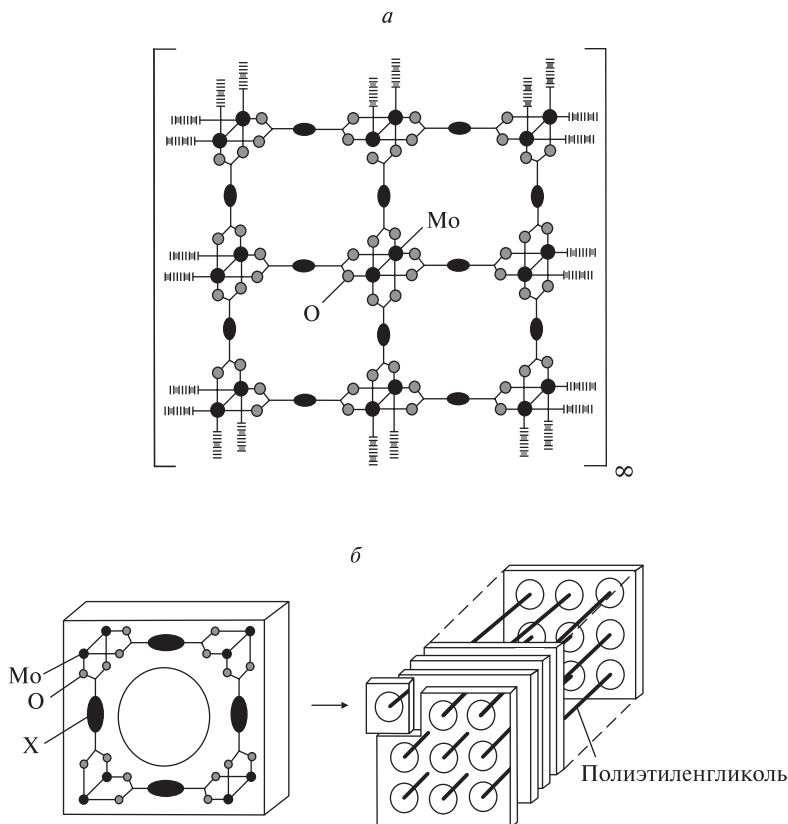


Рис. 5.13. Структура координационных полимеров на основе дикарбоксилатов металлов (*a*) и схема формирования микропор, в которые могут входить цепи полиэтиленгликоля (*б*)

в случае полиэтиленгликоля, для полипропиленгликоля эта величина вдвое меньше, очевидно из-за большего размера мономерного звена. Аналогичную склонность к формированию микропористых систем проявляют моноядерные дикарбоксилаты металлов. В частности, в молекуле фумарат-пиридиновых комплексов Cu(II) , Zn(II) , Ni(II) **благодаря процессам самосборки из одномерных** регулярно-построенных линейных цепей, включающих атомы металла, связанных дикарбоксилатными лигандами, образуются своеобразные стопки за счет π - π -взаимодействий, что приводит последовательно к дву- и трехмерным структурам с большим числом микропор [99] (схема 5.3):

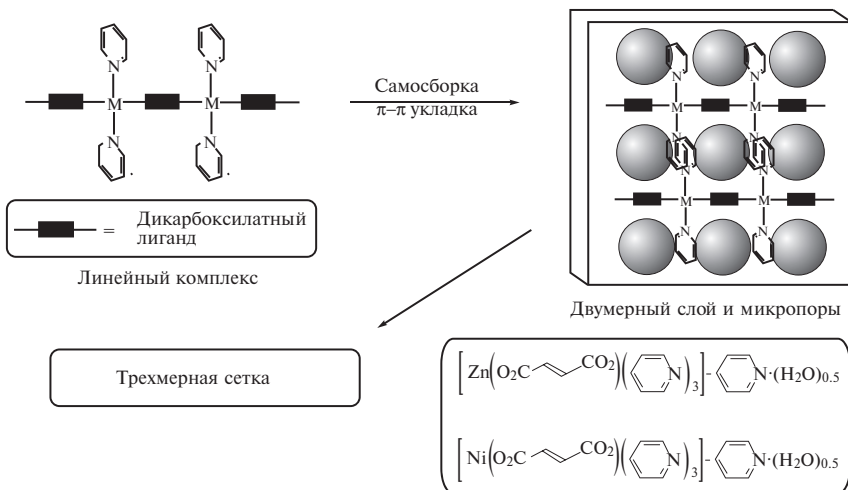


Схема 5.3.

Комплексы такого типа способны обратимо поглощать значительные количества газообразных веществ, например N_2 , Ar , O_2 , CH_4 , X . Так, комплекс Zn(II) поглощает до 10.6 молей N_2 на моль атома металла.

Среди перспективных синтетических стратегий можно также отметить интеркаляцию акрилат-ионов с последующей полимеризацией *in situ* в молекулах слоистых двойных гидроксидов (LDH) как неорганического хозяина [100, 101]. В соответствии с этим подходом были получены акрилатные и полиакрилатные нанокompозиты на основе замещенного гидроксида никеля LDH ($\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -(поли)акрилат) ($\text{M} = \text{Fe}$, Co , Mn) [102, 103]. В случае Fe-содержащих интеркалятов на последовательных стадиях синтеза можно выделить мономерные и полимерные системы, в то время как для Co- и Mn-содержащих нанокompозитов интеркаляция и полимеризация происходят в одну стадию с образованием непосредственно полиакрилатных композитов. В зависимости от условий синтеза межслоевые расстояния составляют 7.8–12.5 Å (рис. 5.14).

Наряду с микро- и мезопористыми соединениями в качестве высокоорганизованных сред для получения супрамолекулярных систем часто используются жидкие и органические кристаллы, мицеллы, двуслойные липиды и т.д. [104]. Так, при смешении водо-

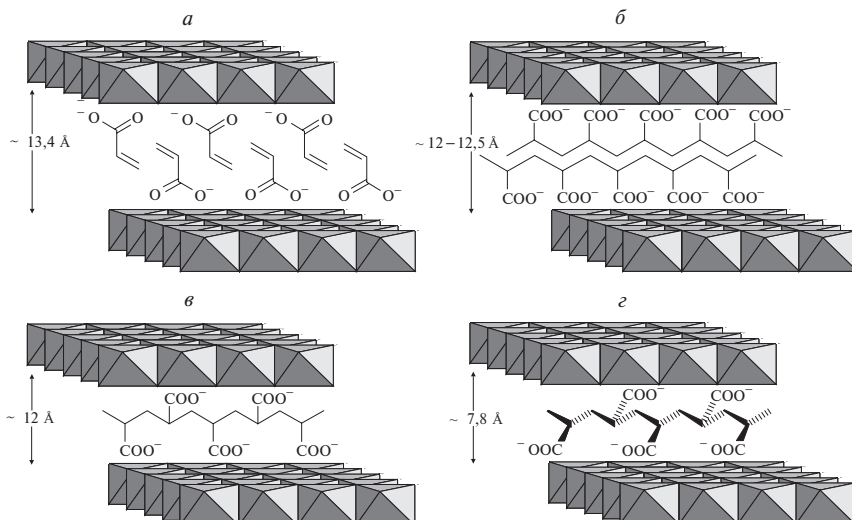
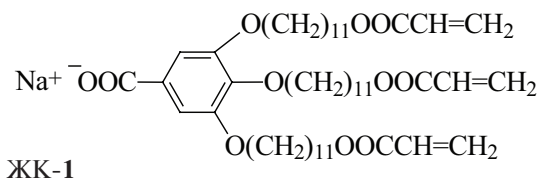


Рис. 5.14. Схематическое изображение интеркалированных нанокомпозитов: LDH ($\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -акрилат) (а), двуслойный LDH ($\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -полиакрилат, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) (б) и монослойный LDH ($\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -полиакрилат, $\text{M} = \text{Fe}$ и Co или Mn и Co) (соответственно в и г). LDH получены твердофазным синтезом (а–в) и соосаждением (г)

растворимого поли (*n*-фениленвинилен)диметилсульфида (ППФВ) с амфифильными акрилатными мономерами [105, 106] типа



образуется обращенная лиотропная жидкокристаллическая фаза, в которой ППФВ пронизывает гексагональную колонну и ориентируется параллельно ее *c*-оси (рис. 5.15).

Фотополимеризация акрилатной соли и последующий нагрев сшитой матрицы приводит к формированию гибридного ППФВ с более интенсивными флуоресцирующими свойствами по сравнению с объемным поли (*n*-фениленвиниленом). Более того, в случае соли Eu(III) [106] появляется новая интенсивная по-

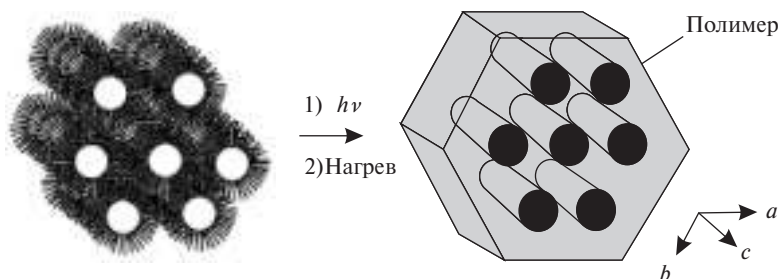
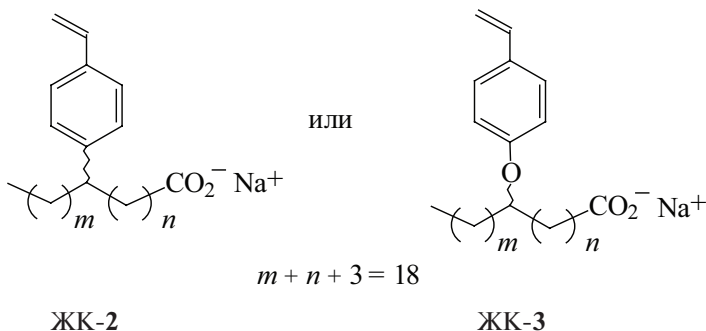


Рис. 5.15. Стабилизация лиотропной жидкокристаллической фазы полимеризацией акрилатного мономера

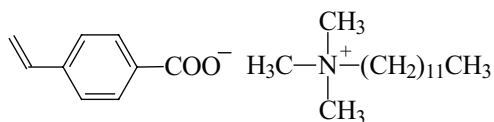
лоса в эмиссионном спектре при 670 нм, что свидетельствует о взаимодействии катиона металла с цепями ППФВ с возможным переносом энергии между компонентами. Размеры обращенной гексагональной фазы зависят от природы металла и типа металл-карбоксилатного взаимодействия [106, 107], а также определяются длиной и строением алифатической части амфифильного мезогенного металломономера [108] *n*-стирил-(ЖК-2)- или *n*-стирилокси-(ЖК-3)октадеканоата:



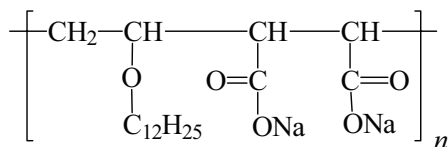
Межплоскостные расстояния гексагональной мезофазы являются функцией заряда и размера иона металла (табл. 5.7). Соли на основе трехвалентных лантаноидных ионов обнаруживают минимальные размеры элементарных ячеек по сравнению с соответствующими аналогами дивалентных ионов переходных металлов, что согласуется также с данными ИК-спектроскопии о природе координации карбоксилатного иона. Более сильная хелатная координация карбоксильная группа — лантаноидный ион ($\Delta\nu = 96\text{--}97\text{ см}^{-1}$) приводит к уменьшению общего размера голов-

ной группы амфифильной молекулы и обеспечивает более плотную упаковку. Ионы металлов большего размера при одинаковой величине заряда более склонны к формированию ламеллярной или регулярной гексагональной структуры. Например, соли калия образуют ламеллы с межканальным расстоянием (МКР) 38.9 Å, в то время как для Na-*n*-стирилоктадеканоата характерна четко выраженная обращенная гексагональная фаза с МКР 41.9 Å [107]. В отличие от других солей, размер мезофазы, образуемой Cu-*n*-стирилоктадеканоатом, значительно меньше (см. табл. 5.7). Данные РФА указывают на формирование термотропной колончатого-гексагональной фазы, что, видимо, связано с особенностями биядерной структуры, характерной для карбоксилатов меди. Важно отметить, что в ходе полимеризации и сшивания цепей микроструктура жидкокристаллической фазы не претерпевает существенных изменений.

Аналогичный подход к синтезу высокоорганизованных систем реализован при получении полимерных мицелл. Стержнеобразная форма молекулы сурфактантного винилбензоатного мономера



стабилизируется в ходе его радикальной полимеризации, и образующийся продукт обладает высокой термической стабильностью и не обнаруживает длинных диссоциатов в разбавленных растворах [109]. Наличие гидрофобных алифатических групп в сополимерах акриловой кислоты с N-додецилакриламидом [110] или в альтернантных сополимерах малеината натрия с алкилвиниловыми эфирами [111–116] следующего химического строения:



способствует тому, что в водных средах их макромолекулы формируют мицелло-подобные агрегаты при критических концентрациях мицеллообразования $\geq 2 \cdot 10^{-3}$ г/л. Исходя из средневесовых молекулярных масс (M_w) сополимеров додецилвинилового эфира и малеината натрия и мицелло-подобных агрегатов (M_{wm}) (определены по данным измерения седиментационного равнове-

Таблица 5.7.
Данные РФА систем, содержащих жидкокристаллические соли мезогенных металломономеров, наноструктурированные полимеры и композиты на их основе [106, 107].

Ион ме- талла	Жидкокристаллическая система на основе мономера													
	ЖК-1 ^а				ЖК-2 ^б									
	после полимеризации				Мономерная смесь					После полимеризации				
	d_{100}	d_{110}	d_{200}	(Å)	d_{100}	d_{110}	d_{200}	Фаза ^г		d_{100}	d_{110}	d_{200}	МКР	
								МКР ^в	Фаза ^г					
				(Å)				(Å)				Фаза		
Na ⁺	34.5	20.2	17.5		36.7	21.1	18.3	42.1	ОГ	35.7	20.5	17.7	41.0	ОГ
K ⁺					38.2	19.5	13.0	38.8	Л	38.2	19.2	13.0	38.6	Л
Ca ²⁺					30.9	18.1	15.7	36.1	ОГ	30.4	17.7	15.4	35.4	ОГ
Mg ²⁺					28.9	16.9	14.6	33.6	ОГ	28.1	16.5	14.2	32.9	ОГ
Ni ²⁺	35.8	20.8	18.2											
Co ²⁺	35.6	20.3	17.7		27.7	15.9	13.8	31.9	ОГ	28.2	15.6	13.6	31.5	ОГ
Cd ²⁺	35.0	20.6	18.0		30.0	17.4	15.3	34.9	ОГ	29.5	17.2	15.1	34.5	ОГ
Cu ²⁺					23.0	13.3	11.5	26.7	КГ	22.6	13.1	11.4	26.2	КГ
Eu ³⁺	30.2	17.6	15.7											
Ce ³⁺	30.9	17.8	15.5											

^аМономер ЖК-1–вода: 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (20 мас. % в ксилоле) — 85:10:5 мас.%; ^бМономер ЖК-2 — ДВБ:вода: 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (20 мас. % в ксилоле) — 87:7:5:1 мас.%; ^вМКР — межканальное расстояние; ^гОГ — обратенная гексагональная, Л — ламеллярная, КГ — колончато-гексагональная

сия) оценены количества полимерных цепей (m), участвующие в формировании мицеллоподобного агрегата [117]. Число таких полимерных цепей составляет 16, 8, 2 и 1 по мере увеличения молекулярных масс полимерных продуктов, что свидетельствует о значительной тенденции сополимеров pC_{12}M к внутримолекулярной ассоциации (табл. 5.8).

Способность к самоорганизации в ионсодержащих полимерах возрастает в случае их комплексов, например с различными типами сурфактантов и аминов, что может приводить к формированию сложных типов иерархических структур. Установлено, что взаимодействие диблочного сополимера поли(этиленоксид)-блок-поли(метакрилат натрия) (ПЭО_{176} -блок-поли NaMAK_{186}) с сурфактантами сопровождается образованием мицеллоподобных агрегатов — везикул, в которых нерастворимые фрагменты полион-сурфактант стабилизируются в водной среде цепями полиэтиленоксида (ПЭО) [118]. Диаметр частиц таких стехиометрических комплексов изменяется в пределах от 85 до 120 нм. Хотя в случае комплексов внедрения, например α -циклодекстрина (α -CD) с вышеупомянутыми сополимерами малеината натрия с додецилвиниловым эфиром, реакция кооперативного связывания индуцирует диссоциацию самоорганизующихся мицеллярных агрегатов [116, 117]. Именно конкурентные процессы самоассоциации в ионсодержащих полимерах рассматриваемого типа, по-видимому, объясняют селективное связывание α -CD, поскольку какого-либо взаимодействия, например с γ - или β -CD, для этих сополимеров не наблюдали [117]. Самоорганизующиеся темплатные комплексы ПАК — цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в присутствии ионов щелочноземельных металлов играют ключевую роль в морфогенезисе поверхности мезопористого силикагеля [119, 120]. Комплексообразование ионов металла с карбоксильными

Таблица 5.8.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров малеината натрия с додецилвиниловым эфиром [117]

Полимер	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_{wm} \cdot 10^{-4}$	m
1	3.3	1.4	7.6	16
2	6.0	1.5	8.0	8
3	18	1.9	6.7	2
4	89	3.0	19	0.7

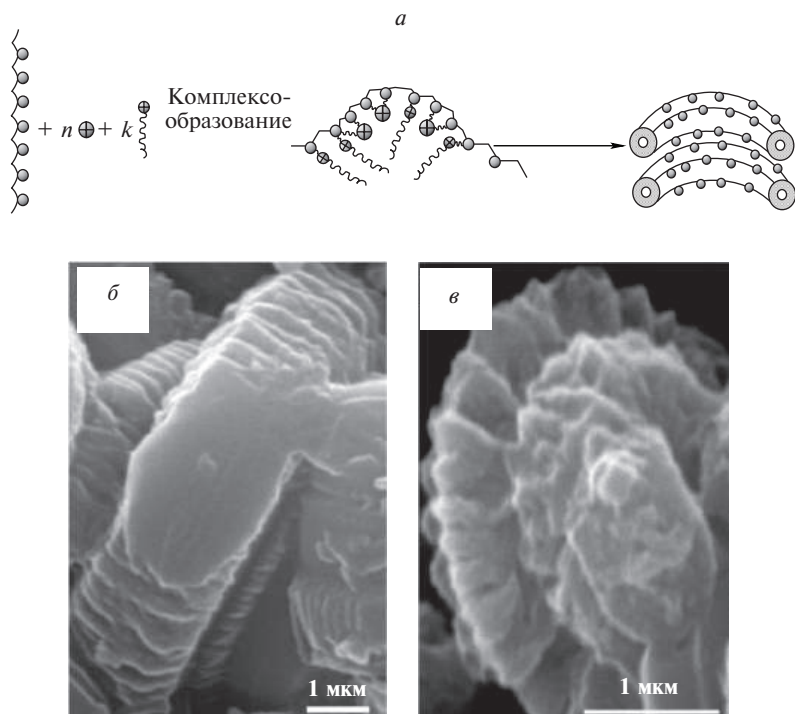


Рис. 5.16. Схема формирования мицеллы (*a*) и микрофотографии пропеллероподобных гироидных частиц для темплатных комплексов ПАК-ЦТАБ-Mg (*б*) и ПАК-ЦТАБ-Sr (*в*)

группами полиэлектролитной цепи, вероятно, вызывает изгибание полимерной цепи и, в конечном итоге, приводит к формированию искривленной мицеллы и генерированию дискоидных или гироидных частиц в зависимости от pH (рис. 5.16).

Ориентирующее влияние «материнской» полимерной цепи и невалентные взаимодействия способствуют формированию упорядоченных полиэлектролитных комплексов в ходе матричной полимеризации метакрилата [121] или акрилата [122] **На в присутствии** поли(аллиламина) гидрохлорида в качестве темплатной полимерной молекулы. Кинетические эффекты реакции (высокая начальная скорость полимеризации и ее зависимость от молярного соотношения темплатных звеньев к мономеру) согласуются с преимущественным ростом дочерних цепей по так называемому механизму **zip** (застежка), в соответствии с которым молекулы

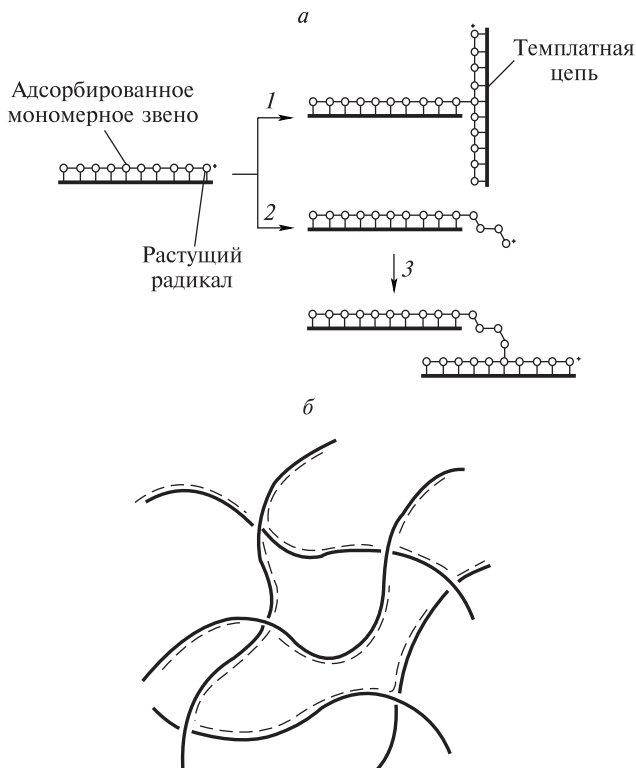


Рис. 5.17. Механизм темплатной полимеризации метакрилата Na в присутствии поли(аллиламина гидрохлорида) (а) и формирование сетчатой структуры (б)

мономера первоначально адсорбируются на темплатной макромолекуле, затем осуществляется их рост. В свою очередь, отклонения от идеального *zip*-механизма, например, если растущий радикал реагирует с мономером другой темплатной цепи или рост цепи происходит с вовлечением неадсорбированных молекул мономера с последующим присоединением другой темплатной цепи, могут приводить к формированию сетчатой структуры (рис. 5.17), реакция при этом становится диффузионно-контролируемой, и ее скорость, соответственно, снижается.

Таким образом, морфология и топологическая структура металлополимеров существенно сложнее структур традиционных полимеров, она обогащена присутствием в цепях ионов металлов, их кластеров и ассоциатов более высокой организации.

В настоящее время она сравнительно хорошо изучена для щелочных и щелочноземельных металлов и лишь начата для поливалентных металлов.

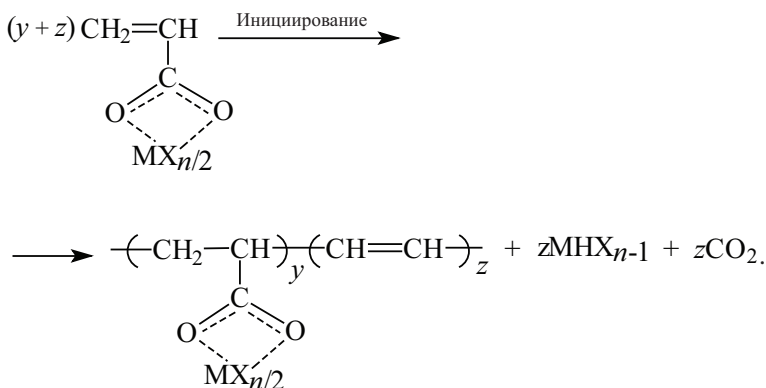
5.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАЗНОЗВЕННОСТИ В МЕТАЛЛО(СО)ПОЛИМЕРАХ

При анализе полимеризации металлосодержащих мономеров рассматриваемого типа разумно исходить из предпосылки, что состав формирующегося полимера соответствует составу исходного мономера, и многие экспериментальные данные, как следует из вышерассмотренных примеров, подтверждают данный тезис. Однако в ходе образования таких полимеров формируются также звенья, структура и геометрия которых отличаются от звеньев основного типа. Это может приводить к нарушению химической и структурной однородности («дефектности») макромолекулярной цепи и реальные макромолекулы, в принципе, не могут изображаться как монотонно повторяющиеся одинаковые звенья, т. е. должны учитываться и всевозможные типы аномальных присоединений (разнозвенности) в них. Эти проблемы являются весьма важными для установления связи между составом, структурой и свойствами продуктов, получаемых (со)полимеризацией неопределенных карбоксилатов металлов, а часто и обуславливают или ограничивают различные области их применения.

Металлосодержащие полимеры обладают двумя типами разнозвенности, характерными как для традиционных высокомолекулярных соединений (стереорегулярность, присутствие остаточных кратных связей, структурирование и циклизация в ходе полимеризации и др.), так и сугубо индивидуальными [123, 124]. К последним следует отнести частичное отщепление металлогруппировок, нарушения электронного строения в звеньях (изменения в ходе формирования металлополимеров валентного состояния иона металла, его нуклеарности и лигандного окружения, экстраординация и изменения формы полиэдра металлокомплексов, особенно в случае поливалентных *d*-элементов, характера распределения металлогруппировок по полимерной цепи и др.), имеющие принципиальное значение для многих областей их использования. Проанализируем некоторые из них.

5.3.1. Разноразветвленность, вызванная элиминированием металлогруппировки в ходе полимеризации

Это один из важнейших типов структурной дефектности в металлополимерных цепях: неудачные попытки полимеризации многих МСМ связаны с отщеплением [125] гидроксида металла и образованием «безметалльных» полимеров.



Химические превращения непереломных карбоксилатов металлов, протекающие в водных и полярных растворителях, сопровождаются их ионизацией и диссоциацией, что также может приводить к образованию «безметалльных» продуктов. В особой степени это касается карбоксилатов *d*-металлов, являющихся сильными электролитами в воде. В водных либо водно-органических средах при $\text{pH} > 7$ соли непереломных карбоновых кислот практически полностью диссоциированы (величина молярной электропроводности при бесконечном разбавлении $\lambda_0 = 146\text{--}154 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$) и в качестве мономеров выступают уже другие частицы — акрилат- и метакрилат-ионы в случае солей акриловой и метакриловой кислот [126]. Водные растворы акрилатов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) также относятся к электролитам средней силы (степень диссоциации 0.52–0.53), концентрационная зависимость молярной электропроводности удовлетворительно описывается уравнением Кольрауша [127]. Полимеризация исследуемых металлосодержащих мономеров, как правило, осуществляется в условиях, исключающих их диссоциацию, и содержание металла в образующихся металлополимерах соответствует расчетному. Термическая по-

лимеризация непредельных карбоксилатов металлов также часто сопровождается элиминированием металлогруппировки. Так, в случае акрилата меди (II) [128] происходит распад сравнительно слабой связи Cu–O с образованием радикала $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^\bullet$, который, взаимодействуя с матрицей, может явиться каналом, приводящим к формированию «безметалльных» звеньев. Путем целого ряда превращений (190–240°C) происходит сочетание процесса термического распада с полимеризацией в твердой фазе. Окончательный эмпирический состав полимеров, содержащих металлофрагменты как карбоксилатного, так и некарбоксилатного (продуктов элиминирования групп CO_2 , $\text{Cu}(\text{COO})_2$ с образованием фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ и др.) типов может быть выражен как $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_{p-x}(\text{C}_4\text{H}_4)_x(\text{CuC}_6\text{H}_6\text{O}_4)_{q-y}(\text{C}_4\text{H}_6)_y(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{j-z}(\text{C}_4\text{H}_8)_z]_n$ [128].

5.3.2. Разнозвенность, обусловленная различной степенью окисления d-металла

Это также один из наиболее распространенных типов разнозвенности. По аналогии с макромолекулярными комплексами можно было ожидать, что гомо- и сополимеризация металлосодержащих мономеров предотвратит или замедлит окислительные или восстановительные процессы с участием ионов металлов. Имеются многочисленные экспериментальные данные, подтверждающие,

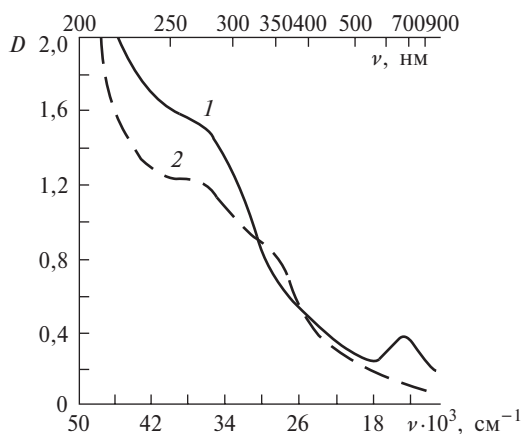


Рис. 5.18. Электронные спектры поглощения акрилата меди(II) (1) и продукта его полимеризации (2)

что полимерная матрица стабилизирует низковалентные комплексы металлов (например, Pd(I) [129]). Более того, устойчивость состояния Cu(I) в ходе полимеризации акрилата меди(I) (в том числе и термической) позволяет использовать [130] этот способ для получения координационных соединений Cu(I). Однако в ходе полимеризации мономеров, включающих ионы высоковалентных металлов, часто происходит их восстановление, например: $V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(III)$, $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$, $Mo(V) \rightarrow Mo(IV) \rightarrow Mo(III)$ и др. Причины этого могут быть самые разные. Так, полимеризация акрилата Cu(II) сопровождается реакциями внутримолекулярного обрыва цепи [86], чему способствуют сравнительно невысокие значения стандартных потенциалов восстановления ионов меди ($E_{0Cu(II) \rightarrow Cu(I)} = 0,15 \text{ В}$).

Перенос электрона в таких системах осуществляется сложным путем и сопровождается восстановлением Cu(II) до Cu(I). Характер электронного спектра полимерного продукта свидетельствует о том, что в ходе полимеризации электронная структура ионов меди существенно изменилась. На электронном спектре исходного мономера акрилата Cu(II) (рис. 5.18) наблюдается полоса поглощения при 14800 см^{-1} , соответствующая возбуждению $d-d$ -перехода в электронной оболочке иона Cu(II). В спектре продукта полимеризации эта полоса полностью исчезает, но вместо нее появляется новая при 28000 см^{-1} .

По крайней мере для ионов, сохранивших свою валентность, такое изменение спектра (гипсохромный сдвиг) можно опи-

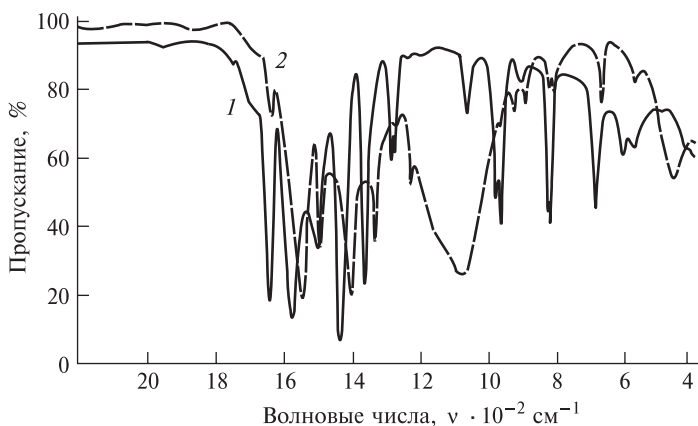
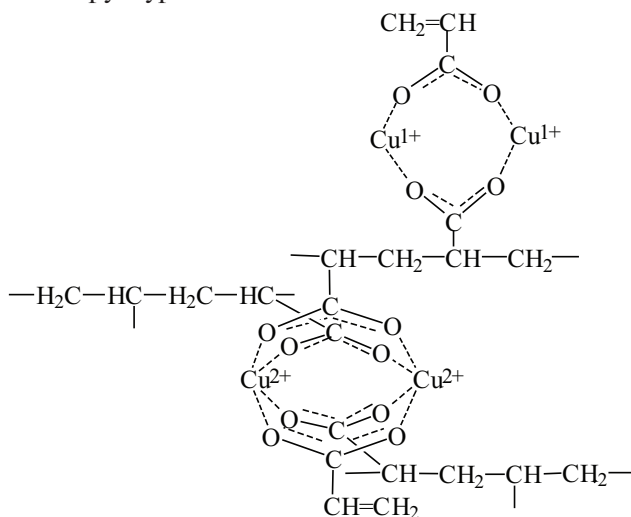


Рис. 5.19. ИК-спектры поглощения акрилата Cu(II) (1) и продукта его полимеризации (2)

сать [131] как изменение симметрии в структуре их ближайшего окружения, которое в исходном комплексе представляет собой квадратную пирамиду из атомов кислорода карбоксильных и сольватных групп. Совокупность полученных данных (рис. 5.19) позволяет предположить, что звенья полимерной цепи представляют собой димеры одно- и двухвалентной меди с сохранением мостиковой структуры.



5.3.3. Аномалии в цепях металлополимеров, вызванные многообразием химического связывания металла с полимеризуемым лигандом

Наиболее наглядно этот тип разноречивости может быть продемонстрирован на примере солей металлов с непредельными карбоновыми кислотами. При формировании полимерного карбоксилата происходит некоторое уменьшение орбитально-го вклада в σ -связь металл-лиганд в составе макромолекулы. Интересно, что при переходе от комплексов акрилатов к их насыщенным аналогам (ацетатам) происходит увеличение длины металл-лигандных связей и уменьшение степени их ковалентности [132].

Методами ИК- и диэлектрической спектроскопии [133–136] показано, что в ходе полимеризации акрилатов металлов происходит искажение геометрии мостиковых групп под действием внутренних напряжений в структуре формирующейся сетки.

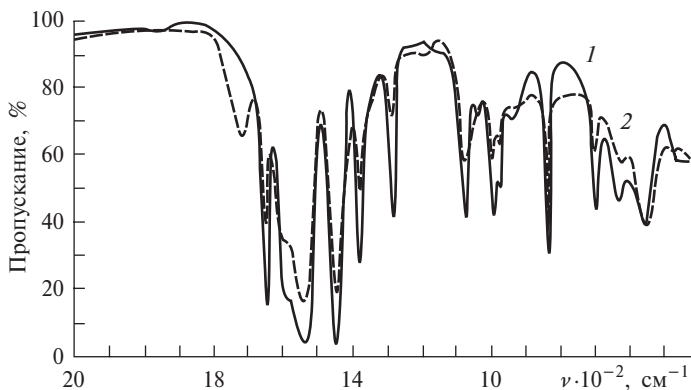


Рис. 5.20. ИК-спектры поглощения $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOSn}=\text{CH}_2)_6]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) и продукта его полимеризации (2)

В отдельных случаях это может приводить к разрушению мостиковых связей. Например, при полимеризации [137] полиядерного оксоакрилата $\text{Cr}(\text{III})$ в ИК-спектре полимерного продукта появляется новая полоса поглощения при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, что, скорее всего, связано с образованием монодентатных карбоксилатных групп (рис. 5.20). Сближения частот, отвечающих мостиковым и немостиковым бидентатным карбоксилатным группам, как это характерно для полимерного оксоакрилата $\text{Fe}(\text{III})$ [138], не наблюдается.

5.3.4. Экстраординация как один из видов аномалий (пространственное и электронное строение полиэдра)

Одной из причин сравнительно низкой устойчивости некоторых металлосодержащих мономеров и полимеров на их основе является координационная ненасыщенность центрального атома, способствующая сравнительно легкому протеканию целого ряда побочных процессов. В качестве дополнительного лиганда могут выступать как специально вводимые вещества, так и молекулы растворителя, наиболее часто — воды. После полимеризации не все адденды, химически связанные с атомом металла, удаляются из продукта, что также служит источником разноразности в полимерах. Хотя в целом геометрия атома металла не претерпевает существенных изменений в ходе полимеризации, в отдельных случаях перестройки в структуре ближайшего окружения атома металла могут иметь место. Например, при термической твер-

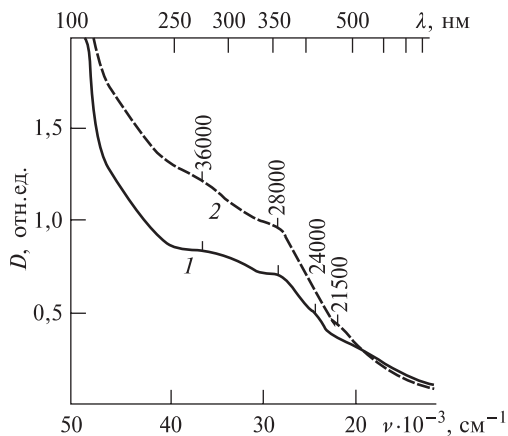


Рис. 5.21. Электронные спектры поглощения оксоакрилата Fe(III) (1) и продукта его полимеризации (2)

дофазной полимеризации малеината Fe^{3+} локальная кубическая симметрия связей $\text{Fe}-\text{O}$ становится более асимметричной. Высокие асимметрия ближайшего окружения и спин-решеточная релаксация характерны также для ионов Fe(III) в полимерном оксоакрилате [138]. В электронном спектре полиакрилата Fe(III) наблюдается bathochromic shift одной из полос (до 21500 cm^{-1}), отвечающих запрещенным $d-d$ -переходам в электронной оболочке Fe(III) (рис. 5.21).

5.3.5. Ненасыщенность металлополимеров и их структурирование

Эти явления могут обуславливаться различными причинами: вовлечением в полимеризацию не всех кратных связей, особенностями реакций ограничения и передачи цепи и др.

Способность металлосополимеров на основе акрилатов Co или Ni со стиролом до определенного содержания акрилатных звеньев растворяться в полярных растворителях [84] свидетельствует о протекании процесса преимущественно по одной из кратных связей, это же относится и к их прививочной полимеризации [140]. Доля непрореагировавших двойных связей в (со)полимерах диакрилатов переходных металлов [83, 85] с традиционными винильными мономерами увеличивается в ряду: $\text{Zn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)}$, который коррелирует со способностью этих акрилатов к гомополимеризации (ненасыщенность составляет 50% в тех гипотетических

случаях, когда реагирует лишь одна акрилатная группа). Следует отметить, что наличие остаточных двойных связей и возможность их дополимеризации можно использовать для получения сетчатых полимеров с высокой прочностью и пластичностью при высоких температурах размягчения. Такие свойства получаемых металло-полимеров будут проанализированы в следующей главе.

Таким образом в ходе полимеризации карбоксилатов могут возникать различные типы разноразветвленности в цепях металлополимеров. Некоторые из них вносят существенный вклад в их структуру и служат специфическими рычагами управления составом и свойствами формирующихся металлополимеров, другие же носят лишь гипотетический характер. Принципиальные же из них определяются самой целью — необходимостью выбора условий, при которых в полимер вводится металлогруппировка. Проведенный анализ разноразветвленности в цепях металлополимеров может вызвать впечатление многочисленности побочных процессов, сопутствующих полимеризации металломономеров. Достижение отмечавшейся во введении уникальности продуктов полимеризации таких мономеров, связанной как раз со структурной однородностью формирующихся макрокомплексов, может показаться проблематичным. В действительности это не так. Многие из рассмотренных побочных реакций могут быть предотвращены, либо их роль существенно снижена. Для этого имеется много подходов, наиболее удобные — низкотемпературные полимеризационные процессы, в том числе и с использованием радиационного метода инициирования, позволяющего осуществлять полимеризацию при любых фазовых состояниях мономера и в широком температурном интервале (включая и пострadiационный вариант). Если же разноразветвленность не может быть исключена, почти всегда имеется возможность ее учета (иногда и количественного).

В зависимости от доли звеньев с аномальной структурой в металлосодержащих полимерных цепях они согласно номенклатуре IUPAC могут быть отнесены [141] при низком содержании таких звеньев к регулярным макромолекулам, структуры которых в основном включают повторение идентичных составных звеньев, соединенных друг с другом одинаковым образом. При существенном вкладе разноразветвленности — это нерегулярные макромолекулы, структура которых включает составные звенья, соединенные друг с другом вдоль цепи неодинаковым образом.

Таким образом, диапазон молекулярной организации металлополимеров рассматриваемого типа весьма широк: от линейных полимеров до дву- и трехмерных пространственных сеток и суп-

рамолекулярных структур. Структурно-химический контроль на всех уровнях организации металлосополимеров — молекулярном, топологическом и надмолекулярном, позволяет получать полимеры с комплексом ценных свойств, что особенно важно в свете современных тенденций к созданию материалов нового поколения.

Литература

1. *Eisenberg A., King M.* Ion Containing Polymers. Physical properties and structure. New York: Academic Press, 1977.
2. Ions in polymers / Ed. A. Eisenberg. Washington. DC: American Chemical Society, 1980.
3. Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications / M.R. Tant, K.A. Mauritz, G.L. Wilkes, Eds. London: Chapman & Hall, 1997.
4. *Landberg R.D., Makowski H.S.* In: Ions in Polymers / Ed. A. Eisenberg. Washington. DC: American Chemical Society, 1980.
5. *Bargoda S., Wilkes G.L., Kennedy J.P.* // Polym. Eng. Sci. — 1986. — V. 26. — P. 662.
6. *Datta S., De S.K., Kontos E.G., Wefer J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1996. — V. 61. — P. 177.
7. *Kurian T., Khastgir D., De P.P., Tripathy D.K., De S.K.* // Rubber World. — 1995. — P. 41.
8. *Wouters M.E. L., Goossens J.G. P., Binsbergen F.L.* // Macromolecules. — 2002. — V. 35. — P. 208.
9. *Wouters M.E. L., Litvinov V.M., Binsbergen F.L., Goossens J.G. P.* // Macromolecules. — 2003. — V. 36. — P. 1147.
10. *Ghosh S.K., De P.P., Khastgir D., De S.K.* // Macromol. Rapid Commun. — 1999. — V. 20. — P. 205.
11. *Ghosh S.K., De P.P., Khastgir D., De S.K.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2000. — V. 77. — P. 816.
12. *Xie H.-Q., Yu W.-G., Xie D., Tian D.-T.* // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2007. — V. 44. — P. 849.
13. *Wang Y.M., Cao Y., Xie H.Q., Guo J.S.* // Polym. Emul. Commun. — 1995. — V. 15. — P. 15.
14. *Wang Y., Xie H., Cao Y., Guo J.* // Polymer J. — 1997. — V. 29. — P. 875.
15. *Eisenberg A.* // Macromolecules. — 1970. — V. 3. — P. 147.
16. *Eisenberg A., Hird B., Moore R.B.* // Macromolecules. — 1990. — V. 23. — P. 4098.
17. *MacKnight W.J., Taggart W.P., Stein R.S.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. — 1974. — V. 45. — P. 113.
18. *Yarusso D.J., Cooper S.L.* // Macromolecules. — 1983. — V. 16. — P. 1871.
19. *Kumar S., Pineri M.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. — 1986. — V. 24. — P. 1767.
20. *Yarusso D.J., Cooper S.L.* // Polymer. — 1985. — V. 26. — P. 371.
21. *Slusarczyk C., Wlochowicz A., Gronowski A., Wojtczak Z.* // Polymer. — 1988. — V. 29. — P. 1581.
22. *Suchocka-Galas K., Slusarczyk C., Wlochowicz A.* // Eur. Polym. J. — 2000. — V. 36. — P. 2167; 2175.
23. *Yarusso D.J., Ding Y.S., Pan H.K., Cooper S.L.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. — 1984. V. 22. — P. 2073.
24. *Farrell K.V., Grady B.P.* // Macromolecules. — 2000. — V. 33. — P. 7122.

25. *Okamoto Y., Ueba Y., Dzhanoekov N.F., Banks E.* // *Macromolecules.* — 1981. — V. 14. — P. 17.
26. *Смирнов В.А., Сухадольский Г.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // *Журн. физ. химии.* — 1998. — Т. 72. — С. 710.
27. *Yamauchi J., Yano S., Hirasawa E.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* — 1989. — V. 10. — P. 109.
28. *Neppel A., Butler J.C., Eisenberg A.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* — 1979. — V. 17. — P. 2145.
29. *Suchocka-Galas K.* // *Eur. Polym. J.* — 1998. — V. 34. — P. 127.
30. *Bagrodia S., Pisipati R., Wilkes G.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1984. — V. 29. — P. 3065.
31. *Джардималиева Г.И., Жорин В.А., Ивлева И.Н., Помогайло А.Д., Ениколопян Е.С.* // *Докл. АН СССР.* — 1986. — Т. 287. — С. 654.
32. *Джардималиева Г.И.* Металлосодержащие мономеры σ -типа на основе элементов первого переходного ряда и их полимеризационные превращения. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. — 1987.
33. *Tsujita Y., Yasuda M., Takei M., Kinoshita T., Takizawa A., Yoshimizu H.* // *Macromolecules.* — 2001. — V. 34. — P. 222.
34. *Benetatos N.M., Winey K.I.* // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* — 2005. — V. 43. — P. 3549.
35. *Suchocka-Galas K.* // *Eur. Polym. J.* — 1989. — V. 25. — P. 1291.
36. *Барматов Е.Б., Пebaлж Д.А., Барматова М.В., Шибaев В.П.* // *Высокомолекулярное соединение.* А. — 2001. — Т. 43. — С. 53.
37. *Duchesne D., Eisenberg A.* // *Can. J. Chem.* — 1990. — V. 68. — P. 1228.
38. *Kim S.-H., Kim J.-S.* // *Macromolecules.* — 2003. — V. 36. — P. 1870.
39. *Kim J.-S., Nah Y.H., Jarng S.* — S. // *Polymer.* — 2001. — V. 42. — P. 5567.
40. *Kim S. -H., Kim J.-S.* // *Macromolecules.* — 2003. — V. 36. — P. 2382.
41. *Kim J.-S., Wu G., Eisenberg A.* // *Macromolecules.* — 1994. — V. 27. — P. 814.
42. *Kanamoto T., Hatsua I., Shirai S., Tanaka K.* // *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan.* — 1973. — V. 16. — P. 245.
43. *Suchocka-Galas K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2005. — V. 96. — P. 268.
44. *Eisenberg A., Navratil M.* // *Macromolecules.* — 1974. — V. 7. — P. 90.
45. *Matsumura H., Eisenberg A.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* — 1976. — V. 14. — P. 773.
46. *MacKnight W.J., Earnest T.R. Jr.* // *Polym. Sci. Macromol. Rev.* — 1981. — V. 16. — P. 41.
47. *Suchocka-Galas K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2003. — V. 89. — P. 55.
48. *Brown C.W., Taylor G.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1969. — V. 13. — P. 629.
49. *Van der Mee M.A. J., l'Abée R.M. A., Portale G., Goosens J.G. P., Van Duin M.* // *Macromolecules.* — 2008. — V. 41. — P. 5493.
50. *Brozowski B.A., Coleman M.M., Painter P.C.* // *Macromolecules.* — 1984. — V. 17. — P. 230.
51. *Coleman M.M., Lee J. Y., Painter P. C.* // *Macromolecules.* — 1990. — V. 23. — P. 2339.
52. *Painter P.C., Brozowski B.A., Coleman M.M.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* — 1982. — V. 20. — P. 1069.
53. *Brozowski B.A., Coleman M.M., Painter P.C.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* — 1983. — V. 21. — P. 301.
54. *Kutsumizu S., Hara H., Tachino H., Shimabayashi K., Yano S.* // *Macromolecules.* — 1999. — V. 32. — P. 6340.

55. Goddard R.J., Grady B.P., Cooper S.L. // *Macromolecules*. — 1994. — V. 27. — P. 1710.
56. Tadano K., Hirasawa E., Yano S. // *Macromolecules*. — 1989. — V. 22. — P. 226.
57. Hirasawa E., Yamamoto Y., Tadano K., Yano S. // *Macromolecules*. — 1989. — V. 22. — P. 2776.
58. Kutsumizu S., Nagano N., Tachino H., Hirasawa E., Yano S. // *Macromolecules*. — 1992. — V. 25. — P. 6829.
59. Ray A.K. // *J. Therm. Anal.* — 1996. — V. 46. — P. 1527.
60. Gao Y., Choudhury N.R., Dutta N., Shanks R., Weiss R. // *J. Therm. Anal. Cal.* — 2003. — V. 73. — P. 361.
61. Eisenberg A. // *Contemp. Top Polym. Sci.* — 1979. — V. 3. — P. 231.
62. Eisenberg A., Kim J.-S. *Introduction to ionomers*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1999.
63. Mohanty S., Vijayan K., Neelkantan N.R., Mando G.B. // *Polym. Eng. Sci.* — 1997. — V. 37. — P. 1395.
64. MacKnight W., McKenna L.W., Read B.E. // *J. Appl. Phys.* — 1967. — V. 38. — P. 4208.
65. Kutsumizu S., Tagawa H., Muroga Y., Yano S. // *Macromolecules*. — 2000. — V. 33. — P. 3818.
66. Philipova O.E., Sitnikova N.L., Demidovich G.B., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. — 1996. — V. 29. — P. 4642.
67. Klooster N. Th. M., Van der Touw F., Mandel M. // *Macromolecules*. — 1984. — V. 17. — P. 2070, 2078, 2087.
68. Khokhlov A.R., Ktamarenko E. Yu. // *Macromolecules*. — 1996. — V. 29. — P. 681.
69. Philipova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. — 1997. — V. 30. — P. 8278.
70. Kruczala K., Schlick S. // *J. Phys. Chem. B*. — 1999. — V. 103. — P. 1934.
71. Molnar F., Rieger J. // *Langmuir*. — 2005. — V. 21. — P. 786.
72. Buló R.E., Donadio D., Laio A., Molnar F., Rieger J., Parrinello M. // *Macromolecules*. — 2007. — V. 40. — P. 3437.
73. Torma V., Husing N., Peterlik H., Schubert U. // *C.R. Chimie*. — 2004. — V. 7. — P. 495.
74. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Riondel A., Vernet J.L. // *Polymer*. — 1998. — V. 39. — P. 6525.
75. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Vernet J.L. // *Polymer*. — 1998. — V. 39. — P. 6533.
76. Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е. // *Высокомолекул. соедин. Б*. — 1999. — Т. 41. — С. 368.
77. Mishra G.S., Srivastava A.K. // *Polymer Int.* — 1997. — V. 42. — P. 281.
78. Gupta N., Srivastava A.K. // *Macromolecules*. — 1995. — V. 28. — P. 827.
79. Gupta N., Srivastava A.K. // *Acta Polymerica*. — 1996. — V. 47, №5. — P. 224.
80. Moham P., Srivastava A.K. // *Indian J. Chem. Technol.* — 1999. — V. 6. — P. 219.
81. Kamal M., Srivastava A.K. // *J. Macromol. Sci. — Pure Appl. Chem.* — 2000. — V. 37. — P. 1627.
82. Kamal M., Srivastava A.K. // *Polym. — Plast. Technol. Eng.* — 2001. — V. 40. — P. 293.
83. Gronowski A., Wojtczak Z. // *Acta Polymerica*. — 1985. — V. 36. — p. 59.
84. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1991. — С. 352.

85. Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Ларина В.Н., Цветкова Л.Я., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Высокомолекул. соедин. А. — 2003. — Т. 45. — С. 921.
86. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — С. 1531.
87. Kamal M., Srivastava A.K. // React. Funct. Polym. — 2001. — V. 49. — P. 55.
88. Kamal M., Dwivedi A. // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2008. — V. 45. — P. 548.
89. Tewari N., Sriwastava A.K. // Angew. Makromol. Chem. — 1985. — V. 170. — P. 127.
90. Peng Z., Liang X., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 84. — P. 1339.
91. Yuan X., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 84. — P. 1403.
92. Ronald M. US Pat. 4,720,526. — 1988.
93. Samui A.B., Dalvi V.G., Chandrasekhar L., Patri M., Chakraborty B.C. // J. Appl. Polym. Sci. — V. 99. — P. 2542.
94. Takamaizawa S., Furihata M., Takeda S., Yamaguchi K., Mori W. // Macromolecules. — 2000. — V. 33. — P. 6222.
95. Takamaizawa S., Furihata M., Takeda S., Yamaguchi K., Mori W. // Polym. Adv. Technol. — 2000. — V. 11. — P. 840.
96. Takamaizawa S., Mori W., Furihata M., Takeda S., Yamaguchi K. // Inorg. Chim. Acta. — 1998. — V. 283. — P. 268.
97. Cotton F.A., Daniels L.M., Lin C., Murillo C.A., Yu S-Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2001. — P. 502.
98. Takamaizawa S., Ohmura T., Yamaguchi K., Mori W. // Molecular Cryst. Liquid Cryst. — 2000. — V. 342. — P. 199.
99. Ohmura T., Mori W., Hasegawa M., Takei T., Ikeda T., Hasegawa E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2003. — V. 76. — P. 1387.
100. Tanaka M., Park I.Y., Kuroda K., Kato C. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1989. — V. 62. — P. 3442.
101. Rey S., Merida-Robles J., Han K.S., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., Duguet E. // Polym. Int. — 1999. — V. 48. — P. 277.
102. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Duguet E., Delmas C. // Inorg. Chem. — 2003. — V. 42. — P. 4559.
103. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., Duguet E. // Macromolecules. — 2004. — V. 37. — P. 45.
104. Tajima K., Aida T. // Chem. Commun. — 2000. — P. 2399.
105. Smith R.C., Fischer W.M., Gin D.L. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 4092.
106. Deng H., Gin D.L., Smith R.C. // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — V. 120. — P. 3522.
107. Gray D.H., Gin D.L. // Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 1827.
108. Reppy M.A., Gray D.H., Pindzola B.A., Smithers J.L., Gin D.L. // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — V. 123. — P. 363.
109. Kline S.R. // Langmuir. — 1999. — V. 15. — P. 2726.
110. Tomatsu I., Hashidzume A., Harada A. // Macomolecules. — 2005. — V. 38. — P. 5223.
111. Strauss U.P., Barbieri B.W. // Macromolecules. — 1982. — V. 15. — P. 1347.
112. Barbieri B.W., Strauss U.P. // Macromolecules. — 1985. — V. 18. — P. 411.
113. Hsu J.L., Strauss U.P. // J. Phys. Chem. — 1987. — V. 91. — P. 6238.
114. Binana-Limbele W., Zana R. // Macromolecules. — 1987. — V. 20. — P. 1331.

115. *Binana-Limbele, R. Zana.* // *Macromolecules.* — 1990. — V. 23. — P. 2731.
116. *Taura D., Hashidzume A., Harada A.* // *Macromol. Rapid Commun.* — 2007. — V. 28. — P. 2306.
117. *Taura D., Hashidzume A., Okumura Y., Harada A.* // *Macromolecules.* — 2008. — V. 41. — P. 3640.
118. *Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Yu K., Eisenberg A.* // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120. — P. 9941.
119. *Pantazis C.C., Katsoulidis A.P., Pomonis P.* // *J. Chem. Mater.* — 2006. — V. 18. — P. 149.
120. *Pantazin C.C., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., Hudson M.J.* // *J. Microporous Mesoporous Mater.* — 2003. — V. 66. — P. 37.
121. *Polacco G., Cascone M.G., Petarca L., Maltinti G., Cristallini C., Barbani N., Lazzeri L.* // *Polymer Int.* — 1996. — V. 41. — P. 443.
122. *Cerrai P., Guerra G.D., Maltinti S., Tricoli M., Giusti P., Petarca L., Polacco G.* // *Macromol. Rapid Commun.* — 1994. — V. 15. — P. 983.
123. *Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D.* Variability of mixed-unit chains in metal-containing polymers // *Metal-Containing Polymeric Materials* / Ed. C.U. Pittman, Jr., et al. New York: Plenum Press, 1996. — P. 63–79.
124. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Проблемы разнородности в цепях металлополимеров // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1998. — С. 2403.
125. *Pittman C.U. Jr.* // *Organometallic Reactions* / Eds. E.I. Becker, M. Tsutsui. New York.: 1977. — V. 6. — P. 1.
126. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. — 224 с.
127. *Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Байшиганов Е.Б., Ефимов О.Н., Помогайло А.Д.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1989. — С. 1025.
128. *Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1993. — С. 308.
129. *Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Платэ Н.А., Карнейская Е.И., Годунова Л.Ф., Клабуновский Е.И.* // *Высокомогл. соедин. А.* — 1992. — Т. 34. — С. 10.
130. *Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Фролов Е.Н., Помогайло А.Д.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1998. — С. 1145.
131. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. — ч. 3. — с. 55, 321.
132. *Mehrotra R.C., Bohra R.* Metal Carboxylates. London–New York: Acad. Press, 1983.
133. *Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Цикалова М.В., Курмаз С.В., Рошупкин В.П., Левитин И.Я., Помогайло А.Д., Вольпин М.Е.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1993. — С. 500.
134. *Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // *Структура и динамика молекулярных систем.* Яльчик, 2002. — Т. 2. — С. 258.
135. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* — 2005. — Т. 7. — С. 239.
136. *Чернов И.А., Новиков Г.Ф., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Высокомогл. соединен. А.* — 2007. — Т. 49. — С. 428.
137. *Шульга Ю.М., Чернушевич И.В., Джардималиева Г.И., Рошупкина О.С., Додонов А.Ф., Помогайло А.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1994. — С. 1047.
138. *Шульга Ю.М., Рошупкина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1993. — С. 1739.

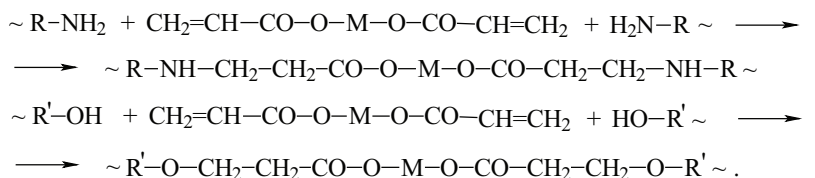
139. Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Ивлева Н.П., Власенко В.Г., Недосейкина Т.И., Любезнова Т.А., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // Изв. РАН, сер. хим. — 1998. — С. 1505.
140. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Изв. РАН, Сер. хим. — 1986. — С. 45; 353.
141. Jenkins A.D., Kratochvil P., Stepo R.F. T., Suter U.W. // Pure Appl. Chem. — 1996. — V. 68. — P. 2287.

Основные свойства и области применения металло(со)полимеров

Свойства металло(со)полимеров, а также модифицированных ими традиционных полимеров во многом определяются потенциальными возможностями ионов металлов в образовании ионных и координационных сшивок, в реализации электронных переходов в атомах металлов под действием как электрического поля, так и высокоэнергетических излучений, в проявлении когезионных и адгезионных взаимодействий, в геометрических и конфигурационных особенностях строения металлокомплексов и т.п.

6.1. УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННОЕ НА СШИВАЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЛЕЙ

Как было показано выше, возможны различные механизмы сшивания с участием рассматриваемых соединений: (со)полимеризация мономерных солей; дополнительное межцепное координационное взаимодействие иона металла с электрононасыщенным гетероатомом, дополимеризация остаточных двойных связей и, наконец, агрегаты и мультиплеты в молекулах иономеров как узлы физической сетки. По механизму присоединения к двойной связи происходит сшивание при фотополимеризации акрилатов металлов в матрице желатина [1, 2] (R, R' — макромолекулы желатина):



При сшивании металлокарбоксилатных (со)полимеров наблюдается значительное повышение их термо- и теплостойкости по сравнению с «безметалльными» аналогами. Температура деградации (T_d) металлодержащих макромолекул составляет часто 300–400 °C и выше. Так, для полиметакрилатов Li и Na [3] T_d равна 457 и 491 °C соответственно. При таких же высоких температурах происходит разложение полиакрилатов Co(II), Ni(II) и Zn(II) (табл. 6.1) [4].

Потери массы до 210 °C вызваны выделением метанола (растворителя при проведении полимеризации), окклюированного в полимерах. Второй эндотермический пик относится уже к более значительному разложению полимерных солей. В целом же термостойкость полиакрилатов в зависимости от природы металла изменяется в ряду: Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II). Сшивающее действие карбоксилатов металлов как ди- и поливиниловых мономеров отчетливо проявляется и при получении сополимеров на их основе. Так, с увеличением содержания метакрилата свинца от 5 до 25 мас.% в составе терполимеров [5] начальная температура их деградации, соответствующая 5%-й потере массы в атмосфере азота, повышается от 350 до 380 °C, существенно изменяется и температура стеклования (от 126 до 148 °C). Добавление лишь 0.5 мол.% кластерного мономера $Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CHC(CH_3)OSO)_2$ в сополимеризующуюся систему приводила к повышению T_d полистирола на 50 °C, а для ПММА на 110 °C [6, 7]. Эффекты сшивания в кластерсодержащих сополимерах указанного типа еще более усиливаются при дополимеризации их остаточных двойных связей, как это имело место при посттермической обработке сополимеров кластерного метакрилата $[Mn_{12}O_{12}(CH_2=C(CH_3)COO)_{16}(H_2O)_4]$ с ММА [8]. Характерно, что получаемые сополимеры отличаются композиционной однородностью, о чем свидетельствует, по данным ДСК, единственная температура T_g , являющаяся функцией содержания кластерных звеньев в сополимере.

Как обсуждалось ранее, для ионсодержащих сополимеров, полученных при низких степенях превращения, когда процессами сшивания, обусловленными ковалентными связями, можно пренебречь, весьма существенна роль ионных сшивок. Об этом свидетельствует возрастание T_g сополимеров с увеличением концентрации ионсодержащего компонента (табл. 6.2) [9, 10].

Таблица 6.1.
Термическое разложение полиакрилатов металлов в атмосфере азота [4]

Полимер	Процесс	ДТГА*		ТГА		ДТА	
		Пик температуры, °C	Температурная область, °C	Потеря массы, %	Общая потеря массы в области 25–500 °C	Пик температуры, °C	Температурная область, °C
Полиакрилат Zn(II)	Потеря MeOH Разложение	84 418	<210 360–460	14.5 35.0	51.5	90 416	<210 397–440
Полиакрилат Co(II)	Потеря MeOH Разложение	96 410	<210 370–480	18.0 39.4	60.5	110 413	<210 403–450
Полиакрилат Ni(II)	Потеря MeOH Разложение	93 368	<210 300–415	22.0 40.0	65.5	102 374	<210 360–415

* Дифференциальный термогравиметрический анализ

Таблица 6.2.

Температура стеклования сополимеров стирола с акрилатами металлов [9]

Акрилат металла	Содержание акрилата металла в сополимере, мас.%	T_g , °C	T_g , °C (рассчитанная)
—	0	87	
Zn	7.05	103	102
	10.41	107	109
	13.07	114	114
	22.77	134	133
	29.84	146	146
	100	423	
Co	1.76	94	91
	4.20	97	95
	8.53	103	104
	11.26	109	109
	17.06	115	119
	100	368	
Ni	2.04	95	92
	3.80	98	96
	6.01	102	100
	11.29	109	111
	13.74	114	116
	100	410	

Таким образом, установлено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями T_g по уравнению [11]:

$$T_g = [w_A T_{gA} + Kw_B T_{gB}]/(w_A + Kw_B)] + qw_A w_B, \quad (6.1)$$

где T_{gA} и T_{gB} — температуры стеклования гомополимеров **A** и **B**, w_A и w_B — массовые доли компонентов **A** и **B** сополимера, соответственно, K — отношение температур стеклования компонентов

сополимера ($K = T_{gA}/T_{gB}$), константа q учитывает специфические взаимодействия в системе и, вероятно, может использоваться для оценки эффективности сшивок в ней. Температуры стеклования полиакрилатов цинка, кобальта, никеля (см. табл. 6.2), определенные экстраполяцией температур стеклования сополимеров к нулевому содержанию стирола, близки к T_g других поли(мет)-акрилатов металлов, например NaPMA (363 °C) [3], LiPMA (359 °C) [3], в то же время для полиакрилата хрома T_g оказалась ниже (254 °C) [12].

Возможность переработки ионсодержащих полимеров из расплава связана, в первую очередь, с увеличением мобильности ионных пар в агрегатных структурах при повышенных температурах. В этой связи иономеры на основе некристаллических полимеров с низкими температурами T_g могут использоваться как термопластичные эластомеры, т. е. при обычных температурах проявлять свойства сшитых эластомеров, а при повышенных температурах их поведение сходно термопластам. Особенно это характерно для малеинат-модифицированных иономеров, например, нейтрализованных солей K^+ или Zn^{2+} малеинатных сополимеров этилена с пропиленом [13] или К-малеинатных триблоксополимеров стирол-бутадиен-стирол [14], особенности строения которых были проанализированы в разд. 5.1. Увеличение содержания ионных групп и степени нейтрализации приводит к улучшению прочностных характеристик и, в целом, механических свойств ионсодержащих полимеров. Из рис. 6.1. видно, что модуль эластичности и T_g ($\sim -50^\circ\text{C}$) увеличиваются для малеинат-модифицированного сополимера этилена с пропиленом по сравнению с немодифицированным сополимером [13], т. е. ионные домены выступают как multifunctional физические сшивки, что приводит к увеличению плотности сетки в случае модифицированного сополимера. В результате нейтрализации катионами металлов, хотя и не происходит заметного изменения величины модуля эластичности, время жизни взаимодействующих групп удлиняется за счет замены слабых полярных взаимодействий ангидридных групп более сильными ионными, действующими до более высоких температур, на что указывает расширение плато эластичности. Степень нейтрализации и природа катиона — важные параметры, влияющие на механические свойства ионсодержащих полимеров. С увеличением содержания ионных групп возрастают прочность на разрыв (σ) и удлинение на разрыв (ϵ) (рис. 6.2) [13], благодаря увеличению числа ионных доменов. Однако при больших концентрациях ионных сшивок (например, при ионном

содержании > 1.7 ммоль/г для К-малеинатного триблоксополимера стирол-бутадиен-стирол (табл. 6.3) [14] или уменьшении молекулярных масс ион-содержащего полимера [15] наблюдаются обратные эффекты.

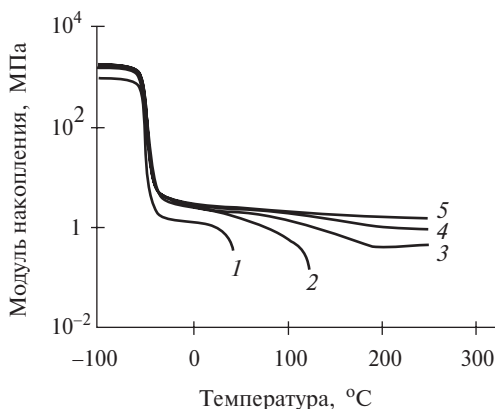


Рис. 6.1. Модуль запаса упругости как функция температуры для исходных немодифицированного (1) и модифицированного малеиновым ангидридом (2) этиленпропиленовых сополимеров и калиевых солей малеинат-*нр*-этилен-пропиленовых сополимеров со степенью нейтрализации 25 (3), 50 (4) и 100% (5)

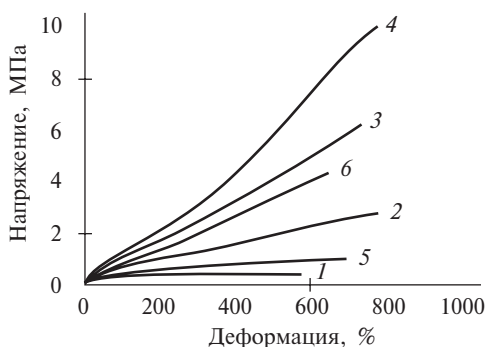


Рис. 6.2. Кривые напряжение–деформация для малеинат-ангидрид-модифицированного этилен-пропиленового сополимера (1) и К- (2, 3, 4) и Zn- (5,6) иономеров на его основе со степенью нейтрализации 25 (2), 50 (3, 6) и 100% (4, 6)

Таблица 6.3.
Механические свойства К-малеинатного триблоксополимера
стирол–бутадиен–стирол [14]

Содержание ионной группы, %	σ , МПа	ϵ , %	ϵ_1^* , %
0	9.1	414	16
0.54	14.9	1280	20
1.23	16.8	1320	20
1.69	16.1	1150	18
2.28	15.2	800	22

* ϵ_1 — остаточная деформация

Карбоксилатные иономеры весьма эффективны также в качестве компатибилизаторов, особенно в случае несмешивающихся полимеров, таких как полиолефины и полиамиды. Заметно улучшаются реологические и механические свойства смесей [16–20]. Например, добавление 0.5% карбоксилатного иономера приводит почти к четырехкратному уменьшению размера дисперсной фазы в тройной системе полиолефин–иономер–полиамид [16]. С увеличением содержания или степени нейтрализации иономеров Li-поли(этилен-*со*-метакриловая кислота), Li-ПЭ-*со*-МАК, Na-поли(этилен-*со*-метакриловая кислота) или Zn-поли(этилен-*со*-метакриловая кислота) в качестве компатибилизирующей добавки в композицию полиамид (ПА6)–полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) возрастают величины сдвиговой вязкости и упругости растяжения [17]. По всей видимости, взаимодействие противоионов с ПА6 более эффективно, чем свободных карбоксильных групп ПЭ-*со*-МАК. Хотя природа катиона (Li(I), Na(I), Zn(II)) заметного влияния не имеет, тем не менее отмечается, что Zn(II) является наиболее эффективным катионом для смесей с более высоким содержанием ПА6, в то время как в случае Li-ПЭ-*со*-МАК наибольшая вязкость наблюдается для смесей, обогащенных ПЭНП.

В то же время, многие бинарные полимер–полимер–иономерные смеси часто проявляют полную или частичную несовместимость, прежде всего это касается полиолефин–иономерных смесей. В системе полипропилен – Zn-нейтрализованный иономер, поли(этилен(80%)–*со*-метакриловая кислота(10%)–*со*-изобутилакрилат(10%)) [21] при введении иономера в количестве 5–10 мас. % наблюдается снижение скорости роста сферолитов ПП при крис-

таллизации из расплава, связанное со значительной диссипацией энергии кристаллизующегося фронта на отторжение ионных доменов, что является характерным для несмешивающихся полимеров с минимальным межфазным взаимодействием. Это сопровождается коалесценцией иономерной дисперсной фазы и соответствующим ростом среднего размера доменов. Аналогичные закономерности наблюдаются и для полимерной смеси ПЭВП–поли(этилен-*со*-метакриловая кислота), нейтрализованная частично Na(I) [22], несмотря на то что оба полимера содержат весьма близкие по составу и строению олефиновые звенья. Однако следует отметить, что примеры такого рода вообще не редкость для полиолефиновых смесей, как это было продемонстрировано в случае систем ПЭНП–поли(этилен-*со*-акриловая кислота) [23], ПЭНП–поли(этилен-*со*-метакриловая кислота) [24] и др. ДСК-термограммы обнаруживают два хорошо выраженных эндотермических пика, соответствующих температурам плавления иономера (85°C) и ПЭВП (125°C) для состава ПЭВП–иономер, 50:50 мас. %) и два пика кристаллизации при температурах 75 и 112°C при охлаждении со скоростью 10°C мин⁻¹, что свидетельствует о том, что компоненты такой смеси не смешиваются друг с другом. В целом, прочностные характеристики полимерных смесей рассматриваемого типа имеют отрицательное отклонение от линейной аддитивности свойств компонентов системы (рис. 6.3). Увеличение содержания иономера в смеси, когда происходит обращение фаз и иономер образует непрерывную фазу, приводит к деформационному упрочнению системы, выражающемуся в значительном повышении прочности на разрыв. Такие изменения в свойствах полимерной смеси, вероятно, обусловлены сетчатоподобной структурой благодаря наличию физических сшивок с участием иономерных агрегатов.

Соли непредельных карбоновых кислот, в частности, метакрилаты Zn(II), Mg(II), Na(I) **широко используются в качестве сшивающих агентов** при отверждении ненасыщенных полиэфирных смол и вулканизации каучуков, получаемые композиты характеризуются заметным улучшением механических свойств и термической стабильностью [25–29]. Например, для вулканизата на основе диметакрилата магния и винилацетатного каучука прочность на разрыв составляет 22.5 МПа, а удлинение на разрыв сохраняется на уровне более 300% даже при содержании метакриловой соли до 50:100, мас. % в полимере [26], а при такой же весовой доле метакрилата Na (**NaMAK**) в **этилен-винилацетатном вулканизате** [27] прочность на износ композита достигает 102 кН/м, удлинение на разрыв превышает 400% (рис. 6.4).

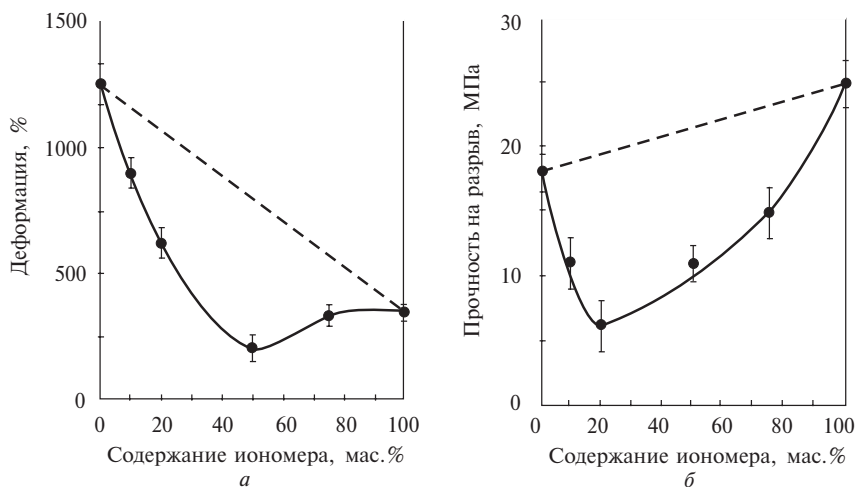


Рис. 6.3. Зависимости удлинения на разрыв (а) и прочности на разрыв (б) от содержания иономера в полимерной смеси ПЭВП-Na-поли(этилен-со-метакриловая кислота)

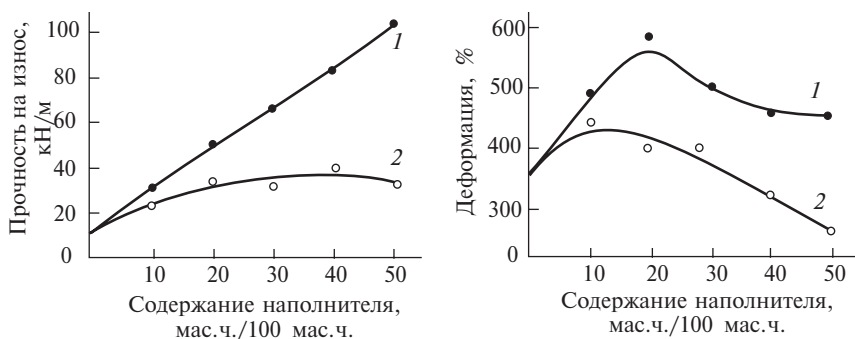


Рис. 6.4. Зависимость прочности на износ (а) и удлинения на разрыв (б) от содержания наполнителей NaMAK (1) и сажи (2) в вулканизированном этилен-винилацетатном каучуке

Аналогичные свойства наблюдали и в системах на основе этилен-пропилен-диенового (ЭПДК) [30], стирол-бутадиенового [31], нитрил-бутадиенового [30, 32] и других каучуков. Важно, что упрочняющие эффекты карбоксилатов металлов в вулканизатах во многих случаях заметно превышают аналогичное действие таких традиционных наполнителей, как сажа. Отмечаются более

высокие значения не только прочности на растяжение и износ, удлинения на разрыв, но также и более высокая твердость таких композитов. Особенно привлекательными являются способы, когда реакция нейтрализации, т. е. получение самой соли непердельной карбоновой кислоты и, соответственно, ее последующая полимеризация осуществляются на стадии смешивания и вулканизации каучука *in situ*¹ [27, 33–35]. Образующиеся композиты обнаруживают специфическую сшитую структуру и морфологию. В ходе вулканизации могут одновременно протекать процессы как гомополимеризации непердельного карбоксилата металла, так и его прививочной полимеризации к цепи эластомера, тем самым способствуя формированию наряду с ковалентными сшивок ионного характера. Плотность сшивки в таких системах определяют по равновесному набуханию. Так, в работе [34] объемную долю ЭПДК в набухшем геле, V_r , что представляет плотность сшивки, рассчитывали по следующему уравнению:

$$V_r = \frac{m_0(1 - \alpha)\rho_r}{m_0(1 - \alpha)/\rho_r + (m_1 - m_2)/\rho_r}, \quad (6.2)$$

где m_0 — масса образца до набухания, m_1 и m_2 — массы образца до и после высушивания, ϕ — массовая доля каучука в вулканизате, α — потеря массы ненаполненного вулканизата в ходе набухания, ρ_r и ρ_s плотность каучука и растворителя соответственно. Для разделения вклада ковалентной и ионной сшивок, образец подвергали набуханию в смеси растворитель–хлороводородная кислота, но вместо V_r используют V_{r1} , которая характеризует плотность ковалентной сшивки, вычисленную по уравнению (6.2). Тогда разность между V_r и V_{r1} является плотностью ионной сшивки. Увеличение содержания карбоксилата металла в вулканизате приводит к повышению валовой и ионной плотностей сшивки, как это показано при вулканизации каучуков при добавлении метакрилатов натрия [36] или цинка [33] (рис. 6.5). По всей видимости, увеличение концентрации соли металла способствует формированию прививочных металлокарбоксилатных цепей, что приводит к возрастанию ионной сшивки.

С увеличением содержания карбоксилата металла резко возрастает и скорость отверждения эластомера, как это показано на примере вулканизата метакрилат натрия–этилен–винилацетатный сополимер [36] (рис. 6.6). Практически линейная зависимость прочности вулканизата от плотности ионной сшивки (рис. 6.7)

¹ Отметим, что такой подход весьма эффективен и для получения водопоглощающих эластомеров (см. разд. 6.3)

может свидетельствовать о решающей роли ионных сшивок в механизме улучшения прочностных характеристик эластомеров в присутствии солей непредельных кислот. Разработаны подходы для осуществления также реакций сополимеризации непредельного карбоксилата металла и второго мономера *in situ* при вулканизации каучука, что позволяет модифицировать свойства эластомеров в более широком интервале [37–39].

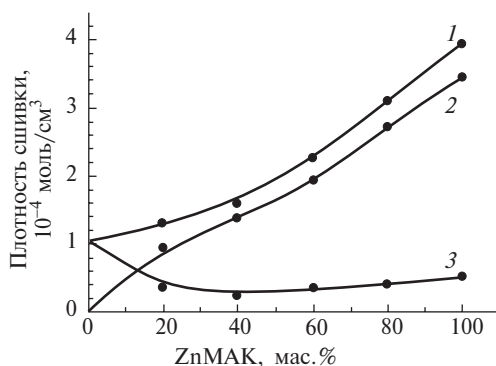


Рис. 6.5. Влияние содержания метакрилата Zn(II) на плотность сшивки этилен-пропилен-диенового вулканизата. 1 — валовая плотность сшивки, 2 — плотность ионной сшивки, 3 — плотность ковалентной сшивки.

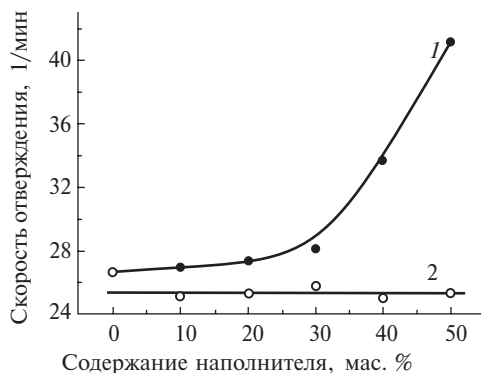


Рис. 6.6. Влияние содержания наполнителя на скорость отверждения винилацетатного вулканизата: 1 — NaMAK, 2 — сажа

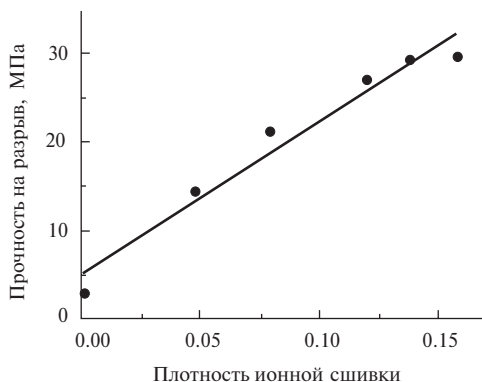


Рис. 6.7. Зависимость прочности на разрыв вулканизата нитрильный каучук–магнийметакрилат от плотности ионной сшивки

Повышенной термической стабильностью характеризуются эпоксидные смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, полученные в присутствии акрилата хрома [26]. Более того, таким способом модифицированные эпоксидные полимеры обнаруживали электропроводящие свойства ($4.6\text{--}6.1 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Ранее аналогичные свойства были выявлены для блочных сополимеров акрилатов хрома [40], меди [41] и никеля [42]. Вероятно, улучшение свойств полимеров и полимерных композитов посредством сшивания цепей еще далеко от своей оптимизации.

6.2. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛО(СО)ПОЛИМЕРОВ

При воздействии ионизирующих излучений на атом или ион металла происходят различные процессы, приводящие, как правило, к появлению низкоэнергетических электронов, благодаря которым могут реализоваться различные радиационные эффекты в полимерной матрице. При этом существенным является содержание металла. Так, при небольших его концентрациях происходит усиление деструкции или сшивания полимерной матрицы. При больших содержаниях металла (30–50 мол.%) сополимеры приобретают защитные свойства от различных видов излучения. Такими свойствами обладают гомополимеры (мет)акрилатов **Mg, Zn, Sr, Cd, Cu, Hg, Pb**,

а также их сополимеры с ММА и тетраэтиленгликольдиакрилатом [43]. Защитные свойства эффективно сочетаются с оптической прозрачностью материала. Так, светопроницаемость оптических смол на основе сополимеров винилбензоатов и метакрилатов **Pb, Ba, Sr, Zn, Ti, Zr, Th и виниловых мономеров превышала 80%** [44]. В случае сополимеров (мет)акрилата свинца с алкилакрилатами относительная прозрачность достигала 88%; этот материал был использован для изготовления прозрачных фильтров рентгеновского излучения [45]. Аналогичные оптические свойства проявляют и трехкомпонентные сополимеры Ст-МАК-Pb(МАК)₂ [5]. Они прозрачны в области видимого света (рис. 6.8).

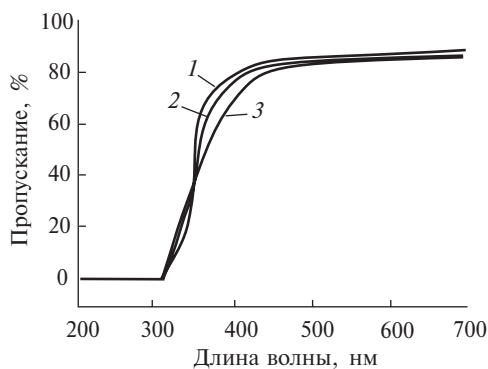


Рис. 6.8. Электронные спектры в УФ- и видимой области **Pb(II)**-содержащих терполимеров при содержании метакрилата металла 25 (1), 15 (2), 5 (3) мас. %

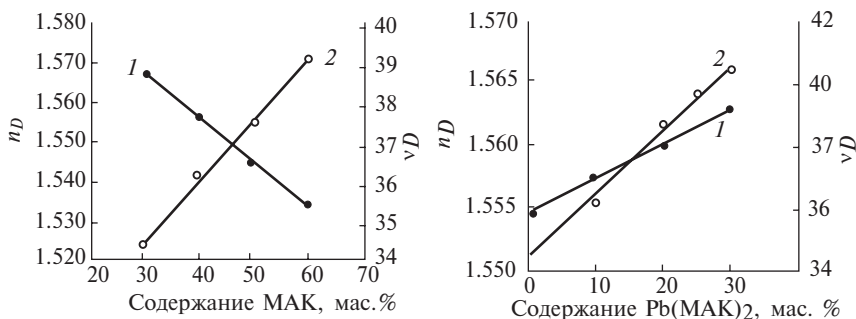


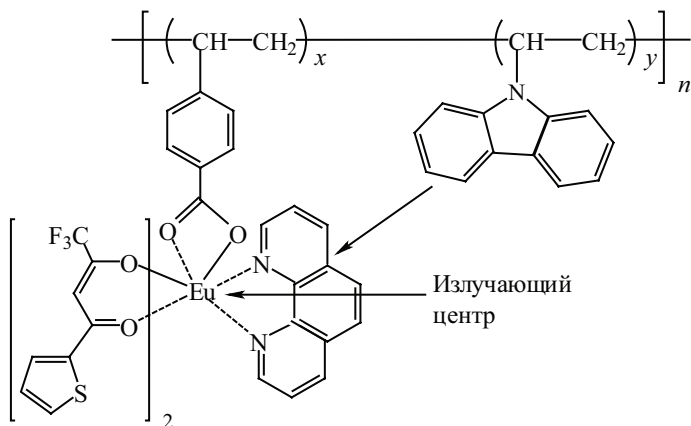
Рис. 6.9. Зависимость коэффициента преломления (1) и числа Аббе (2) от содержания метакриловой кислоты (а) и метакрилата свинца (б) в терполимере Ст-МАК-Pb(МАК)₂

Коэффициент преломления (n_D) уменьшается с увеличением содержания «безметалльного» аналога — метакриловой кислоты (рис. 6.9, а) и, наоборот, увеличивается в случае соли при возрастании ее доли в сополимере вплоть до 40 мас.% (рис. 6.9, б). Это и рассчитанное наибольшее значение n_D для гомополимера $Pb(MAK)_2$ (1.622) по сравнению с другими сомономерами позволяют полагать, что добавки метакрилата свинца в сополимеризующуюся систему могут значительно улучшать коэффициент преломления оптических смол, равно как и их радиационную стойкость.

Даже при низком содержании $Pb(MAK)_2$ (5 мас.%) в терполимере поглощение рентгеновских лучей весьма высокое (97.2% для энергии $E_X = 8.04$ кэВ), при 25 мас.% наблюдается их полное поглощение. В качестве радиационнозащитного материала используют и сополимеры моноалкилтитаноксидов свинца [46]. Сополимеры метакрилата **Cd(II) и алкилметакрилатов в виде прозрачного матового материала** применены для защиты от воздействия нейтронов [46].

Интересные свойства проявляют металлополимеры под действием неионизирующих излучений. Полимерная природа лиганда обуславливает специфические люминесцентные и фотохимические свойства макромолекулярных комплексов, отличных от свойств низкомолекулярных аналогов. Например, при переходе от неопределенной метакриловой соли к ее гомополимеру наблюдается значительное уменьшение интенсивности флуоресценции для ионов **Eu(III) (почти на порядок) и Tb(III) (в 4 раза)** [47, 48], что связывается с наличием эффективного концентрационного тушения люминесценции из-за высокого содержания металла (до 50 мас. %) в металлополимере. Аналогичные эффекты могут быть вызваны также слабым поглощением ионом металла и отсутствием эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровни излучающего центра. Можно выделить два подхода для повышения флуоресценции рассматриваемых металлополимеров. По первому способу в молекулу вводится органический лиганд, способный осуществлять транспорт абсорбированной энергии на ион РЗЭ. Альтернативный метод заключается в увеличении поглощающей способности иона металла за счет изменения его пространственного окружения. В качестве хромофорных групп в составе неопределенных солей РЗЭ, усиливающих вероятность электронного транспорта, могут использоваться такие лиганды, как дибензоилметан [49, 50], 1,10-фенантролин [51, 52], салицилат- [53] или нафтоат- [54] анионы. При необходи-

мости удается вводить в состав металлополимера несколько таких групп. Так, например, сополимеризацией мономерного комплекса на основе 4-винилбензоата [51] или метакрилата [52] Eu(III) с *N*-винилкарбазолом получены бифункциональные сополимеры, содержащие два канала трансформации энергии (карбазольный и фенантролиновый фрагменты, выполняющие, соответственно, транспорт дырок и электронов):



Следствием такого эффективного сочетания различных типов функциональных групп в макромолекулярной цепи является заметное улучшение люминесцентных свойств рассматриваемых металлосополимеров. Прежде всего это проявляется в увеличении интенсивности люминесценции металлосополимеров по сравнению с мономерными солями РЗЭ. Как видно из рис. 6.10, хотя позиции эмиссионного спектра в обоих случаях одинаковы, интенсивность люминесценции при энергии возбуждения $\lambda = 300$ нм для сополимера динафтоатоакрилата Eu(III) с метилметакрилатом (ММА) почти в 8 раз выше, чем для мономерного комплекса [54].

Свидетельством переноса энергии возбуждения с хромофорных групп на лантанид-ион служат спектры возбуждения люминесценции. Действительно, в соответствующих спектрах [49] металлосополимера акрилато-бис-дибензоилметаната европия с ММА помимо дискретных линий, обусловленных внутриконфигурационными *f-f*-переходами Eu(III) , наблюдаются широкие диффузионные полосы в области 350–500 нм, связанные с электронными переходами лигандов. Напротив, спектр полиакрилата европия представляет собой набор узких дискретных линий (рис. 6.11), среди которых наиболее интенсивная полоса соответствует переходу $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$

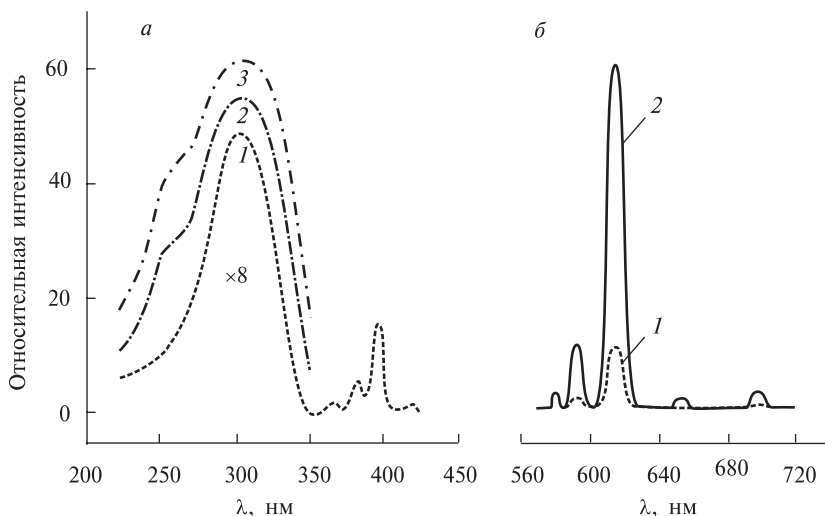


Рис. 6.10. Спектры возбуждения (*a*, $\lambda = 615$ нм): Eu-динафтоатакрилат (1); полиММА–Eu-динафтоатакрилат (2); ПС–Eu-динафтоатакрилат (3). Эмиссионные спектры (*б*, $\lambda = 300$ нм): Eu-динафтоатакрилат (1) и ПС–Eu-динафтоатакрилат (2) (содержание Eu 2 мас. %)

(395 нм), что усиливает возможность безызлучательных потерь энергии на верхних возбужденных уровнях Eu (III).

Характер спектра указывает на отсутствие переноса энергии возбуждения с уровней поликислоты на резонансные уровни металла, что согласуется, как отмечалось выше, с невысокой люминесцирующей способностью данного металлополимера. Зависимость интенсивности флуоресценции от содержания иона металла в металлосополимере, как правило, имеет нелинейный характер. Так, сополимеры акрилато-бис-салицилата тербия с ММА и стиролом имеют максимальные интенсивности люминесценции при содержании тербия 3.8 и 2.8 мас. % соответственно (рис. 6.12). Аналогичные зависимости обнаружены и в работе [54]. Обращает на себя внимание тот факт, что полимерные системы, в которых акрилатные комплексы Eu(III) и Tb(III) выступают в качестве химически не связанных допирующих агентов, обнаруживают типичную картину концентрационного тушения эмиссии. Специальные исследования [55] с использованием насыщенного карбоксилата РЗЭ как добавки к полимерной системе показали, что вхождение в макромолекулярную цепь метакрилатов европия и тербия как сомономеров приводит к увеличению интенсивности характеристической полосы эмиссии почти в 10 раз в случае иона

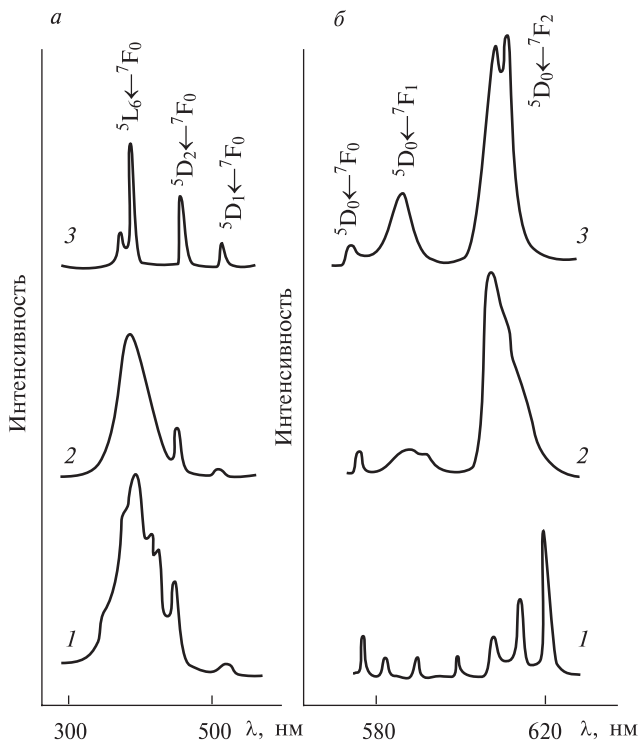


Рис. 6.11. Спектры возбуждения люминесценции (*а*, $\lambda = 612$ нм, 77 К) и спектры люминесценции (*б*, 77 К) акрилат-бис-дибензоилметаната европия (III) (1), его сополимера с MMA (2) и полиакрилата европия (3)

Eu (III) и в 3 раза для иона Tb (III) по сравнению с системами, содержащих октааноаты этих металлов.

Существуют различные представления о механизме дезактивации люминесценции в рассматриваемых системах. Для многих лантанидных полимеров это связано с повышением эффективности кросс-релаксации энергии возбуждения с увеличением локальной концентрации ионов металла в мультиплетах и ионных агрегатах [56–59]. Значительный вклад в процессы тушения эмиссии могут вносить электростатические мультиполярные взаимодействия [53, 60], а также трансформация энергии возбуждения лигандов в макрокомплексах [53, 54, 61, 62].

Таким образом, стабилизация люминесцирующего центра за счет ковалентного связывания металлокомплекса с полимерной цепью и его гомогенное распределение в макромолекулярной цепи

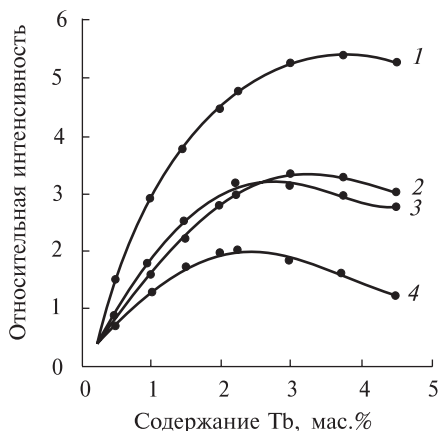


Рис. 6.12. Зависимость интенсивности флуоресценции от содержания ионов тербия в ПММА-акрилатбиссалицилате Tb(III) (1), ПС-акрилатбиссалицилате Tb(2), ПММА (3) и ПС (4), допированных акрилатбиссалицилатом Tb(III)

в ходе сополимеризации непереломной соли позволяют эффективно варьировать фотофизические и флуоресцентные свойства металлополимеров и избегать процессов фазового разделения и ионной агрегации, в отличие от систем, получаемых физическим смешением полимера и добавки комплекса РЗЭ. Например, квантовый выход фотолюминесценции терполимера поли(винилкарбазол-ММА-Eu-метакрилат-бис-бензоилацетонат-1,10-фенантролина) составил 40.3%, что в несколько раз, а в некоторых случаях на порядок, превышает соответствующую величину для низкомолекулярных комплексов и допированных полимерных систем [52]. На основе таких материалов, сочетающих в себе функции транспорта зарядов и эмиссионных слоев, способность к монохроматическому излучению, а также возможность формирования пленок, можно получать различные электролюминесцентные устройства, например полимерные светоизлучающие диоды. Однослойный монохроматический диод получен из сополимера Eu-бис-теонилтрифторацетонат-4-винилбензоат-1,10-фенантролина с N-винилкарбазолом [51]. Основные его характеристики были следующие. Максимальная яркость (126 кд/м^2) и выход люминесценции (0.56 кд/А) достигались при 22 В и 8 В с плотностью тока 328 и 0.2 мА/см^2 соответственно, что сопоставимо или даже превышает параметры аналогичных устройств на основе комплексов Eu(III) [53, 54].

Преимущества применения металлополимеров рассматриваемого типа как флуоресцентных материалов и лазерно-активных сред стимулируют исследования их термической и фотохимической стойкости. На фотохимическое поведение металлополимеров оказывают влияние различные факторы, в том числе состав и строение макрокомплекса, микроструктура полимерной цепи, координационное состояние иона металла и др. При облучении УФ-светом полимерных комплексов **Eu(III) и Tb(III) наблюдается** уменьшение интенсивности основных полос поглощения в ИК-спектрах, а в электронных спектрах поглощения появляется полоса в области 270–280 нм, обусловленная карбонильными хромофорными группами, что свидетельствует о фотодеструкции макромолекулярного лиганда [65]. Вместе с тем, интенсивность люминесценции, например полиакрилата тербия, в процессе УФ-облучения практически не изменяется, в то время как для макромолекулярных комплексов **Eu(III) и Tb(III) на основе** сополимеров акриловой кислоты и алкилметакрилатов интенсивность флуоресценции ионов не уменьшается, как для их низкомолекулярных аналогов, а, напротив, заметно возрастает. По мнению авторов эффективность разгорания люминесценции металлосополимеров связана с уменьшением при фотоллизе степени деградации энергии электронного возбуждения иона металла на высокочастотных колебаниях макролигандов, с большим числом координационно-ненасыщенных структур в сополимерах и увеличением степени асимметрии ближайшего окружения лантанид-ионов. К влиянию последнего особенно чувствителен электро-дипольный переход ${}^5D_0-{}^7F_2$ (Eu(III)) в сравнении с переходом ${}^5D_4-{}^7F_5$ (Tb(III)), **имеющим частично** магнитно-дипольный характер.

Устойчивостью спектральных характеристик к воздействию УФ-облучения характеризуются терсополимеры метакриловой кислоты, метакрилатов кобальта и меди (1 мас.%) и фторалкилметакрилатов [66] или MMA [67], что позволяет их использовать в качестве полосовых и отрезающих светофильтров. Более высокую фотостойкость по сравнению с сополимерами MMA и метакриловой кислоты проявляли окрашенные родамином 6Ж-тройные металлосоодержащие сополимеры MMA, метакриловой кислоты и метакрилатов металлов, которая в зависимости от природы катиона возрастала в ряду **Na(I) < Ba(II) < Pb(II) < Er(III)** [68]. Фотодеструкцию сополимеров и фоторазрушение красителя оце-

нивали по относительному изменению вязкости их растворов (η/η_0) и относительному изменению оптической плотности на длине волны максимума поглощения (D/D_0) до и после облучения полным светом ртутной лампы. Изменения значений начальных скоростей фотодеструкции w_η и фотообесцвечивания w_D в рассматриваемом ряду металлов представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4.

Параметры фотостарения окрашенных родамином 6Ж-сополимеров ММА с метакриловой кислотой и метакрилатами металлов [68]

Соль МАК*	Радиус катиона соли, Å	Коэффициент поляризации катиона	$w_\eta \cdot 10^2$	$w_D \cdot 10^2$
			отн. ед./ч	
Без соли	—	—	7.8	2.8
Метакрилат натрия	0.98	1.02	7.4	2.3
Метакрилат бария	1.43	1.40	7.0	2.0
Метакрилат свинца	1.32	1.52	2.0	1.0
Метакрилат эрбия	2.04	2.88	1.8	0.5

*Концентрация солей в сополимерах 0.1 мол. %

Наряду с непосредственным фотостабилизирующим влиянием солевых групп, радиуса и коэффициента поляризации катиона соли, прослеживается тенденция к заметному снижению w_η и w_D при переходе от сополимеров линейного строения к сополимерам сетчатого строения с различной степенью сшивки и с повышением доли стереорегулярности металлосополимеров, что приводит к более благоприятным условиям для диссипации и передачи энергии фотовозбуждения макромолекул.

Важным фотофизическим свойством некоторых металлополимеров является способность к избирательному поглощению света. К примеру, в сополимерах (мет)акрилата неодима с ММА или гидроксипалкил (мет)акрилатами характерное для этого металла поглощение света наблюдается в области 580 нм [69, 70]. При использовании этих сополимеров в качестве светофильтров металлогалогенной или ртутной ламп данное поглощение накладывается на спектры испускания, в результате чего наблюдается эффект блескоподавления.

6.3. ВОДОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛО(СО)ПОЛИМЕРОВ

Благодаря значительному числу ионогенных групп металлосополимеры на основе (мет)акрилатов щелочных металлов обладают способностью к набуханию в соответствующих условиях и проявляют свойства сверхпоглощающих материалов. Мониторинг поглощения воды проводится чаще всего гравиметрическим анализом, для изучения кинетики набухания используются методы калориметрии и видео- и телезаписи [71], техника магнитно-резонансной визуализации в низких полях и полях рассеяния успешно применена для изучения распределения спиновой плотности диффузии воды в полимерном акрилате натрия [72]. Объем поглощенной воды может в сотни раз превышать собственный объем сорбента: например, величина сорбционной емкости для сополимеров акрилата натрия с N,N'-метилден-бис-акриламидом или N,N'-диметил(акриламидопропил)аммонийпропилсульфонатом и N, N'-метилден-бис-акриламидом составляет 992 г H₂O/г [73] и 721 г H₂O/г [74] в деионизованной воде и 106 г H₂O/г и 83 г H₂O/г в 0.9% растворе NaCl соответственно. В случае сшитого сополимера акриламида с метакрилатом Ca(II) [75] **величина равновесной набухаемости** полимерного геля возрастала с увеличением содержания метакриловой соли в исходном сополимере. Движущей силой проникновения воды в полимер является градиент химического потенциала между внешней водой и каплями внутренней поглощенной воды. Этот градиент выше для дистиллированной воды, чем для солевых растворов, что и приводит к более высокому поглощению.

Набухаемость сорбентов на основе полиакрилатных гидрогелей может в значительной степени определяться основными характеристиками внешнего солевого раствора, таких как концентрация, валентность металла, pH среды. Так, зависимость равновесной степени набухания Q_p от pH для гидрогелей полиакрилата Na с различной степенью сшивки N (150, 75, 50 и 25 мономерных звеньев на одну сшивку) имеет для всех образцов максимум при pH 6 (рис. 6.13) [76]. В кислых средах снижение степени набухания может быть связано с замещением ионов Na⁺ на H⁺ и образованием более слабого электролита ПАК. В сильно щелочных средах сказывается как эффект конденсации противоионов, так и экранирование зарядов избытком катионов натрия, что приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. Аналогичные закономерности наблюдали и в случае водонабухающего эластомера на основе хлорированного полиэтилена и акрилата Li(I) [77].

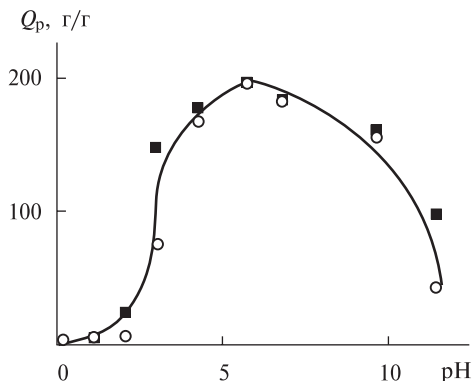


Рис. 6.13. Зависимость равновесной степени набухания Q_p от pH среды для гидрогелей полиакрилата Na с частотой сшивки $N = 150$. Темные точки — первый цикл набухания, светлые — второй

Отметим, что соль акриловой кислоты была получена из соответствующих реагентов на стадии смешения и вулканизации эластомера методом *in situ*. Максимальная степень набухания эластомера отвечает мольному соотношению $\text{LiOH}/\text{AA} = 1$. Высокую абсорбционную емкость (1592 мл/г) в поглощении воды наблюдали и для другого гидрогеля сополимера акриловой кислоты и акрилата калия со степенью нейтрализации 80% [78].

Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению разности осмотического давления между сополимерным гелем и раствором соли, например моновалентных катионов [79], и в итоге к уменьшению поглощения воды. Однако для поливалентных катионов характер набухания может быть обусловлен также их комплексообразованием с карбоксильными группами полимерной цепи [73, 79, 80]. Было обнаружено, что ксерогель акрилата натрия с N,N'-диметил (акриламидопропил) аммонийпропилсульфонатом при погружении в 0.01 М раствор поливалентной соли вначале переходил в набухшее состояние, а затем поглощение падало, что могло быть связано первоначально с диффузией воды в полимерную сетку и последующей стадией обмена катионами [79]. Аналогичные эффекты наблюдали и в случае сшитого гидрогеля акрилата натрия и его сополимера с гидроксипропилметакрилатом (рис. 6.14) [81]. При высокой ионной силе раствора ($> 2 \cdot 10^{-3}$ М) величина адсорбции изменяется в ряду $\text{Fe(III)} > \text{Ca(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$, что в соответствии с константами образования комплексов сви-

детельствует о том, что чем сильнее комплексообразование, тем слабее поглощение воды.

Следует отметить, что согласно данным ЯМР ^{23}Na -спектроскопии, поглощение воды полиакрилатом натрия приводит к более сильному низкопольному смещению резонансной частоты ^{23}Na (–6.6 м. д.) — ниже, чем для обычных гидратированных ионов натрия. Это свидетельствует об образовании молекулами воды, окружающих ионы натрия, межмолекулярных водородных связей с карбоксильными группами полиакрилата и о формировании гелевой структуры [72]. Более того, достаточно узкий (ширина линии, измеренная на половине максимальной интенсивности, составляет 1.2 кГц) и симметричный сигнал ^{23}Na указывает на присутствие в полимере преимущественно изолированных ионов натрия. В то же время, в иономерном сополимере акрилата цинка молекулы воды (до 6.5 молекул H_2O на 1 ион Zn(II)) локализуются в ионных доменах [82]. Для анализируемых абсорбентных гелей характерна также высокая начальная скорость поглощения воды; например, для сополимера акрилата натрия с N,N'-метилтен-бис-акриламидом эта величина составляет 208 г H_2O /г·мин [73]. Модифицированный полиакрилат калия за первые 10 с поглощает 6200 г H_2O /г и 9600 г H_2O /г — за 15 мин [83].

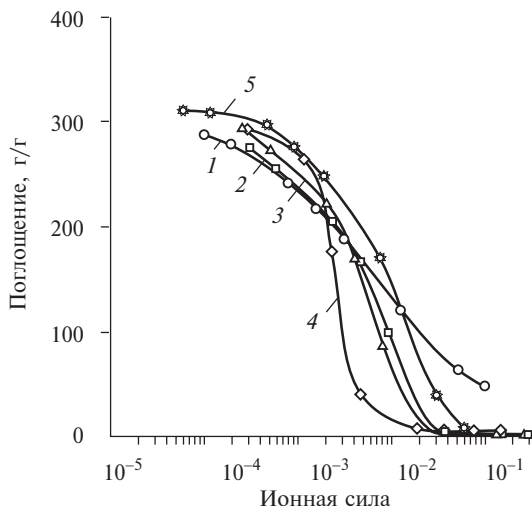


Рис. 6.14. Поглощение воды сшитым сополимером акрилата натрия с гидроксиэтилметакрилатом при различных концентрациях ионов: Na(I) (1), Ca(II) (2), Zn(II) (3), Cu(II) (4), Fe(III) (5)

Столь эффективные водопоглощающие свойства металлакрилатных сополимеров предопределяют области их применения — изготовление различных абсорбентов воды, крови, а также получение пленок, бинтов, медицинских тампонов, замедлителей испарения воды в водохранилищах, в качестве водоизолирующего агента при нефтедобыче, агента водоотдачи буровых растворов и т.д. Эти сведения представлены, в основном, в патентной литературе.

Улучшенные сорбционные характеристики проявляют предложенные недавно натрийполиакрилатные композиты и нанокомпозиты на основе минеральных глин [84, 85]. Получены композиты со сверхпоглощающими свойствами на основе органоомтмориллонита [86], каолина [87], бентонита [88] и др. По своему составу минералы являются гидратированными слоистыми алюмосиликатами с реакционными группами на поверхности. Их взаимодействие с функциональными группами полимеров приводит к образованию композита с высокой абсорбирующей способностью. Например, синтезирован гидрогель посредством прививочной полимеризации акрилата **Na** на поверхность алгината **Na** в присутствии каолина и сшивающего агента со способностью поглощать воду в количестве, в 400 раз превышающем его собственную массу [87]. Схемы структур каолина и алгината **Na** представлены на рис. 6.15.

Интересно отметить, что алгинаты являются биodeградирующими природными полимерами — линейные полисахарады, состоящие из (1,4)-связанных α -L-гулуронатных (**G-звенья**) и β -D-маннурановой кислотных (**M-звенья**) остатков. Гидрогели на основе минеральных глин могут быть эффективны для утилизации воды в засушливых и пустынных регионах. Например, бентонитовые композиты обладают способностью сохранять до 76% воды при 60 °C в течение 40 ч [88].

В последние годы интерес к гидрогелям, в том числе и на основе акрилатов щелочных металлов, существенно возрос благодаря их способности к фазовому переходу в зависимости от температуры, pH, ионной силы, растворителя, т. е. наличию критических явлений в ответ на внешнее воздействие, что является характеристикой «умных» полимеров [89–94]. Большинство таких гидрогелей получают обычно химической [95] или физической [96, 97] сшивкой водорастворимых полимеров. Механически сшитый гидрогель на основе терполимера акриламида, акрилата натрия и циклического макромономера получен формированием полимерной сетки за счет пронизывания функционализированного *in situ* макроцикла [98] (схема 6.2):

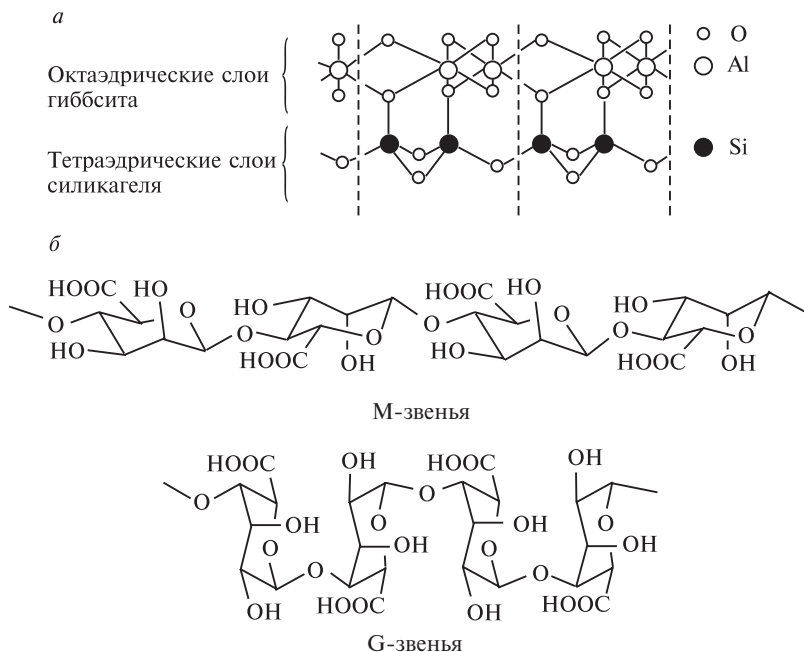


Рис. 6.15. Схематичные структуры каолина (*а*) и полисахаридных звеньев алгината натрия (*б*)

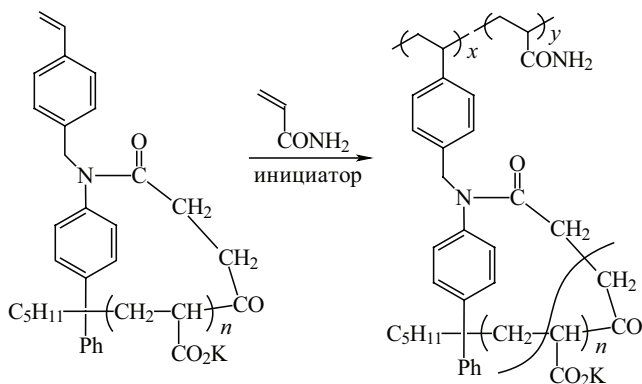


Схема 6.2

Таким способом полученный полиэлектролит проявляет более высокую набухаемость (исходный диаметр $d_0 = 7.0$ мм) по сравнению с химически сшитым гелем ($d_0 = 1.9$ мм), а также

большую объемную усадку ($d/d_0 < 0.25$) в 0.2М растворе хлорида меди. Поведение гидрогелей эффективно контролируется обменом противоионов протонами и формированием димерных карбоксильных групп за счет водородных связей, как это было продемонстрировано на примере сшитого ионами алюминия полиакрилата натрия, подвергнутого периодической замене водного растворителя свежей порцией (по 100 мл с интервалом 24 ч) [97]. В немонотонном поведении набухания геля имели место два релаксационных процесса: набухание на первой стадии, затем усадка — на второй, приводящая к степени набухания меньшей, чем для исходного геля. Термочувствительный переход набухание–усадка наблюдали у сополимеров N-изопропилакриламида (NIPA) с акрилатом или метакрилатом натрия [95]. Как видно из рис. 6.16, экспериментальные точки, соответствующие усадке, и данные, полученные при охлаждении, хорошо согласуются между собой и изменение объема геля является термообратимым. Минимум на дифференциальной кривой dr/dT ($r = w_h/w_x$, w_h — масса набухшей гелевой пластины, w_x — масса сухой гелевой пластины) соответствует нижней критической температуре набухания гидрогеля. Важно, что значения r для сополимеров NIPA с акрилатом или метакрилатом Na оказались выше, чем для сополимеров NIPA с их безметалльными аналогами — АК и МАК [99], т. е. включение сильных электролитов — (мет)акриловых солей в гидрогель способствует усилению поглощения воды.

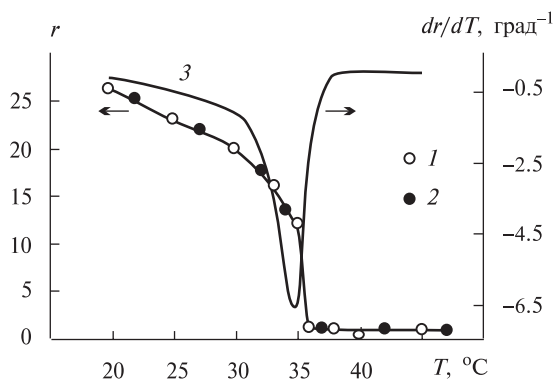


Рис. 6.16. Зависимость степени набухания (r) гидрогеля N-изопропилакриламид–метакрилата натрия (1 мол.%) — N,N-метиленбисакриламид (0.5 мол.%) от температуры в прямых (1,2) и дифференциальных координатах (3). Данные получены при нагревании (1) и охлаждении (2)

Таблица 6.5.
 Параметры сетки по данным равновесного набухания гидрогелей
 при различных pH среды и температуре 37 °С (I = 0.1M)

	Сшивающий агент/ моно- мер·10 ² , моль/моль	Объемная доля набухшего полимера	M_c , г/моль	Плотность сшивки, q	Размер пор, ξ , Å
Система ГЭМА-<i>co</i>-АК-<i>co</i>-NaAK (сшивающий агент — этиленгликольдиметакрилат)					
pH 2.0	1.90	0.607	209	0.586	8.78
pH 3.0	1.90	0.506	880	0.139	19.02
pH 5.0	1.90	0.209	1916	0.064	37.70
pH 7.0	1.90	0.164	2486	0.049	46.80
pH 8.0	1.90	0.160	2667	0.046	48.80
Система ГЭМА-<i>co</i>-АК-<i>co</i>-NH₄AK (сшивающий агент — этиленгликольдиметакрилат)					
pH 2.0	1.90	0.533	502	0.243	14.17
	1.68	0.519	530	0.238	14.50
	0.84	0.510	565	0.210	15.50
pH 3.0	1.90	0.484	1352	0.090	24.00
	1.68	0.400	1520	0.070	29.00
	0.84	0.140	3672	0.032	60.90
pH 5.0	1.90	0.201	1843	0.066	37.70
	1.68	0.150	3396	0.035	57.10
	0.84	0.090	7003	0.017	97.70
pH 7.0	1.90	0.153	2610	0.047	49.10
	1.68	0.121	4571	0.026	71.20
	0.84	0.072	9939	0.012	125.10
pH 8.0	1.90	0.148	2720	0.045	50.70
	1.68	0.110	5250	0.023	79.00
	0.84	0.070	10229	0.012	127.60

Значительные изменения в способности к набуханию, а также динамических и равновесных свойств в зависимости от pH и ионной силы растворов проявляют гидрогели поли (2-гидроксипропансульфоната) (ГЭМА) при использовании сомономеров акриловой кислоты или ее натриевой или аммонийной солей (табл. 6.5) [100, 101].

Как видно из табл. 6.5, параметры сетки сшитого гидрогеля весьма чувствительны к изменению pH среды: с уменьшением степени сшивки и объемной доли набухшего гидрогеля возрастает молекулярная масса (M_c) между узлами сшивки и величина ξ . Например, при изменении pH от 2 до 8, M_c возрастает с 565 до 10229 г/моль. Это может быть связано с тем, что при возрастании pH $-\text{COONH}_4$ и $-\text{COOH}$ подвергаются полной диссоциации и диссоциированные ионы удерживаются внутри гидрогеля, что приводит к возрастанию осмотического давления и степени набухания. Следует отметить, что pH-чувствительное поведение сшитых гидрогелей весьма важно для создания на их основе систем контролируемой и направленной доставки лекарств. Скорость высвобождения лекарства, их пролонгируемое действие будут зависеть от pH среды, степени сшивки и кинетики набухания гидрогеля. Существенное значение имеют и размеры пор ξ , которые находятся в пределах 8.78–127.6 Å при pH 2.0–8.0 (табл. 6.5), что достаточно для проникновения молекул лекарственных веществ, включая пептидные и белковые субстанции, в полость гидрогеля. В последние годы вопросам транспорта лекарств и белков с помощью сшитых полимерных сеток на основе сополимеров акриловой кислоты и ее солей с 2-гидроксипропансульфонатом и N-изопропансульфонамидом уделяется большое внимание [102–104].

6.4. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛО(СО)ПОЛИМЕРОВ

Металлополимерные сорбенты проявляют высокую эффективность в концентрировании и связывании следовых количеств органических молекул. Сшитый полиакрилат Fe, полученный полимеризацией акрилата Fe(III) при γ -облучении (0.05 кГр) в присутствии сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата связывает значительно большее количество фенолов по сравнению с традиционно используемой для этих целей полиакриловой кислотой (табл. 6.6) [105].

Как видно, сорбционная емкость для металлополимерного сорбента возросла на 68, 92 и 104% в ряду субстратов фенол-хлорофенол-нитрофенол. Отметим, что полярность молекул субстратов возрастает также в этой последовательности.

Таблица 6.6.
Степень связывания фенолов сорбентами, мкг/100 мг

Сорбент	Фенол	Хлорофенол	Нитрофенол
Полиакриловая кислота	930±12	1221±9	1926±8
Полиакрилат железа	1559±21	2342±16	3936±7

В целом, гидрофильный характер полимерных металлокомплексов привлекает внимание исследователей к созданию на их основе полимерных мембран для разделения и концентрирования жидких органических смесей [106–109]. Возможность регулирования степени набухания сшитых металлосополимеров посредством формирования ионных сшивок является весьма важной для этих целей. В качестве такой полимерной мембраны для разделения смеси бензол/циклогексан использованы, например, сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты, нейтрализованные ионами Fe(III) и Co(II) [110]. **Оказалось, что введение ионов металлов** и сшивка полимерных цепей с их участием увеличивает проницаемость и селективность проницаемости органической смеси через полимерную мембрану. При этом перфузионные характеристики (скорость проницаемости, факторы сорбционной и диффузионной селективности) полученных мембран были различны для MMA–MMA–Fe(III) и MMA–MMA–Co(II), **что, вероятно, связано с формированием различных металлокомплексных структур.**

Сшитые металлосополимеры представляют значительный интерес для сорбции и концентрирования ионов металлов. Методы, традиционно применяемые в утилизации токсичных ионов металлов, такие как химическое осаждение, электрофлотация, ионообменные реакции и осмос, зачастую характеризуются относительно низкой эффективностью, высокими энергетическими затратами и т.д. В последние годы активно развиваются полимеропосредованные методы ультрафильтрации [111–113], сорбции на полисахаридах [114–116] и полимерных гидрогелях. Широко используются и синтетические полимерные материалы благодаря их способности практически полностью и селективно удалять ионы металлов. Основную долю среди таких материалов занимают полимеры с карбоксильными функциональными группами. Именно с карбоксилатной функцией связывают повышенные сорбционные свойства сшитого сополимера акриловой кислоты и поли(акрилоилморфолина) по отношению к ионам тяжелых металлов, поскольку гомополимер последнего, несмотря на содер-

жание в своем составе третичных аминогрупп, проявляет очень слабое сродство к ионам металлов [117]. Высокая сорбционная емкость (200–300 мг/г) к ионам **Co(II) и Cu(II) выявлена для сополимеров N-фенилмалеимида и акриловой кислоты [118]. Поли(этилентерефталат)-*np*-итаконовая кислота-*со*-акриламид** является не только эффективным сорбентом для меди (7.73 мг **Cu(II)/г**), никеля (13.79 мг **Ni(II)/г**) и кобальта (14.81 мг **Co(II)/г**), но оказывается и селективным по отношению к ионам меди при их совместном связывании при pH 4 [119]. Возможно, селективность сорбции в этом случае обусловлена формированием более стабильного комплекса с ионами **Cu(II)**, что выявлено для хелатов **Cu(II) и Ni(II) сополимера итаконовой и 2-акриламид-2-метил-пропансульфоновой (АПСК) кислот [120]. В то же время исследования конкурентной сорбции из смеси водных растворов ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) тем же сшитым сополимером поли (АПСК-*со*-итаконовая кислота) (80:20 мол.%) показали, что связывание ионов металлов происходит в следующем порядке: Pb(II) > Cd(II) > Cu(II), и начальная скорость сорбции составляет 33.06, 12.92 и 12.53 мг/г-мин соответственно [121]. Но при этом наличие фрагментов итаконовой кислоты в сополимере приводит к увеличению начальной скорости связывания Cu(II) по сравнению с гомополимером АПСК (5.27 мг/г-мин). Селективный характер сорбции к ионам Pb(II) в смеси вышеуказанных катионов обнаруживают сополимеры целлюлоза-*np*-акриловая кислота [122, 123], а также гидроксиэтилцеллюлоза-*np*-поли (акриловая) кислота [124]. Интересно отметить, что увеличение концентрации ионов Cu(II) в исходной смеси ионов металлов в 2 раза (при одинаковом мольном соотношении остальных ионов металлов) приводит к уменьшению сорбционной емкости к ионам свинца и кадмия (0.49 ммоль **Cu(II)/г**, 0.43 ммоль **Pb(II)/г** и 0.26 ммоль **Cd(II)/г**), что может означать, что сорбент становится селективным по отношению к ионам меди.**

Изучение механизма и кинетики сорбции ионов металлов полимерными гидрогелями свидетельствует о том, что удаление металла является очень быстрым процессом, адсорбционное равновесие достигается достаточно быстро, а связывание металла происходит по адсорбционному, ионообменному или хелатному механизмам. Так, изотермы сорбции ионов **Ni(II) [125] или Cr(VI) [126] гидрогелями поли (акриламид-*со*-акрилат Na(I)) или полиметакрилатом Fe(III) [127] удовлетворительно описываются в линеаризованных координатах Ленгмюра:**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}, \quad (6.3)$$

где C_e — равновесная концентрация ионов металла в растворе (мг/л), q_e — содержание металла в сорбенте (мг/г), Q_0 — максимальная сорбция (мг/г), b — константа Ленгмюра (л/мг). Как видно из табл. 6.7, значения констант изотерм сорбции для системы Ni(II)–поли(акриламид-*со*-акрилат Na), **полученные графически, находятся** в соответствии с данными регрессионного анализа.

Характерно, что сорбционная емкость геля возрастает с увеличением мольной доли акрилата Na в сополимере и при его содержании 44 мол.% связывается 84% ионов Ni(II) для растворов с исходной концентрацией 20 мг/л, однако для более высоких концентраций степень поглощения ионов никеля снижается.

Способность к формированию тройного комплекса сополимер-ион металла выявлена для сополимера акрилата натрия с малеиновым ангидридом и диэтилентриамином в ходе адсорбции и разделения следовых количеств ионов Au(III), Ru(III), Bi(III) и Hg(II) из водных растворов, что выражалось в достаточно высокой сорбционной емкости по отношению к вышеуказанным ионам металлов (220, 105, 155 и 176 мг/г соответственно) [128].

Особенно перспективным для получения сорбентов такого типа является техника молекулярного распознавания [129–132]. Известно, что такие системы проявляют, например, высокую субстратную селективность, в то же время могут отличаться низкой адсорбционной емкостью. В этой связи металлосодержащие мономеры представляют дополнительные функциональные возможности для темплатного эффекта при связывании ионов металлов или органических молекул [133–136]. (Со)полимеризация (мет) акрилатов металлов в присутствии сшивающего агента с последующим удалением металла подходящим элюентом приводит к формированию сшитого сополимера с сохранением благоприятной для комплексообразования с данными ионами конформации макромолекулы исходного («настроенного») металлосополимера.

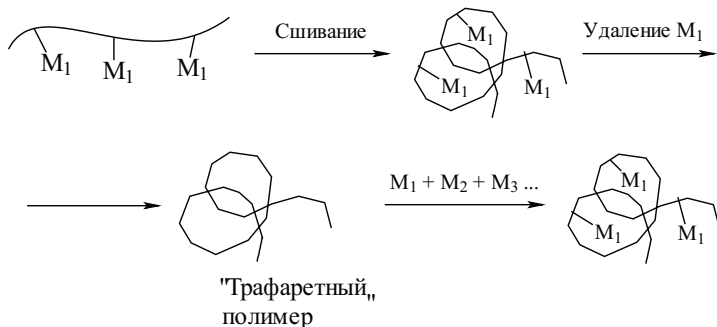


Таблица 6.7.
Константы изотерм сорбции ионов **Ni(II)** гидрогелем
поли(акриламид-*co*-акрилат Na) при различных температурах

Температура, °C	Q_0 , мг/г*	b , л/мг*
30	4.52 (4.03)	0.646 (0.599)
40	4.30 (4.31)	0.283 (0.281)
50	3.41 (3.42)	0.258 (0.253)

* В скобках — данные регрессионного анализа

Таблица 6.8.
Эффективная сорбционная емкость, мкмоль/г, «медь-настроенных»
и соответствующих «ненастроенных» сшитых сополимеров [134]*

Сополимер	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
Сополимер [Cu(OCOC(CH ₃)=CH ₂)] ₂ H ₂ O (1)	10.3	7.4	15.5	45
Ненастроенный полимер 1	4.6	4.6	16.5	12.5
Сополимер [Cu(OCOC(CH ₃)=CH ₂)] ₂ Py (2)	9.7	7.8	15.2	49
Сополимер [Cu(OCOC(CH ₃)=CH ₂)] ₂ VPy (3)	12.4	5.7	6.7	52
Ненастроенный полимер 3	3.2	4.1	12.6	30

*Сшивающий агент — этиленгликольдиметакрилат; условия сорбции: концентрация [Mⁿ⁺] — 4.08·10⁻³ моль/л, 25°C, 2.5 ч, pH 4.7

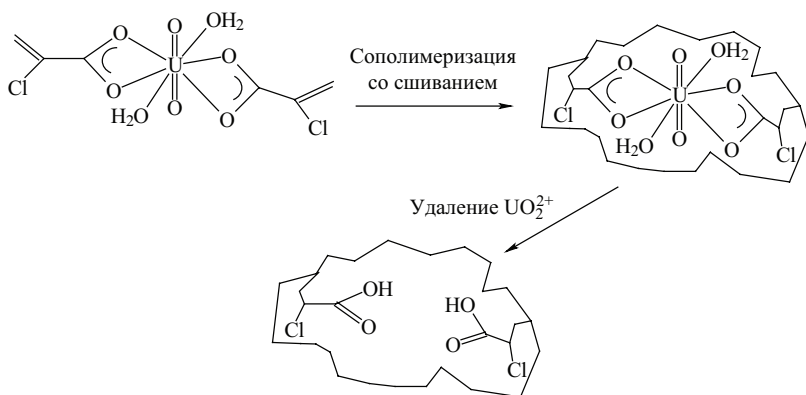
По такой схеме получены, например, сшитые макропористые сополимеры метакрилата **Cu(II)** и их макромолекулярные темплаты, проявляющие селективные сорбционные свойства по отношению к ионам **Cu(II)** (табл. 6.8) [134].

Связанные «собственные» ионы составляют 60–70% от исходного в сополимере и их селективная адсорбция осуществляется из достаточно разбавленных растворов (10⁻³–10⁻⁵ М), что важно для концентрирования и извлечения ионов металлов при их содержании, например, в загрязненных водах ниже уровня детектирования.

Оригинальный метод осадительной полимеризации [137] предложен для получения металлотемплатного полимера при сополимеризации метакрилата **Cu(II)** с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), молярные соотношения (ДМЭГ:Cu(МАК)₂) ко-

торых варьировались от 2 до 14. Полимеризация осуществлялась в изопропанолe с использованием роторного испарителя для формирования однородных микросфер с размерами от 1 до 4 мкм в зависимости от условий полимеризации (рис. 6.17). Сорбционную емкость темплатного полимера и селективность определяли после удаления из сшитого сополимера ионов Cu(II) . Адсорбционное равновесие достигалось не более, чем за 10 мин, и поглощение сорбируемого иона составляло 90% от исходного содержания. Максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Cu(II) составляла 0.331 ммоль/г, что превышало связывание других ионов в 40–200 раз и на порядок емкость ненастроенного сшитого гидрогеля.

Перспективным представляется возможность использования металлосополимеров рассматриваемого типа для создания на их основе селективных сорбентов радионуклидов. Используя описанный выше подход и исходя из соответствующих мономерных солей, можно получать сшитые сополимеры, настроенные, например, на ионы Sr(II) [135] или U(IV) [138]:



Повторное связывание ионов уранила в присутствии сильных ионов комплексообразователей обнаруживает высокую селективность темплатного сополимера по отношению к $\text{UO}_2(\text{II})$: фактор селективности (отношение количества сорбированного «собственного» иона к количеству «чужого» иона) составляет, например, в случае конкурирующих ионов Cu(II) 8.8, VO(II) 3.8, Al(III) 8.6, Fe(III) 8.1, Th(IV) 2.7 [138].

С увеличением степени сшивания сорбционная емкость, как правило, уменьшается. Так, для сополимеров акрилата стронция с этиленгликольдиметакрилатом (ДМЭГ) [135] имеется оптималь-

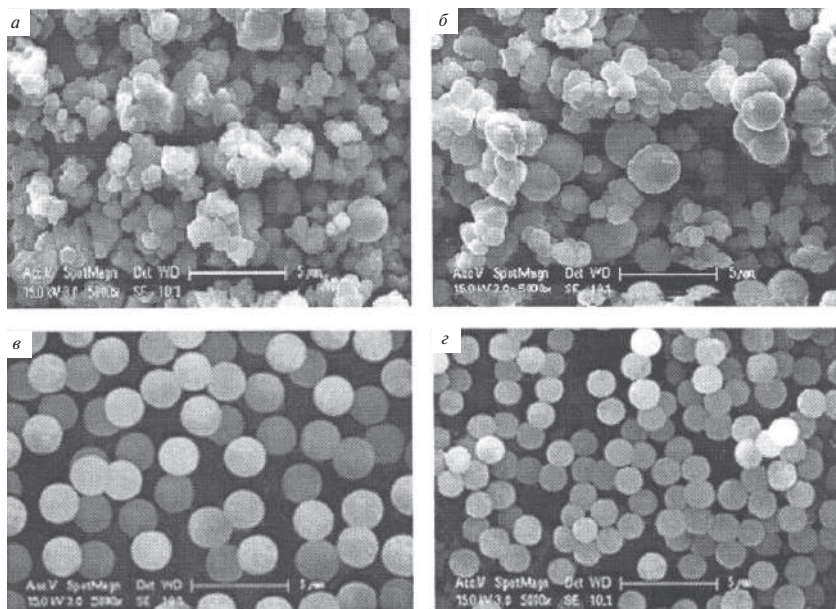


Рис. 6.17. Микрофотографии Cu(II)-темплатных полимерных микрогранул, полученных при мольном соотношении ДМЭГ: Cu(MAK)₂ 2 (а), 6 (б), 10 (в) и 14 (г). Концентрация инициатора АИБН 4 масс. %, мономера 14 мас. %

ная область составов, когда сорбционные свойства проявляются наиболее эффективно: фактор селективности составляет 20–27 при содержании сшивающего агента 42–53 мол.% (табл. 6.9).

Вероятно, при более высоком содержании M_2 в сополимере снижение селективности происходит из-за изменения механизма сорбции ионов, которая осуществляется не только «настроенными» центрами, но и другими, в частности сложноэфирными группами по координационному механизму.

Интересно, что тройная сополимеризация [136] (M_3 — стирол) с участием диакрилата стронция и ДМЭГ сопровождается снижением выхода сополимера с повышением доли M_3 в сомономерной смеси, понижением сорбционных свойств сополимера и снижением его селективности (табл. 6.10). Можно полагать, что соответствующая оптимизация (по степени сшивания, природе сшивающего агента и третьего сомономер, а также по условиям сорбции, pH среды) данного метода позволит получить эффективные сорбенты для связывания стронция, в том числе и радио-

Таблица 6.9.
Сорбционные свойства сополимеров $\text{Sr}(\text{OCON}=\text{CH}_2)_2$ (M_1)
с диметакрилатом этиленгликоля (M_2)

Состав сополимеров		Исходный сорбент [Sr], мг-экв/г	После сорбции, мг-экв/г		Фактор селективности
M_1	M_2		[Sr]	[Ba]	
61	39	6.03	—	—	—
58	42	5.73	2.74	0.10	27.4
49	51	4.84	3.07	0.14	21.9
46	54	4.5	1.23	0.06	20.5
18	82	1.78	0.54	0.78	0.69
7	93	0.68	0.80	0.96	0.83

Таблица 6.10.
Сополимеризация $\text{Sr}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2$ (M_1) с ДМЭГ (M_2) и стиролом (M_3)
(70°C, этанол, 2 мол. % АИБН)

Состав мономерной смеси, мол. %			Выход сополимера, %	[Sr] в сополимере, мг-экв/г	После сорбции, мг-экв/г		Фактор селективности
$[\text{M}_1]$	$[\text{M}_2]$	$[\text{M}_3]$			[Sr]	[Ba]	
9	16	75	32	0.91	0.50	0.32	1.5
27	19	54	64	3.75	0.83	0.55	1.5
52	22	26	92	4.96	0.96	0.70	1.3

нуклида, в присутствии значительного избытка сопутствующих ионов (Ca, Ba, Na, K, Mg и др.).

С целью создания полимерных сорбентов, устойчивых к действию климатических факторов и агрессивных сред, разработан оригинальный подход, позволяющий получать «настроенные» сорбенты на основе инертных носителей, таких как полиэтилен [135]. Метод основан на прививочной полимеризации и сополимеризации диакрилата стронция к поверхности полиэтилена-порошка. Этот порошок подвергался γ -облучению ^{60}Co (доза облучения 100 кГр) на воздухе для создания радикальных центров, инициирующих прививочную сополимеризацию $\text{Sr}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2$ с ДМЭГ (60–80°C, метанол, 25 мол. % ДМЭГ). При этих условиях содержание привитого **Sr(II) составляло $1.2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г ПЭ**, что

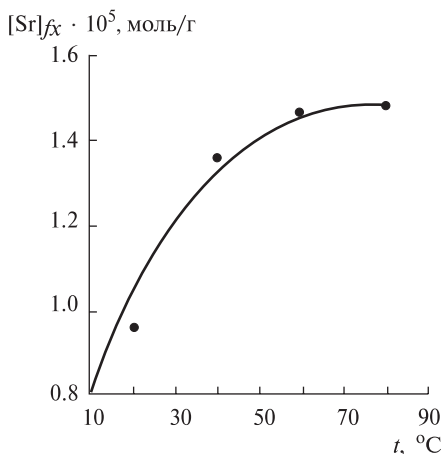


Рис. 6.18. Зависимость количества связанного Sr(II) от температуры (сорбент ПЭ-*np*-ПАК)

соответствует толщине привитого слоя 30–50 Å. После удаления исходного Sr(II) образуется сорбент, привитой слой которого «настроен» на ионы стронция. Однако из-за небольшой удельной поверхности ПЭ-порошка сорбционная емкость такого полимера невысока (30–40% от содержания привитого диакрилата стронция). На рис. 6.18 приведена температурная зависимость связывания Sr(II) таким полимером. Видно, что с повышением температуры сорбционная емкость полимера возрастает и достигает оптимального значения. По-видимому, использование в качестве подложек полимеров с развитой поверхностью, а также оптимизация процессов прививочной гомо- и сополимеризации для формирования привитого слоя могут улучшить сорбционные свойства таких привитых полимеров.

В этой связи особенно привлекательными для утилизации радионуклидов являются полимерные гидрогели, сорбционные свойства которых легко регулируются в зависимости от состава сополимеров, степени набухания, густоты сшивки и т.д. Адсорбция уранил-ионов на поли(акриламид-*co*-акриловой кислоте) увеличивается с возрастанием содержания акриловой кислоты в гидрогеле и концентрации уранил-ионов [139]. Изотермы адсорбции имеют S-образный характер (рис. 6.19) и величины сорбции составляют 70–320 мг $\text{UO}_2^{2+}/\text{г}$ и 70–400 мг $\text{UO}_2^{2+}/\text{г}$ из растворов уранил-нитрата и уранил-ацетата соответственно, в зависимости от

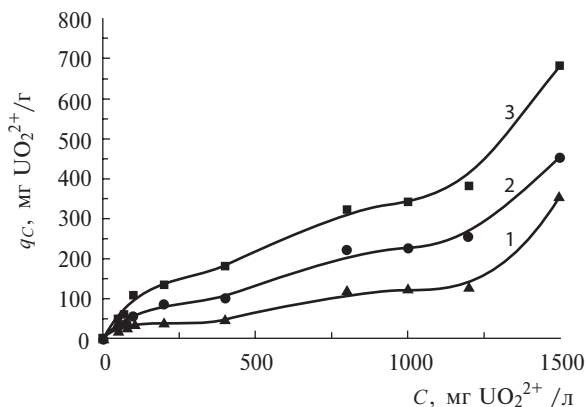


Рис. 6.19. Изотермы адсорбции уранил-ионов из водных растворов уранил-нитрата поли(акриламид-*co*-акриловой кислоты) гидрогелем при pH 7.0 и 25°C при различных мольных соотношениях ААм/АК: 30/70 (1), 20/80 (2), 15/85 (3)

содержания акриловой кислоты в гидрогеле. В целом, сорбционные свойства полиакриламидных гидрогелей на основе сополимеров неперелых карбоновых кислот по отношению к ионам тяжелых металлов находятся в корреляции к их способности к набуханию в воде [139, 140, 141].

6.5. КАТАЛИЗ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАРБОКСИЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ

Полимерные металлокомплексы находят широкое применение в качестве иммобилизованных катализаторов различных процессов [142, 143]. Иммобилизация металлокомплексных катализаторов на полимерных носителях позволила повысить их стабильность, селективность, во многих случаях упростить стадии разделения продукта и катализатора. Современные тенденции развития катализа полимер-связанными металлокомплексами, а также специфическая роль макролигандов, в том числе и с карбоксилатными функциями, в катализируемых процессах детально проанализированы в недавних обзорах [144, 145]. Сведения, касающиеся каталитических свойств макрокомплексов на основе полимерных кислот и макролигандов с карбоксильными группами в различных реакциях, достаточно подробно освещены в многочисленных

монографиях и обзорах [143, 146, 147], и поэтому основное внимание здесь будет уделено некоторым каталитическим реакциям с участием металлополимеров, получаемых гомо- и сополимеризацией непердельных карбоновых кислот.

Как отмечалось, традиционные методы иммобилизации металлокомплексов являются многостадийными, сопровождающие их процессы могут осложняться целым рядом превращений, что приводит к композиционной неоднородности образующихся продуктов. Эти ограничения удается преодолеть при использовании гетерогенных катализаторов, получаемых (со)полимеризацией металлосодержащих мономеров [148]. Спектр катализируемых ими реакций весьма широк — гидрирование алкенов и функционализированных олефинов, окисление различных субстратов, полимеризация алкенов и алкинов и др. Особенно перспективными в этом классе макромолекулярных комплексов являются продукты полимеризационных превращений непердельных карбоксилатов *d*-элементов. Как правило, они эффективны в тех же реакциях, которые катализируются обычными металлокомплексами, хотя присутствие в координационной сфере столь необычных лигандов обуславливает специфику их поведения. Более того, многие карбоксилаты металлов, прежде всего на основе дикарбоновых кислот, являются супрамолекулярными системами со структурой из одномерных цепей, двумерных слоистых и трехмерных координационных полимеров (схема 6.1).

Как правило, образующиеся продукты не растворимы в обычных реакционных средах и, таким образом, потенциально могут использоваться как гетерогенные катализаторы. В последние годы такие соединения рассматриваются как самостоятельный класс нанесенных металлокомплексов, так называемых само-иммобилизованных катализаторов [149, 150]. Это высокоорганизованные функциональные металлоорганические ансамбли, в которых металлоцентры соединяются между собой посредством полидентатных лигандов с помощью координационных связей. Так, фумаратные комплексы родия $[\text{Rh}_2(\text{транс-О}_2\text{С-СН=СН-СО}_2)_2]_n$ являются весьма активными в каталитическом гидрировании олефинов [151, 152]. В принципе, могут быть получены и биметаллические комплексы такого типа, например Rh-содержащие карбоксилатные полимеры с металлопорфириновыми звеньями [153, 154], которые являются катализаторами гидрирования пропилена, этилена, 1-бутена. В этих реакциях обнаруживается синергетический эффект действия макрокомплекса, работают оба металлоцентра — активация атомов водорода происходит на биядерных центрах Rh,

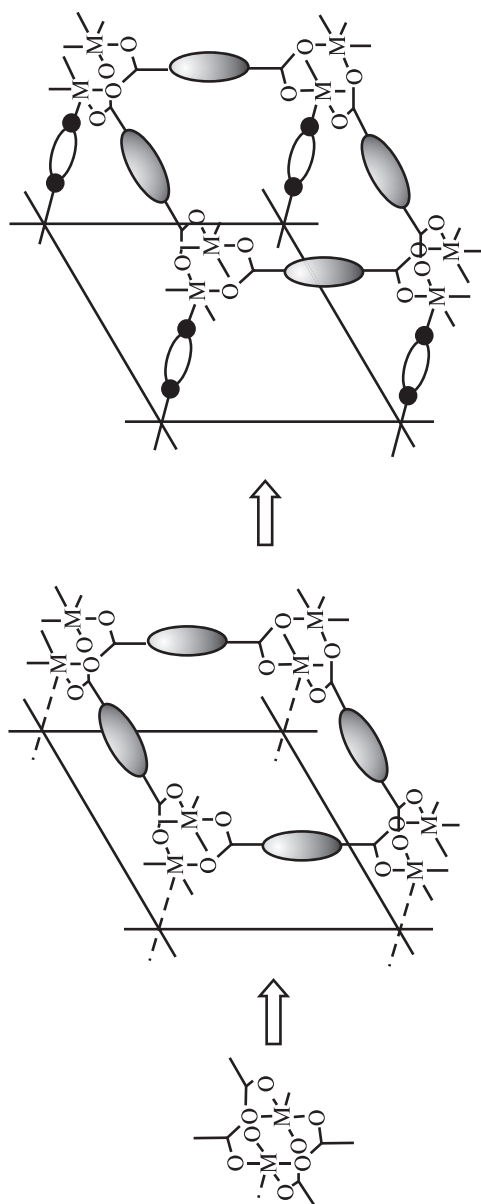


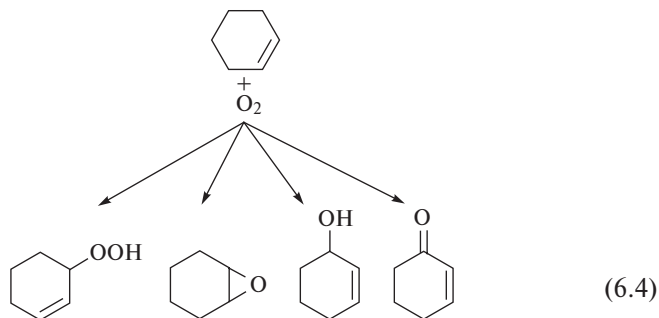
Схема 6.1

в то время как за счет координации атома металла порфиринового кольца с олефином происходит увеличение локальной концентрации последнего в микропорах. Таким образом, возможность дизайна активных центров на молекулярном уровне при получении координационных полимеров представляет эффективный путь для синтеза мультиметаллических гетерогенных катализаторов.

Повышенная термостабильность и устойчивость к агрессивным средам рассматриваемых металлополимеров позволяют использовать каталитические системы на их основе в условиях жестких режимов (например, при повышенных температурах, в окислительной атмосфере). Рассмотрим отдельные примеры реакций с участием металлополимеров.

6.5.1. Каталитические реакции окисления углеводородов

С одной стороны, такие реакции позволяют выявить особенности окислительного катализа под действием полимериммобилизованных комплексов, а с другой — они имеют много общих черт с ферментативным катализом, так как протекают при низких температурах, требуют малых количеств катализатора, обладают высокой селективностью [155]. Например, кислородное окисление циклогексена является модельной реакцией для исследования механизма каталитического и некаталитического окисления олефинов. Окисление циклогексена протекает по двум параллельным маршрутам: с участием либо связи $>C=C<$, либо связи $=C-H$:



Основными продуктами жидкофазного окисления являются 2,3-эпоксидциклогексан, циклогексен-1-ол-2 и гидропероксид циклогексенила (ГПЦГ).

Детально исследован механизм этой реакции на примере комплексов $Co(II)$, связанных с различными типами карбоксилсодержащих полимеров [156, 157]. При использовании в качестве

катализатора $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (рис. 6.20) процесс характеризуется индукционным периодом, последующим быстрым достижением максимальной скорости и дальнейшим ее снижением. В катализе макрокомплексами индукционный период отсутствует, скорость окисления остается постоянной, катализаторы активны до глубоких степеней окисления, а после отделения от реакционной среды могут быть использованы многократно.

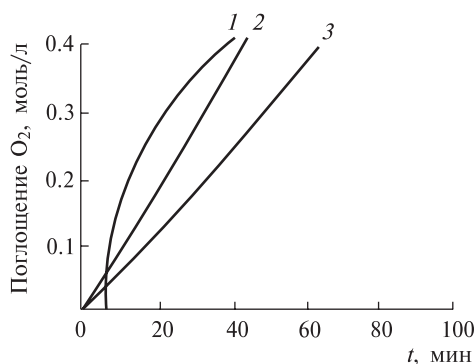


Рис. 6.20. Окисление циклогексена в присутствии Co -содержащих катализаторов: 1 — $\text{Co}(\text{AcAc})_2$, 2 — ПЭ-*нр*-ПАК- $\text{Co}(\text{II})$, 3 — сополимер стирола с акрилатом кобальта

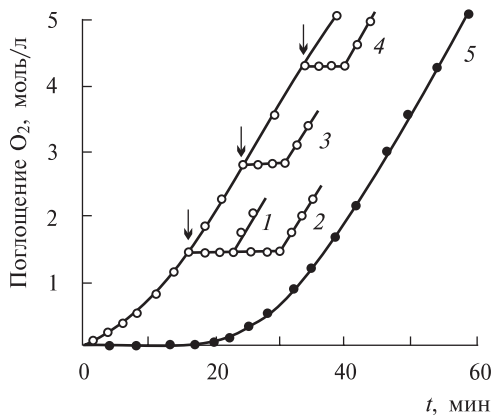
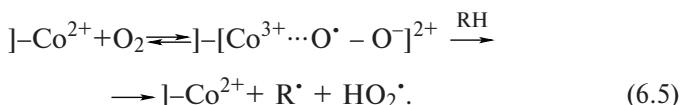
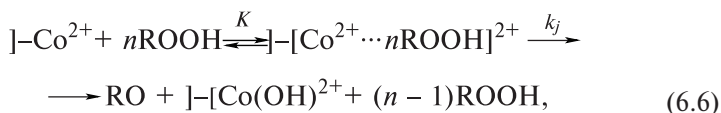


Рис. 6.21. Ингибирование окисления циклогексена димером ФФ. [Циклогексен] = 5 моль/л, катализатор ПЭ-*нр*-ПАК- $\text{Co}(\text{II})$, 328 К, [ФФ], моль/л: $1.7 \cdot 10^{-4}$ (1, 3, 4), $3.4 \cdot 10^{-4}$ (2), $1.7 \cdot 10^{-5}$ (5). Стрелками показан момент введения ингибитора

Состав образующихся продуктов почти одинаков, основными из них являются ГПЦГ, циклогексенон, циклогексенол и циклогексеноксид. Окисление циклогексена такими системами — гетерогенно-гомогенный цепной процесс, сопровождающийся выходом радикалов в объем. Последнее подтверждено методом ингибиторов: введением в систему акцептора свободных радикалов — димера 1,2-бис(4,4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана (ФФ). Добавление ингибитора на участке стационарного развития реакции (рис. 6.21) приводит к появлению периодов торможения, не зависящих от глубины окисления. Расчеты показывают, что в начальный момент времени скорость инициирования в 30 раз ниже, чем на стационарном участке. Следовательно, поверхностные процессы определяют скорость генерации цепей, в объеме свободные радикалы не образуются. В начале реакции, когда в системе отсутствуют ROOH , свободные радикалы образуются по реакции полимер-связанного кобальта с кислородом:



В развившемся процессе основной вклад в инициирование цепей вносит распад координированного ROOH :



где K — константа равновесия.

Скорость инициирования определяется уравнением

$$w_j = \frac{k_j K [\text{ROOH}]_0^n [\text{Co}^{2+}]_0}{1 + K [\text{ROOH}]_0^n}. \quad (6.7)$$

Основные кинетические параметры окисления под действием макрокомплексов приведены в табл. 6.11.

В связи с тем, что небольшое увеличение параметра окисляемости (для некаталитического окисления циклогексена кислородом при 303 К $k_2 k_6^{-1/2} = 2.3 \text{ л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2})$) не может обеспечить образования значительных количеств продуктов окисления, допускается, что они образуются и в результате реакции линейного обрыва цепи с участием закрепленных комплексов Co(II) .

Таблица 6.11. Кинетические параметры окисления циклогексена в присутствии макромолекулярных карбоксилатов кобальта

Катализатор	$[\text{Co}^{2+}] \cdot 10^3$, г-атом/л	$w_i \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$w \cdot 10^4$, моль/(л·с)	w $[\text{Co}^{2+}] \cdot 10^2$, с ⁻¹	$k_2 k_6^{-1/2}$, л ^{1/2} / (моль ^{1/2} ·с ^{1/2})
ПЭ- <i>np</i> - ПАК-Со(II)	0.88	6.5	1.4	160.0	5.4
Сополимер стирола с диакрила- том Со	10.00	2.8	0.97	9.7	5.8

Значение величины K ($>10^2$ л/моль) и независимость w_i от $[\text{ROOH}]$ позволяют сделать важное заключение о том, что вблизи поверхности металлополимерного катализатора создается высокая локальная концентрация гидропероксида. Транспорт ROOH к активным центрам осуществляется в результате его миграции по поверхности катализатора и только после распада ROOH образовавшиеся радикалы выходят в объем, где и развивается цепное радикальное окисление циклогексена [158].

Важная задача в таких процессах — существенное повышение селективности реакции. Основным продуктом окисления циклогексена в присутствии сополимера акрилата Ni(II) и стирола [159, 160] является циклогексенгидропероксид, содержание его составляет ~90% от общего количества продуктов (рис. 6.22). Помимо него образуются незначительные количества циклогексенона, циклогексенола и окиси циклогексена. Высокая селективность действия Ni(II)-сополимеров, вероятно, связана с тем, что в условиях исследуемой реакции подавляется процесс генерирования активных центров за счет распада гидроперекиси при участии соединения переходного металла по схеме реакций (6.6). Однако окончательный механизм таких процессов неясен и, видимо, требует дальнейших исследований.

6.5.2. Реакции пероксидазного разложения

Несомненно, что для крупномасштабных процессов рентабельными окислителями кроме кислорода воздуха являются разбавленные растворы H_2O_2 . Сравнительное изучение модельной реакции диспропорционирования пероксида водорода на гомогенных и гетерогенизированных комплексах — традиционный подход

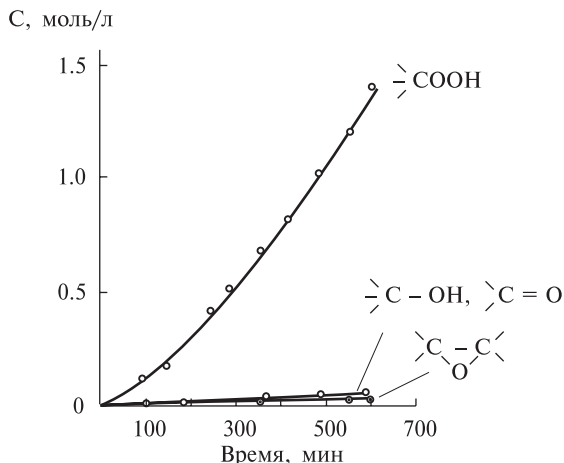


Рис. 6.22. Кинетика окисления циклогексена молекулярным O_2 в присутствии металлополимерного катализатора на основе сополимера акрилата Ni(II) (64 мол. %) и стирола. $C_{\text{Ni}} = 4$ ммоль/л, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, 60°C

к оценке их активности. Общее уравнение для начальной скорости диспропорционирования пероксида водорода включает скорости параллельных процессов некаталитического (на стенках, в жидкой фазе и на поверхности полимера (W_0) и каталитического распада (k — константа его скорости)) на ионах металлов:

$$W = W_0 + k[M^{n+}] \cdot [H_2O_2]. \quad (6.8)$$

Доля вклада каждого из этих процессов в суммарную скорость реакции распада пероксида водорода в присутствии макромолекулярного металлокомплекса полиакрилата Co(II) [159] представлена ниже:

	$W \cdot 10^3$, моль/(л·мин)
В гомогенной среде и на стенке сосуда	0.79
На поверхности полимера	0.41
На полиакрилате Co(II)	3.17

Каталитическая активность полиакрилатов металлов изменялась в ряду: Co(II) (3.45) > Cu(II) (1.57) > Mn(II) (1.23) > Fe(III) (1.01) > Cr(III) (0.93) > Ni(II) (0.75) (в скобках указаны значения

константы скорости реакции, $k \cdot 10^2$, 1/мин). Сопоставительный анализ каталитических свойств полимерных металлокомплексов с их низкомолекулярными аналогами показал, что полиакрилаты металлов обладают стабильностью действия без потери активности в повторных опытах (рис. 6.23), могут быть легко выделены из реакционной среды и использованы вновь.

Каталитическая активность сополимеров как малеината, так и гидромалеината кобальта в реакции разложения пероксида водорода возрастает с увеличением доли МСМ в сополимере (табл. 6.12), константы скорости распада пероксида водорода для сополимера малеината кобальта выше по сравнению с сополимером гидромалеинатной соли.

Более высокую каталитическую активность сополимеров малеината кобальта по сравнению с гидромалеинатом Co(II) подтверждают и значения энергии активации, которые равны: $E_a = 25$ кДж/моль для сополимеров стирола и малеината кобальта (молярная доля МСМ в полимере 0.44) и $E_a = 61$ кДж/моль для сополимера гидромалеината кобальта (молярная доля МСМ в полимере 0.38).

Такое различие в свойствах исследуемых комплексов, вероятно, связано со значительно отличающимся лигандным окружением атома металла. Координационный полиэдр кобальта в молекуле малеината Co(II) — несколько искаженный октаэдр, где остаток кислоты с помощью двух атомов кислорода обеих карбоксильных групп связан с ионом металла, образуя хелатный семичленный цикл.

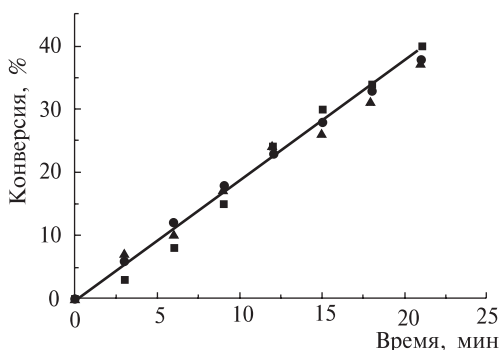


Рис. 6.23. Разложение H_2O_2 в присутствии полиакрилата Co(II) (• — 1-й, ■ — 2-й, ▲ — 3-й циклы) при 40°C , $V = 20$ мл, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.115\text{M}$, $m_{\text{кат}} = 0.002$ г

6.5.3. Другие каталитические реакции

Полимеризация виниловых мономеров эффективно проходит под действием инициатора — сополимера стирола с акрилатом Na или MMA с метакрилатом Na в водных растворах при 85 °С в отсутствии обычных инициаторов [161]. Предложено [162] использовать метакрилат Zr общей формулы $Zr_4[OCOC(CH_3)=CH_2]_{10}O_2X_2 \cdot nH_2O$ ($X = OH^-, CH_2=C(CH_3)COO^-$ и др.; $n = 2; 4$) в качестве катализатора блочной радикальной полимеризации виниловых мономеров. Ацилоксипроизводные титана — ди- и трибутоксититанбутилмалеинаты $Ti_nO_{n-1}(OCOCH=CHOCOC_4H_9)_m(OC_4H_9)_{2n+2-m}$ ($n = 3, 5, 8; m = 1.5, 2.5, 3.0, 4.0, 6.0$) являются не только отвердителями эпоксидных смол, но также и заметно улучшают физико-механические характеристики образующихся полимеров [163, 164].

Таблица 6.12. Разложение H_2O_2 в присутствии сополимеров малеинатов Co(II) (M_1) и стирола ($V = 20$ мл, $m_{кат} = 0.002$ г, 25 °С)

	Гидромалеинат Co(II) — стирол			Малеинат Co(II) — стирол		
M_1 , мольная доля	0.20	0.38	0.59	0.33	0.44	0.52
$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	1.98	2.90	10.38	2.75	8.64	11.61
E_a , кДж/мол		61.0			25.0	

Na-соли фумаровой, малеиновой и итаконовой кислот исследованы как альтернативные экологичные катализаторы реакции этерификации 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты и целлюлозы вместо традиционно используемого гипофосфита натрия при производстве тканей [165].

Более высокую каталитическую активность в реакции гидроксилирования циклогексена обнаруживает сополимер стирола и порфиринакрилата Fe(III) — модели цитохрома P450 по сравнению с незакрепленным порфирином Fe(III) (схема 6.2) [166].

Полагают, что гидрофобное окружение металлопорфирина, создаваемое полимерной цепью, предотвращает формирование неактивного μ -оксо-димера.

Таким образом, варьируя природу металла, лигандное окружение в его координационной сфере, характер распределения мономерных звеньев в металлосополимерной цепи можно целенаправленно получать металлокомплексные катализаторы

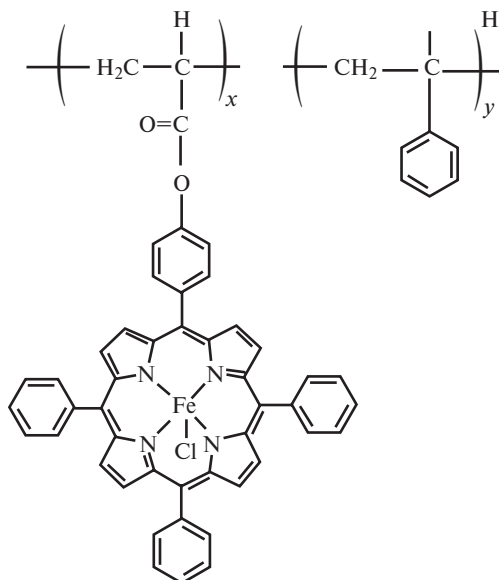


Схема 6.2

различных процессов. Полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров — эффективный подход для получения гетерогенизированных катализаторов, в которых металл находится в заранее определенном валентном и координационном состоянии, активность которых можно контролировать, изменяя геометрическую и конфигурационную структуру, распределение металлокомплексов в цепи.

Наметилась тенденция использования биметаллических катализаторов, содержащих различающихся по каталитическим функциям атомы металлов. Вероятно, число подобных процессов будет увеличиваться, тем более, что синтетические возможности позволяют конструировать системы с контролируемыми расстояниями между такими центрами.

Литература

1. Боцман А.В., Федорова Л.Н., Васильченко А.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — С. 576.
2. Боцман А.В., Марченко Л.В. // Укр. хим. ж. — 1986. — Т. 52. — С. 952.
3. Rufino E.S., Monteiro E.E. C. // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 4213.
4. Gronowski A., Wojtczak Z. // J. Thermal Anal. — 1983 — V. 26. — P. 233.
5. Lin Q., Yang B., Li J., Meng X., Shen J. // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 8305.

6. Gao Y., Kogler F.R., Schubert U. // J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. — 2005. — V. 43. — P. 6586.
7. Trimmel G., Fratzl P., Schubert U. // Chem. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 602.
8. Willemijn S., Donnadieu B., Lecren L., Henner B., Clerac R., Guerin C., Pokrovskii A.V., Larionova J. // New J. Chem. — 2004. — V. 28. — P. 919.
9. Gronowski A. // Acta Polymerica. — 1990. — V. 41. — P. 156.
10. Suchocka-Galas K. // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — V. 89. — P. 55.
11. Kwei T.K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. — 1984. — V. 22. — P. 307.
12. Chaturvedi B., Srivastava A.K. // Indian J. Technol. — 1993. — V. 31. — P. 851.
13. van der Mee M.A. J., l'Abée R.M. A., Portale G., Goossens J.G. P., Van Duin M. // Macromolecules. — 2008. — V. 41. — P. 5493.
14. Xie H. — Q., Yu W. — G., Xie D., Tian D. — T. // J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem. — 2007. — V. 44. — P. 849.
15. Wouters M.E. L., Litvinov V.M., Binsbergen F.L., Goossens J.G. P., Van Duin M., Dikland H.G. // Macromolecules. — 2003. — V. 36. — P. 1147.
16. Willis J.M., Favis B.D. // Polym. Eng. Sci. — 1988. — V. 28. — P. 1416.
17. Sinthavathavorn W., Nithitanakul M., Grady B.P., Magaraphan R. // Polym. Bull. — 2008. — V. 61. — P. 331.
18. Sinthavathavorn W., Nithitanakul M., Grady B.P., Magaraphan R. // Polym. Bull. — 2009. — V. 63. — P. 23.
19. Sinthavathavorn W., Nithitanakul M., Magaraphan R., Grady B.P. // J. Appl. Polym. Sci. — 2007. — V. 107. — P. 3090.
20. Valenza A., Spadaro G., Acierio D. // Colloid Polym. Sci. — 2000. — V. 278. — P. 986.
21. Caldas V., Brown G.R., Willis J.M. // Macromolecules. — 1990. — V. 23. — P. 338.
22. Cho K., Jeon H.K., Moon T.J. // J. Mater. Sci. — 1993. — V. 28. — P. 6650.
23. Horrión J., Agarwal P.K. // Polym. Commun. — 1989. — V. 30. — P. 264.
24. Fairley G., Prud'homme R.E. // Polym. Eng. Sci. — 1987. — V. 27. — P. 1495.
25. Yuan X., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2000. — V. 77. — P. 2740.
26. Du A., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2004. — V. 93. — P. 2379.
27. Du A., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys. — 2004. — V. 42. — P. 1715.
28. Szalinska H., Pietrzak M., Janowska G. // Radiat. Phys. Chem. — 1986. — V. 27. — P. 101.
29. Nagata N., Sato T., Fujii T., Saito Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 1994. — V. 53. — P. 103.
30. Costin R., Nagel W., Ekwall R. // Rubber Chem. Technol. — 1991. — V. 64. — P. 152.
31. Dontsov A., Rossi E.F., Martelli A.F. // Eur. Polym. J. — 1971. — V. 8. — P. 351.
32. Yuan X., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // Polym. Polym. Comp. — 1999. — V. 7. — P. 431.
33. Peng Z., Liang X., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 84. — P. 1339.
34. Yuang X., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 84. — P. 1403.
35. Klingerden R.C., Oyama M., Saito Y. // Rubber World. — 1990. — V. 202. — P. 26.
36. Du A., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — V. 89. — P. 2192.

37. Ikeda T., Yamada B. // J. Appl. Polym. Sci. — 1999. — V. 74. — P. 1499.
38. Ikeda T., Sakurai S., Nakano K., Yamada B., Okamoto T. // J. Soc. Rubber Ind. Jpn. — 1996. — V. 69. — P. 423.
39. Ikeda T., Sakurai S., Nakano K., Yamada B. // J. Appl. Polym. Sci. — 1996. — V. 59. — P. 781.
40. Sayyah S.M., Bahgat A.A., Sabby A.I., Said F.I. A., El-Hamouly S.H. // Acta Polymerica. — 1988. — V. 39. — P. 399.
41. Higgy E.S. M., Sayyah S.M., Rashed I.H., El-Mamoun E., Hussein A.M. // Acta Polymerica. — 1984. — V. 37. — P. 606.
42. Sayyah S.M., Khaled M.A., Sabry A.I., Sabbah I.A. // Acta Polymerica. — 1989. — V. 40. — P. 293.
43. Пат. США 4429094. — 1981.
44. Яп. заявка 60-181107. — 1984.
45. Яп. заявка 58-185641. — 1982.
46. Яп. заявка 54-956956. — 1978.
47. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28. — С. 67.
48. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Высокомол. соедин. А. — 1999. — Т. 41. — С. 1642.
49. Петухова М.В., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Радаев Е.Ф. // Высокомол. соедин. Б. — 2002. — Т.44. — С. 1267.
50. Петроченкова Н.В., Петухова М.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Коорд. химия. — 2001. — Т. 27. — С. 717.
51. Ling Q.D., Cai Q.J., Kang E.T., Neoh K.G., Zhu F.R., Huang W. // J. Mater. Chem. — 2004. — V.14. — С. 2741.
52. Ling Q., Yang M., Wu Z., Zhang X., Wang L., Zhang W. // Polymer. — 2001. — V. 42. — С. 4605.
53. Du C., Ma L., Xu Y., Zhao Y.Y., Jiang C. // Eur. Polym. J. — 1998. — V.34. — P. 23.
54. Du C., Xu Y., Ma L., Li W.L. // J. Alloys Comp. — 1998. — V. 265. — P. 81.
55. Xu W. — Y., Wang Y. — S., Zheng D. — G., Xia S. — L. // J. Macromol. Sci. — Chem. A. — 1988. — V.25. — P. 1397.
56. Смирнов В.А., Сухадольский Г.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Журн. физ. химии. — 1998. — Т. 72. — С. 710.
57. Nagato I., Li R., Banks E., Okamoto Y. // Macromolecules. — 1983. — V.16. — P. 903.
58. Okamoto Y., Kido J., Brittain H.G., Paoletti S. // J. Macromol. Sci. — Chem. A. — 1988. — V.25. — 1385.
59. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Журн. физ. химии. — 2001. — Т. 75. — С. 1808.
60. Li W.L., Mishima T., Adachi G.Y., Shiokawa J. // Inorg. Chim. Acta. — 1986. — V.121. — P. 93.
61. Matthews K.D., Bailey-Folkes S.A., Kahwa I.A. // J. Phys. Chem. — 1992. — V.96. — P. 7021.
62. Bunzli J. — C. G., Froidevaux P., Harrowfield J.M. // Inorg. Chem. — 1993. — V.32. — P. 3306.
63. Robinson M.R., O'Regan M.B., Bazan G.C. // Chem. Commun. — 2000. — P. 1645.
64. Sun M., Xin H., Wang K.Z., Zhang Y.A., Jin L.P., Huang C.H. // Chem. Commun. — 2003. — P. 702.
65. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1996. — С. 2007; — 1993. — С. 1559.
66. Корягина Е.Л., Архиреев В.П., Волкова Т.А. // Пластмассы. — 2003. — С. 41.

67. Гонюх Е.А., Кузнецов Е.В., Прокопьев В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1984. — Т.27. — С.367.
68. Серова В.Н., Шмакова О.П., Чирков В.В., Морозов В.И., Архиреев В.П. // Высокомол. соедин. А. — 1999. — Т.41. — С. 970.
69. Яп. заявка 59-217705. — 1983.
70. Пат. США 4473073. — 1983.
71. Ogawa I., Yamano H., Miyogawa K. // J. Appl. Polym. Sci. — 1993. — V.47. — P. 217.
72. Nunes T.G., Guillot G., Bordado J.M. // Polymer. — 2000. — V. 41. — P. 4643.
73. Lee W.-F., Yen P.-L. // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V.64. — P. 2371.
74. Lee W.-F., Yen P.-L. // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V.66. — P. 499.
75. Mohan Y.M., Murthy P.S. K., Sreedhar B., Raju K.M. // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 102. — P. 1.
76. Ельяшевич Г.Л., Бельникевич Н.Г., Веснеболоцкая С.А. // Высокомол. соедин. А. — 2009. — Т. 51. — С. 809.
77. Ren W., Peng Z., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. — 2004. — V. 92. — P. 1804.
78. Weiging R., Xianogong W., Yanqing L., Yuli H., Aijie N. // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 101. — P. 1181.
79. Lee W.-F., Hsu C.-H. // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — V.69. — P. 229.
80. Lee W.F., Wu R.-J. // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V.64. — P. 1702.
81. Lee W.-F., Wu R.-J. // J. Appl. Polym. Sci. — 1996. — V.62. — P. 1099.
82. Slusarczyk C., Włochowicz A., Gronowski A., Wojtczak Z. // Polymer. — 1988. — V. 29. — P. 1581.
83. Яп. заявка 59-18712.
84. Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Rivera C. // Eur. Polym. J. — 2007. — V. 43. — P. 1.
85. Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Poblete F.J. // Polym. Int. — 2006. — V. 55. — P. 843.
86. Zheng Y., Wang A. // J. Appl. Polym. Sci. — 2008. — V. 108. — P. 211.
87. Pourjavadi A., Ghasemzaden H., Soleymann R. // J. Appl. Polym. Sci. — 2007. — V. 105. — P. 2631.
88. Tao W., Xiaoqing W., Yi Y., Wenqiong H. // Polym. Int. — 2006. — V. 55. — P. 1413.
89. Song L., Zhu M., Chen Y., Haraguchi K. // Macromol. Chem. Phys. — 2008. — V. 209. — P. 1564.
90. Bell C.L., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. — 1995. — V.122. — P. 125.
91. Bai G., Suzuki A. // Eur. Phys. J. E — Soft Matter. — 2004. — V.14. — P.107.
92. Hirashima Y., Tamanishi H., Sato H., Saito K., Naito A., Suzuki A. // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. — 2004. — V.42. — P. 1090.
93. Hirashima Y., Suzuki A. // J. Phys. Soc. Jpn. — 2004. — V.73. — P. 404.
94. Hirokawa Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. — 1984. — V.81. — P. 6379.
95. Liu Y., Velada J.L., Huglin M.B. // Polymer. — 1999. — V.40. — P. 4299.
96. Harada T., Hirashima Y., Suzuki A., Goto M., Mafune E., Tokita M. // Polym. Prepr. Jpn. — 2002. — V.51. — P. 3316.
97. Sato H., Hirashima Y., Goto M., Tokita M. // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. — 2005. — V.43. — P. 753.
98. Kubo M., Matsuura T., Morimoto H., Uno T., Iton T. // J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem. — 2005. — V.43. — P. 5032.
99. Velada J.L., Liu Y., Huglin M.B. // Macromol. Chem. Phys. — 1998. — V.199. — P. 1127.

100. *Yarimkaya S., Basan H.* // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2007. — V. 44. — P. 699.
101. *Yarimkaya S., Basan H.* // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2007. — V. 44. — P. 939.
102. *Ende M.T. A., Peppas N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1996. — V. 59. — P. 673.
103. *Lee W.-F., Wu R.-J.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2001. — V. 81. — P. 1360.
104. *Lee W.-F., Shieh C.-H.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1999. — V. 73. — P. 1955.
105. *Sreenivasan K.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 83. — P. 2184.
106. *Yang J.-S., Hsiue G.-H.* // J. Memb. Sci. — 1997. — V. 126. — P. 139.
107. *Tsuchida E., Nishide H., Ohyanagi M., Kawakami H.* // Macromolecules. — 1987. — V. 20. — P.1907.
108. *Hsiue G.-H., Yang J.-M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. — 1993. — V. 31. — P. 1457.
109. *Nishide N., Kawakami H., Sasame Y., Ishiwata K., Tsuchida E.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. — 1992. — V. 30. — P. 77.
110. *Inui K., Noguchi T., Miyata T., Uragami T.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1999. — V. 71. — P. 233.
111. *Dupont A., Vidonne A., Fievet P., Foissy A.* // Water research. — 2006. — V. 40. — P. 1303.
112. *Molinari B., Argurio P., Poerio T.* // Desalination. — 2004. — V. 162. — P. 217.
113. *Rivas B.L., Pooley S.A., Luna M., Geckeler K.E.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2001. — V. 82. — P. 22.
114. *Nastasovi A., Jovanovic S., Dordevic D., Onjia A., Jakovljevi D., Novakovic T.* // React. Funct. Polym. — 2004. — V.58. — P. 139.
115. *Ali A.E., Shawki H.A., Rehim H.A. A., Hegazy E.A.* // Eur. Polym. J. — 2003. — V. 39. — P. 2337.
116. *Essawy H.A., Ibrahim H.S.* // React. Funct. Polym. — 2004. — V. 61. — P. 421.
117. *Rivas B.L., Villegas S., Ruf B.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 99. — P. 3266.
118. *Marambio O.G., Pizarro G.D., Jeria-Orell M., Huerta M., Olea-Azar C., Habicher W.D.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. — 2005. — V. 43. — P. 4933.
119. *Coşkun R., Soykan C., Sacak M.* // React. Funct. Polym. — 2006. — V. 66. — P. 599.
120. *Coşkun R., Soykan C., Delibaş A.* // Eur. Polym. J. — 2006. — V. 42. — P. 625.
121. *Cavus S., Gurdag G.* // Polym. Adv. Technol. — 2008. — DOI: 10.1002/pat.1113.
122. *Guclu G., Gurdag G., Ozgumus S.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — V. 90. — P. 2034.
123. *Cavus S., Gurdag G., Yasar M., Gurkaynak M.A.* // Polym. Prepr. — 2003. — V. 44. — P. 714.
124. *Cavus S., Gurdag G., Yasar M., Guclu K., Gurkaynak M.A.* // Polym. Bull. — 2006. — V. 57. — P. 445.
125. *Bajpai S.P., Johnson S.* // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2007. — V. 44. — P. 285.
126. *Bajpai S.P., Johnson S.* // Separation Sci. Technol. — 2007. — V. 42. — P. 1049.
127. *Urena-Munez F., Diaz-Jimenez P., Barrera-Diaz C., Romero-Romo M., Palomar-Pardave M.* // Radiation Phys. Chem. — 2003. — V. 68. — P. 819.
128. *Su Z., Lu X., Chang X.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1999. — V.71. — P. 819.
129. *Wulff G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1995. — V. 34. — P. 1812.
130. *Steinke J., Sherrinton D.C., Dunkin I.R.* // Adv. Polym. Sci. — 1995. — V. 123. — P. 81.
131. *Efendiev A.A., Kabanov V.A.* // Pure Appl. Chem. — 1982. — V. 54. — P. 2077.

132. Alvarez-Lorenzo C., Guney O., Oya T., Sakai Y., Kobayashi M., Enoki T., Takeoka Y., Ishibashi T., Kuroda K., Tanaka K., Wang G., Grosberg Yu A., Masamune S., Tanaka T. // J. Phys. Chem. — 2001. — V. 114. — P. 2812.
133. Sreenivasan K. // J. Appl. Polym. Sci. — 2001. — V.14. — P. 2795.
134. Kuchen W., Schram J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1988. — V. 27. — P. 1695.
135. Помогайло А.Д., Архипов Н.П., Мешалкин Т.С., Джардималиева Г.И., Бочкин А.М., Бравая Н.М., Бакунов Н.А. // Докл. АН. — 1994. — Т. 335. — С. 749.
136. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — С. 352.
137. Dam A.H., Kim D. // J. Appl. Polym. Sci. — 2008. — V. 108. — P.14.
138. Saunders G.D., Foxon S.P., Walton P.H., Joyce M.J., Port S.N. // Chem. Commun. — 2000. — P. 273.
139. Solpan D., Guven O. // J. Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2005. — V. 42. — P. 485.
140. Saraydin D., Solpan D., Isikver Y., Guven O. // J. Macrom. Sci. Part A. Pure Appl. Chem. — 2002. — V. 39. — P. 969.
141. Karadag E., Saraydin D., Guven O. // Sep. Sci. Technol. — 1995. — V. 30. — P. 3747.
142. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. — М.: Наука, 1991.
143. Wohrle D., Pomogailo A.D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules. — Wiley-VCH. — 2003. — 667 p.
144. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45. — С. 67.
145. Помогайло А.Д. // Высокомогл. соедин. А. — 2008. — Т.50. — С. 2090.
146. Wohrle D., Pomogailo A. In: Advanced Functional Molecules and Polymers. Ed. Nalva H.S. Gordon & Breach Sci. Publ., N. Y. — 2001. — V.1. — P. 87.
147. Supported Catalysts and their Applications. / Eds. Sherrington D.C., Kubett A.P. — Royal Soc. Chem. Cambridge. — 2001.
148. Mastrorilli P., Nobile C.F. // Coord. Chem. Rev. — 2004. — V. 248. — P. 377.
149. Wang Z., Chen G., Ding K. // Chem. Rev. — 2009. — V. 109. — P. 322.
150. Mori W., Takamizawa S., Kato C.N., Ohmura T., Sato T. // Microporous Mesoporous Mater. — 2004. — V. 73. — P. 31.
151. Naito S., Tanibe T., Saito E., Miyao T., Mori W. // Chem. Lett. — 2001. — P. 1178.
152. Sato T., Mori W., Kato C.N., Ohmura T., Yokoyama K., Takamizawa S., Naito S. // Chem. Lett. — 2003. — V. 32. — P. 854.
153. Sato T., Mori W., Kato C.N., Yanaoka E., Kuribayashi T., Ohtera R., Shiraishi Y. // J. Catal. — 2005. — V. 232. — P. 186.
154. Mori W., Sato T., Ohmura T., Kato C.N., Takei T. // J. Solid State Chem. — 2005. — V. 178. — P. 2555.
155. Chen S. — H. // Chin. J. Chem. — 1999. — V. 17. — P. 309.
156. Никитин А.В., Помогайло А.Д., Рубайло В.Л. // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1987. — С. 36.
157. Никитин А.В., Помогайло А.Д., Маслов С.А., Рубайло В.Л. // Нефтехимия. — 1987. — Т.27. — С. 234.
158. Холуйская С.Н., Помогайло А.Д., Бравая Н.М., Помогайло С.И., Максаков В.А. // Кинетика и катализ. — 2003. — Т.44. — С. 831.

159. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — С. 893.
160. Джардималиева Г.И. (Со)полимеризация и термические превращения метал-
лосодержащих мономеров как путь создания металлополимеров и нанокон-
позитов. Дисс. ... докт. хим. наук. — Черногловка. — 2009. — 397 с.
161. Ouchi T., Uneba M., Tadano K., Imoto M. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. —
1982. — V. 20. — P. 2089.
162. Заявка ФРГ 31378406. — 1981.
163. Дульцева Л.Д., Суворов А.Л., Останина Н.Ю., Шатрова Ю.В., Суворова А.И. //
Пласт. массы. — 2002. — С. 17.
164. Бурдина А.Б., Суворов А.Л., Бурдина Л.Л., Дульцева Л.Д., Хонина Т.Г., Сенни-
ков В.В. // Пласт. массы. — 2001. — С. 34.
165. Choi H.M., Welch C.M. // Textile Chem. Color. — 1994. — V. 26. — P. 23.
166. Yu H., Chen X., Li X., Huang J., Ji L. // Front. Chem. Eng. China. — 2007. — V.1. —
P. 65.

Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов как прекурсоры нанокомпозитных материалов

Интерес к металлополимерным нанокомпозитам обусловлен уникальным сочетанием свойств наночастиц металлов, их оксидов и халькогенидов и механических, пленкообразующих и других характеристик полимеров с возможностями их использования в качестве магнитных материалов для записи и хранения информации, катализаторов, сенсоров в медицине и биологии [1]. Гомо- и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их соли широко используются для стабилизации металлосодержащих дисперсий. Например, различными методами получены нанокомпозиты PbS-сополимер стирола и метакриловой кислоты [2], PbS-сополимер этилена и метакриловой кислоты [3], CuS-поливиниловый спирт — полиакриловая кислота [4], Cu^{2+} -полиакриловая кислота—CdS [5], Co—ПАК-блок-ПС [6]. Гетерометаллические нанокристаллы ZnS—CdS с люминесцентными свойствами получены при обработке общим реагентом H_2S тройного сополимера стирол—диакрилат Zn-диакрилат Cd ($M_n = 4.7 \cdot 10^4$, атомное отношение Zn: Cd = 3.3:1) [7]. Такие примеры весьма многочисленны. С одной стороны, карбоксилатные соединения как мономерного, так и полимерного строения, могут выступать в качестве молекулярных предшественников нанокомпозитных материалов, с другой стороны, карбоксильные группы макролигадов являются эффективными стабилизаторами наноразмерных частиц, зачастую эти функции проявляются вместе в одной системе. Амфифильный характер карбоксилсодержащих полимеров и сополимеров позволяет не только инкапсулировать наночастицы металлов или совмещать их с полимерными и неорганическими матрицами или биологическими объектами, но и придавать наночастицам такие свойства, как растворимость в различных средах, способность к самоорганизации и т.д.

7.1. ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ МАКРОЛИГАНДОВ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Агрегативная устойчивость частиц в полимерной матрице определяется процессами стерической стабилизации, флокуляции, фазового разделения, электростатическими взаимодействиями и т.д. АСМ-исследованиями [8] показано, что ван-дер-ваальсовы силы притяжения действуют между двумя непокрытыми полимером поверхностями наночастиц иттрий-стабилизированного цирконила (YSZ) на расстоянии до 200 нм, вызывая их агрегацию. В то же время наличие адсорбированного слоя полиакрилата или полиметакрилата аммония на поверхности наночастиц YSZ приводит к возникновению между ними сил отталкивания на расстоянии поверхностей 35 нм, причем полиметакрилат аммония обеспечивает более сильное отталкивание (4 нН на расстоянии 25 нм), чем полиакрилат аммония, что, видимо, вызвано дополнительным стерическим барьером из-за CH_3 -группы. Конформационные эффекты полимерной цепи особенно чувствительны к условиям реакции, например pH среды. Так, радиационно-химическое восстановление ионов Ag^+ в водных слабощелочных растворах сопровождается окрашиванием их в ярко-синий цвет в присутствии ПАК [9–11]. В щелочном растворе молекулы ПАК за счет отталкивания COO -групп разворачиваются в цепи и ионы Ag^+ получают возможность взаимодействовать с COO -группами, в результате чего образующееся «синее серебро» обладает высокой устойчивостью даже на воздухе и может быть выделено в чистом виде при упаривании воды. Размеры наночастиц Co в ходе высокотемпературного восстановления Co(II) в присутствии полимерного сурфактанта ПАК-блок-ПС, контролировали изменением $[\text{Co}^{2+}]/[\text{COOH}]$ или длиной ПС-блочного звена, содержанием со-сурфактанта и продолжительностью реакции [6]. Концентрация ПАК оказывала существенное влияние на морфологию наночастиц Ag : при содержании 0.1 мас. % полимера формировались дендримерные частицы Ag с диаметром 400–500 нм [12]. Увеличение концентрации ПАК до 0.5 мас.% приводило к образованию частиц Ag преимущественно сферической формы (размер частиц 160–200 нм). Сферические наночастицы Cu получали также и в пленках ПАК- Cu(II) восстановлением в атмосфере H_2 при температурах свыше 220 °C [13]. Интересно отметить, что нанокомпозитные пленки, полученные при температуре 220 °C, — были менее стабильны, частицы Cu подвергались окислению до Cu(II) в течение нескольких недель,

в то время как восстановление при температурах свыше 230°C сопровождалось появлением кетогрупп за счет конденсации карбоксильных групп и образованием сшивок между цепями ПАК, что обеспечивало более высокую стабильность формирующихся наночастиц Cu.

В целом, взаимодействия полимерных цепей с наночастицей весьма разнообразны, различаются по природе и интенсивности и часто проявляются одновременно. Полимерные цепи при хемосорбции могут образовывать ковалентные¹, ионные или координационные связи с атомами поверхностного слоя металла. Так, стабилизация наночастиц серебра в присутствии жидкокристаллических полимеров, содержащих цианобифенильные мезогенные группы и звенья акриловой кислоты, осуществляется за счет взаимодействия макромолекулы с поверхностью наночастицы с формированием различных типов связей (рис. 7.1) [19].

Интересно, что устойчивые дисперсии наночастиц могут быть получены и в мономерных кислотах или растворах их солей. Депротонированные карбоксилатные группы ($1547, 1437\text{ см}^{-1}$) выявлены

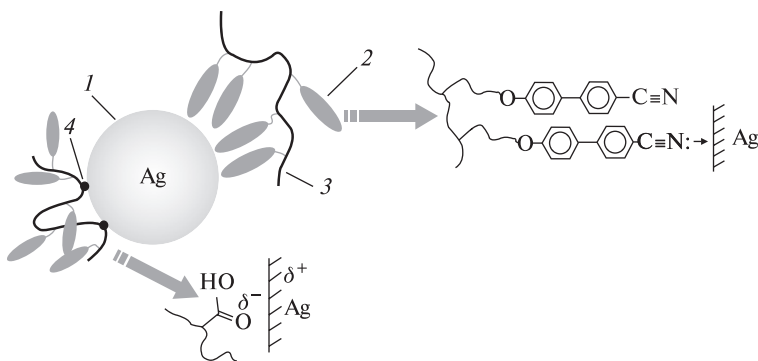
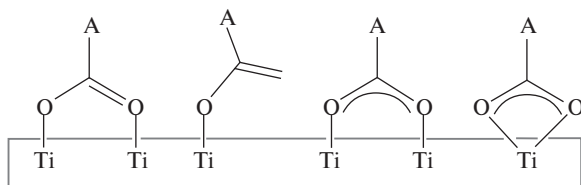


Рис. 7.1. Схема взаимодействия макромолекул жидкокристаллического полимера с поверхностью наночастиц серебра: 1 — наночастица серебра, 2 — мезогенная группа, 3 — полимерная цепь, 4 — карбоксильная группа

¹ В последнее время исследователи все чаще обращаются к этому типу связи при конструировании наноматериалов из молекулярных строительных блоков [14–17]. С этой целью наночастицы дополнительно функционализируются, в том числе и карбоксильными группами, для последующего ковалентного связывания их с другими компонентами. По такому принципу алкан-тиолат-защищенная наночастица золота, снабженная монокарбоксильной группой, была присоединена ковалентно к молекуле полилизина с формированием конъюгата полимер-наночастицы в виде колец, петель, циклов и т. д. [18].

в ИК-спектрах наночастиц ZnS: Mn, выделенных из их дисперсий в акриловой кислоте, стабильных до 8 месяцев [20].

Взаимодействие карбоксилатных лигандов с поверхностью наночастиц оксида титана (IV) изучено с использованием тест-молекулы полностью *транс*-ретиноловой кислоты [21]. Информация о различных формах поверхностных связей может быть получена из возбужденного триплетного состояния молекулы кислоты при фотоиндуцировании рекомбинации заряда адсорбированного поверхностного моно слоя [22]. Показано, что характер связи карбоксильных групп с наночастицами оксида титана(IV) зависит от их размеров. При уменьшении размеров наночастиц от 6 нм до менее 1.4 нм уменьшается физическая адсорбция, в то время как доля хемосорбции (монодентатная, мостиковая, хелатная координация) увеличивается.



Размерный эффект в этом случае связывают с тем, что поверхностные атомы частиц имеют различные координационные состояния, что может приводить к появлению координационно-ненасыщенных дефектных мест при переходе на наноуровень. Именно сильная координация коллоидных частиц α -Se в пленке полиакриловой кислоты не дает возможности направленного роста кристаллических нанопроволок селена, в то время как в некоординирующих (ПС, полидиметилсилоксан) или слабо координирующих (поли(ϵ -капролактам)) полимерных пленках удастся получить требуемые латерально-ориентированные нанопроволоки Se на поверхности подложки [23].

Примером специфического взаимодействия полимера с наночастицей может служить стабилизация частиц серебра, в том числе и интермедиатных кластеров Ag_n^{m+} [24, 25], полиакрилатом натрия с различной степенью полимеризации ($97000 < M_w < 650000$). Методами статического светорассеяния и УФ- и видимой спектроскопии показано, что формирование наночастиц Ag при УФ-облучении ионов Ag^+ (один ион Ag^+ на 100 групп COO^-) в присутствии ПАК-Na (0.06 г/л) происходит лишь тогда, когда M_w полимера превышает 149000 [26]. При этом важно отметить, что

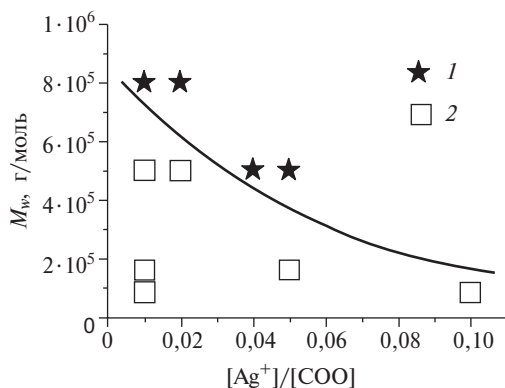
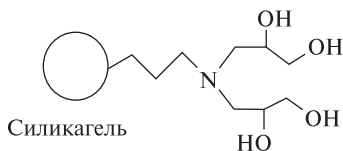


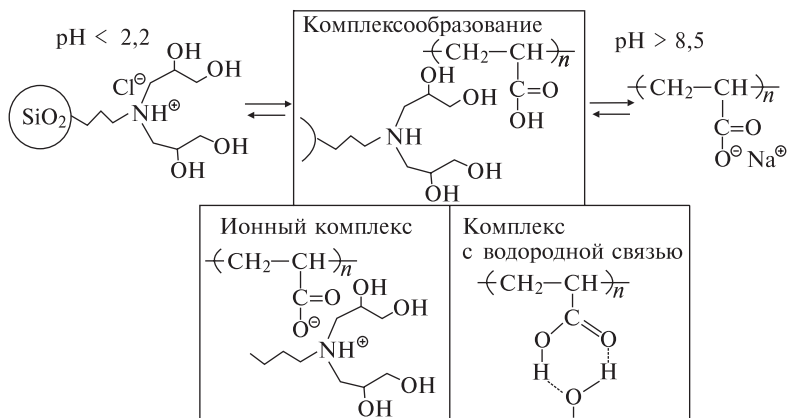
Рис. 7.2. Формирование наночастиц Ag (1) и их отсутствие (2) в зависимости от молекулярной массы ПАК-На (0,06 г/л)

концентрация Ag^+ , необходимая для образования наночастиц Ag в системе с ПАК-На ($M_w = 453000$), почти в 2 раза превышала ту, что была использована в случае образца ПАК-На с $M_w = 650000$. Это свидетельствует о том, что формирование наночастиц серебра происходит при некоторой критической концентрации ионов Ag, зависящей от молекулярной массы полиакрилата Na (рис. 7.2). Лишь при определенной молекулярной массе полимера и размера клубка достигается высокая локальная концентрация ионов Ag^+ , необходимая для зародышеобразования.

На способ взаимодействия карбоксилатных групп полимеров с наночастицей существенное влияние оказывает pH среды. В композите ПАК-модифицированные наночастицы силикагеля [27]



при pH 2.5-5.3 комплексобразование между компонентами осуществляется, в основном, за счет ионных взаимодействий, в сильно кислой среде (pH < 2.3) атомы азота протонируются HCl вместо карбоксильной группы ПАК, и ионный комплекс диссоциирует. При pH 5.8-8.0 ПАК частично ионизируется и превалирующими становятся водородные связи между карбоксильными и гидроксильными группами:



Напротив, в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 8.5$) появление заряженных цепей ПАК, когда каждая заряженная группа полиэлектролита находится в соседстве с противоионом, приводит к разрыву водородных связей. Характерно, что рН-индуцированные изменения природы специфических межмолекулярных взаимодействий сопровождаются переходом коллоидной системы от прозрачного состояния в сильнокислой среде до молочной дисперсии при $\text{pH} \sim 3.5$ и снова прозрачного раствора при больших значениях рН. Отметим, что среди многих внешних воздействий (температура, растворитель, свет, давление, ионная сила окружающей среды и т.д.), вызывающих чувствительный отклик так называемых умных полимерных гидрогелей, именно температура и рН среды наиболее привлекательны для биомедицинских целей. Температуро- и рН-чувствительный нанокомпозит был синтезирован *in situ* радикальной полимеризацией **N-изопропилакриламида (NIPA) в присутствии синтетического гекторита** $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ и линейной полиакриловой кислоты [28]. Полученные гидрогели имели структуру полувзаимопроникающей органо-неорганической сетки и демонстрировали способность многократно изменять свой объем в ответ на изменяющиеся условия (рис. 7.3).

Важно, что при оптимальном составе ПАК_{*m*}-(гекторит)_{*n*}-NIPA ($m/n = 2.5\text{--}3$) проявляет достаточно высокие механические свойства.

Новые возможности открываются при создании материалов на основе гидрофобномодифицированных полимерных кислот [29]. Октиламин- [30, 31] или додециламин- [32] модифицированная полиакриловая кислота широко используется для инкапсулиро-

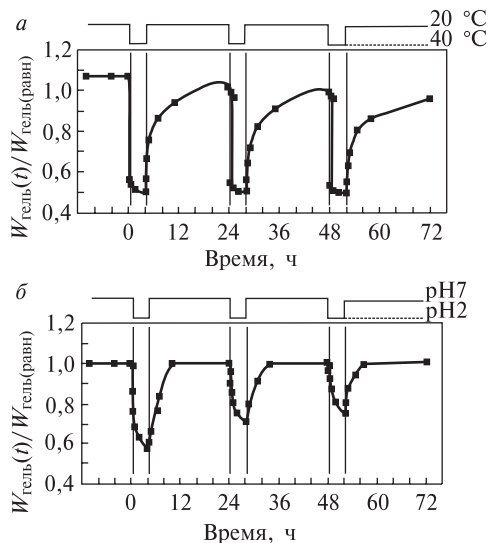


Рис. 7.3. Изменение объема ($w_{\text{гель}}(t)/w_{\text{гель}}(\text{равн})$) нанокompозитного полимерного геля на основе NIPA-гекторит-ПАК в циклических экспериментах при варьировании температуры между 20 и 40 °C (а) и pH среды между 7 и 2 (б). $w_{\text{гель}}(\text{равн})$ — вес равновесно-набухшего геля при 20 °C и pH = 7

вания нанокристаллических квантовых точек (NQds), придавая им высокую растворимость в воде. Такой же эффект оказывает диблочный сополимер поли (стирол)-блок-поли(акриловая) кислота в его аддуктах с углеродными нанотрубками; получаемые нанокompозиты обладают хорошей растворимостью в различных средах [33]. Во всех этих случаях амфифильный полимер окружает наночастицу, образуя вокруг нее мицеллярный слой. Используя эту методологию, образующийся NQds — полимерный комплекс можно вводить в неорганическую матрицу, например TiO_2 [32], или формировать слоистые наноструктуры на различных поверхностях. Один из таких способов, предложенный в работе [34], основан на способности наночастиц CdS, покрытых полиакрилат-анионом, самоорганизовываться в слоистые ансамбли с катионным поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) на поверхности твердых субстратов кремния или кварца (рис. 7.4).

Примечательно, что кулоновские отталкивания поверхностных зарядов, возникающие после полной компенсации положительных зарядов катионного полиэлектролита анионами ПАК-CdS, способствуют тому, что в каждом акте отложения



Рис. 7.4. Модель слоистого ансамбля наночастиц ПАК–CdS, внедренных в катионный полиэлектролит поли(диаллилдиметиламмоний хлорид)

ся, что интергелевые взаимодействия в таких реакциях имеют электростатическую природу.

Вопросы эффективной стабилизации и модификации наночастиц тесно взаимосвязаны с развитием методов их получения.

7.2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

Все известные способы получения наноконкомпозитов рассматриваемого типа сводятся к так называемому восходящему синтезу (снизу вверх), поскольку наночастицы в них создаются из отдельных атомов. Подавляющее большинство физико-химических методов «сборки» наночастиц представляют возможность контролировать размер и состав наночастиц, получать их с достаточно узким распределением по размеру, что, например, для альтернативных методов (сверху вниз) — измельчения и диспергирования — является сложной задачей.

7.2.1. Термические превращения металлокарбоксилатных прекурсоров¹

Одним из перспективных методов получения металлосодержащих наночастиц и их полимерных композитов являются термические превращения металлосодержащих мономеров, в ходе которых можно совместить формирование *in situ* высокодисперсных частиц металлов и стабилизирующей их полимерной матрицы [36–40]. Используя такой подход, получены металлосодержащие полимерные наноконкомпозиты на основе акрилатов Cu(II) [36], Co(II) [41, 42], Fe(III) [43], Ni(II) [44] их сокристаллизаторов [45], а также малеинатов Co(II) [46] и Fe(III) [47]. Микроструктура формирующихся композитов представлена металлосодержащими наночастицами

формируется лишь монослой наночастиц. Возможность синтеза интерполиэлектrolитных комплексов подобного типа, включающих частицы металла, продемонстрирована в целом ряде исследований (см., например, [35]). Подчеркивает-

¹ Этот раздел написан совместно с доктором химических наук А.С. Розенбергом.

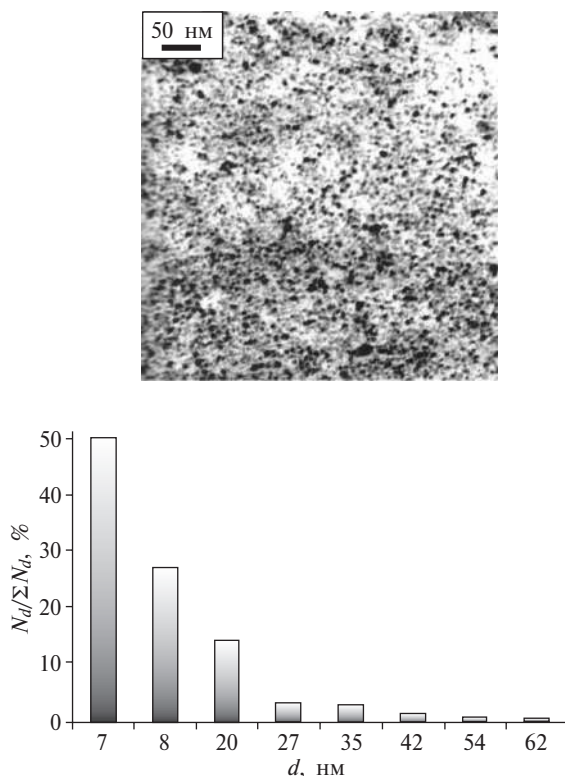


Рис. 7.5. Микроструктура (а) и диаграмма распределения наночастиц по размеру (б) продукта термолиза акрилата **Co(II)** при 370°C по данным электронной микроскопии

диаметром 5–30 нм и формой, близкой к сферической, гомогенно диспергированных в полимерной матрице со средним расстоянием 10–12 нм [48] (рис. 7.5). Однородность распределения металлосодержащих частиц в матрице и их узкое распределение по размерам, по-видимому, свидетельствует о большой степени гомогенности процессов декарбоксилирования и образования новой фазы. Важно отметить, что средний размер частиц, формирующихся в ходе термических превращений непредельных карбоксилатов металлов, ниже наблюдаемого для продуктов термопревращений предельных карбоксилатов металлов (рис. 7.6) [49].

Систематические исследования термолиза непредельных карбоксилатов металлов позволили выявить общность характера их

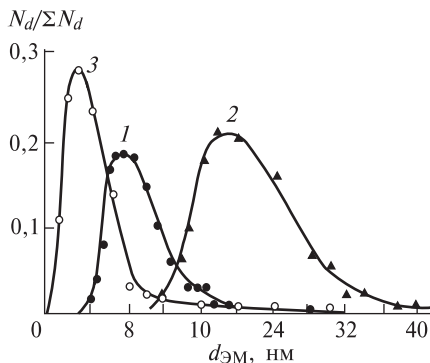


Рис. 7.6. Распределение по размерам металлосодержащих частиц. Продукты термического превращения карбоксилатов металлов: 1 — акрилат Fe(III); 2 — $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — малеинат Co(II)

превращений, состоящую в последовательности трех основных макростадий [36, 41, 43, 44, 50]:

- 1) дегидратации кристаллогидратов мономеров ($T_{\text{term}} < 423 \text{ K}$) с одновременной перестройкой лигандного окружения, сопровождающегося выделением части карбоксилатных лигандов;
- 2) твердофазной полимеризации перестроившегося дегидратированного мономера ($T_{\text{term}} \approx 453\text{--}493 \text{ K}$);
- 3) декарбоксилировании образовавшегося (со)полимера при высоких температурах ($T_{\text{term}} > 473 \text{ K}$); с последним процессом связано основное газовыделение и потеря массы образцом при термолизе.

О термической стабильности металлокарбоксилатов можно судить по относительной прочности межатомных связей М–О и С–О в их кристаллохимической структуре. Длины связей М–О и С–О в пределах координационного полиэдра могут существенно различаться, что свидетельствует об их энергетической неравноценности. В ходе дегидратации дентатность определенной части неопределенных лигандов может изменяться и, подобно безводным карбоксилатам предельных кислот [51], в кристаллической структуре они начинают одновременно выполнять и роль лиганда, и функцию отсутствующего сольвата. Увеличение дентатности лигандов приводит к искажению кислородного окружения металла с соответствующим изменением расстояний М–О и С–О в струк-

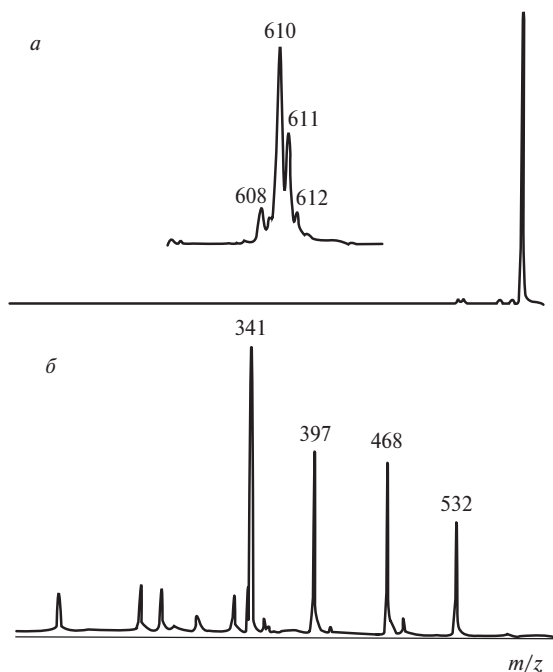


Рис. 7.7. Масс-спектры положительных ионов, экстрагированных из водно-спиртового раствора оксоакрилата Fe(III) при $U = 200$ В (а) и 400 В (б)

туре и, следовательно, к изменению их прочности. В частности, на энергетическую неравноценность связей $M-OOCCH=CH_2$ в оксоакрилате Fe(III) указывает [52] зависимость выхода осколочных $CH_2=CHCOO$ -ионов от напряжения ускоряющего поля в масс-спектрометрических исследованиях при фрагментации иона $[Fe_3O(CH_2=CHCOO)_6]^+$. В масс-спектре при $U = 400$ В (рис. 7.7) ионы с $m/z = 539, 468, 397$ соответствуют отрыву одной, двух и трех $CH_2=CHCOO$ -групп, а ион с $m/z = 341$ отвечает отрыву молекулы $Fe(CH_2=CHCOO)_3$ от молекулярного иона $[Fe_3O(CH_2=CHCOO)_6]^+$.

При изучении кислых малеинатов состава $M(C_4H_3O_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) установлена зависимость между структурными и термическими характеристиками этих соединений. С уменьшением ионного радиуса от катиона Mn(II) к катиону Ni(II) происходит уменьшение межатомного расстояния между

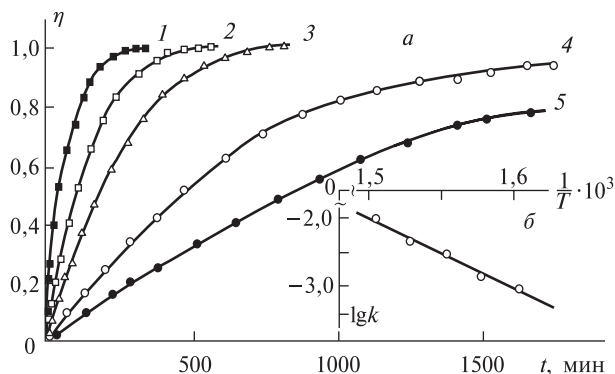


Рис. 7.8. Кинетика термического распада акрилата Co(II) : *a* — зависимость $\eta(t)$ при температурах 663 К (1), 653 К (2), 643 К (3), 633 К (4), 623 К (5); *б* — зависимость $\lg k$ от $1/T$

катионом металла и кислородом аниона и понижение температуры разложения в ряду бималеинатов Mn , Fe , Co , Ni — 400, 355, 350 и 300°C соответственно [53]. Методами термогравиметрии и ДТА выявлено, что термические превращения малеинатов и фумаратов металлов ($\text{M} = \text{Mn}$, Co , Ni) [54] и акрилатов хрома(III) [55] включают процессы дегидратации и окислительного разложения карбоксилатных лигандов. Промежуточными продуктами безводных комплексов $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{OOCCH}=\text{CHCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K) [56] в интервале температур 215–300°C являются малеинат Fe(II) , с последующим формированием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и малеинатов/оксалатов щелочных металлов, а при 430–550°C образуются тонкодисперсные частицы соответствующих ферритов.

В общем случае для акрилатов и малеинатов металлов [57] кинетика газовыделения по степени превращения $\eta(t)$ удовлетворительно аппроксимируется зависимостью (рис. 7.8)

$$\eta(\tau) = \eta_{lf} [1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{lf}) [1 - \exp(-k_2\tau)], \quad (7.1)$$

где $\tau = t - t_0$, t_0 — время прогрева образца, $\eta_{lf} = \eta(\tau)$ при $k_2\tau \rightarrow 0$, $k_1\tau \rightarrow \infty$, k_1 , k_2 — эффективные константы скорости.

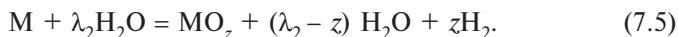
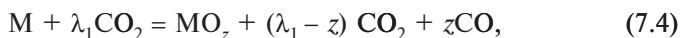
Анализ возможных путей химических превращений дегидратированных карбоксилатов металлов в предположении энергетической неравноценности связей $\text{M}-\text{O}$ и образования в первичном акте распада, соответственно, акрилового $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^\cdot$ и малеинового $\cdot\text{OOCCH}=\text{CHCOO}^\cdot$ радикалов показал, что эти радикалы

инициируют полимеризацию металломономера с последующим декарбоксилированием металлосодержащих групп. Составы формирующихся твердых продуктов в ходе термического превращения акрилатов и малеинатов металлов, детальные расчеты которых приведены в работах [36, 39, 46, 58], можно записать в виде долей C–H–O-фрагментов:

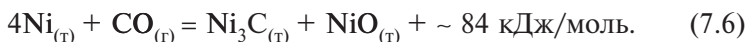
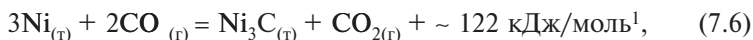
$$\text{MO}_z(\text{CH}_2\text{CHCOO})_{p-x}(\text{CHCHCOO})_{q-y}(\text{CH}_2\text{CH})_x(\text{CHCH})_n, \quad (\text{для акрилатов}), \quad (7.2)$$

$$\text{MO}_z(=\text{CHCOO})_{2p-x}(=\text{CCOO})_{2q-y}(=\text{CH-})_x(\equiv\text{C-})_n, \quad (\text{для малеинатов}), \quad (7.3)$$

где $x = y = z = 0$ ($z \neq 0$ в случае акрилата и малеината железа(III)), p и q — соответственно количество внутрицепных и концевых, обедненных водородом групп ($p + q = 1$). Наиболее вероятный путь формирования оксидов металлов — это реакции окисления:



Выделяющийся СО может расходоваться в реакциях карбидирования, как наблюдали при термолизе полиакрилата Ni(II) [44] — продукта радикальной полимеризации акрилата никеля(II):



Можно видеть (рис. 7.9), что поглощение СО сопровождается увеличением скорости накопления CO_2 . Увеличение T_{exp} приводит к возрастанию скорости реакций (9.6)–(9.7), следствием чего является наблюдаемое уменьшение максимума выхода СО, его смещение в сторону малых времен термолиза вплоть до его исчезновения.

Эволюционные превращения карбоксилатов металлов в ходе термолиза рассмотрены на примере оксокластеров акрилата [48] и малеината Fe(III) [47, 60]. Это удобные модельные объекты

¹ $\Delta H_f^\circ[\text{Ni}_3\text{C}_{(\text{т})}] \approx + 50,2 \text{ кДж/моль}$ — оценка на основании $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{т})}] = +25,1 \text{ кДж/моль}$ и сопоставления рядов теплот образования Ni(II) и Fe(II) [59].

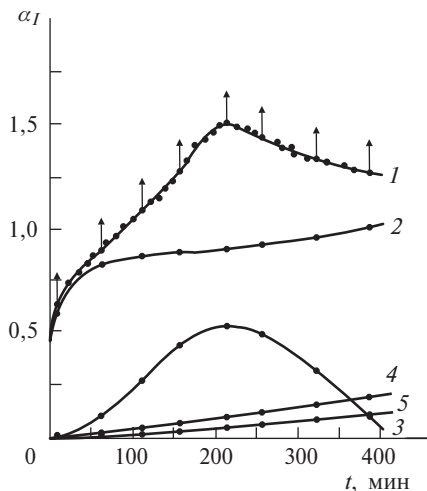


Рис. 7.9. Выход газообразных продуктов в ходе термолиза полиакрилата Ni(II) (573 К): 1 — $\alpha_{\Sigma,р}$, 2 — $\alpha_{\text{CO}_2,р}$, 3 — $\alpha_{\text{CO},р}$, 4 — $\alpha_{\text{CH}_4,р}$, 5 — $\alpha_{\text{H}_2,р}$. Стрелками указаны моменты отбора проб для масс-спектрометрического анализа

для изучения механизма формирования структуры ближнего порядка около атомов железа при термических превращениях как начальной стадии зародышеобразования наночастиц в металлополимерных системах. В частности, важными являются вопросы о возможности включения металлокластерной группы мономера в образующийся при термолизе полимер и характер их превращения в процессе декарбоксилирования. На какой из стадий термолиза происходит деструкция железосодержащего кластера как начальная стадия гетерогенного зародышеобразования наночастиц в металлополимерных системах, сопровождается ли этот процесс образованием связей металл–металл и т.п.? В полиядерном оксокомплексе малеината Fe(III) уже на ранних стадиях его термолиза происходит отщепление трех молекул кристаллизационной воды и трех молекул малеиновой кислоты, сопровождающееся перестройкой лигандного окружения атомов Fe (схема 7.1).

На возможность протекания такого элиминирования указывают также результаты масс-спектрометрического исследования малеината Fe(III) (FeMal). Пик в масс-спектре с максимальной величиной m/z 525 соответствует иону $\text{Fe}_3\text{O}[\text{OOCCH}=\text{CHCOO}]_3^+$. Для изучения эволюции структуры ближнего порядка около атомов

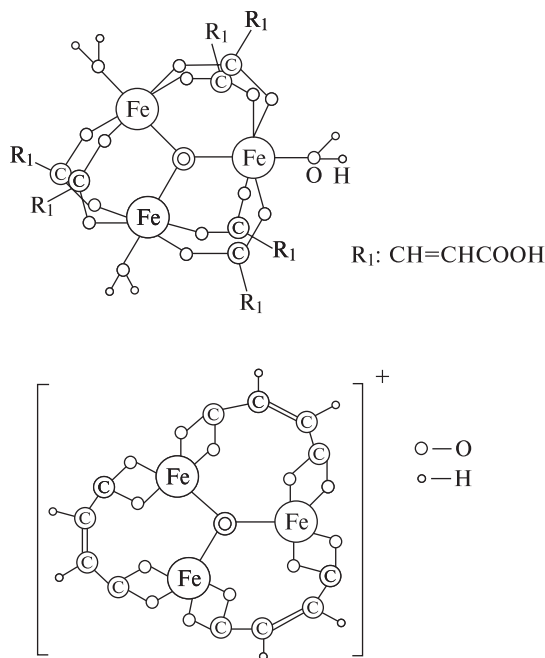


Схема 7.1

Fe в ходе изотермического разложения FeMal, были проведены EXAFS¹-исследования твердофазных интермедиатных продуктов термолита, выделенных при различных степенях конверсии (табл. 7.1, рис. 7.10).

¹ Метод основан на явлении дифракции фотоэлектронов на атомах окружения поглощающего рентгеновские лучи атома, которая проявляется в виде дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) выбранного атома. Выделяя осциллирующую часть EXAFS и применяя к ней преобразование Фурье, можно получить модуль фурье-трансформаты (МТФ), которая с точностью до фазовых поправок представляет собой функцию радиального распределения атомов окружения около поглощающего атома. Положение (r) максимумов МТФ, как правило, соответствует радиусам R координационных сфер (КС) ($R = r + \alpha$, где α — фазовая поправка), их амплитуды ϕ пропорциональны координационным числам (N). Коэффициент пропорциональности и величина α определяются на основе анализа данных EXAFS подходящих соединений-стандартов с известной структурой. Кроме того, величины R , N и σ^2 (тепловая дисперсия межатомного расстояния, фактор Дебая-Веллера) могут быть определены на основе подбора значений указанных величин, обеспечивающих хорошее согласие рассчитанных и экспериментально определенных функций осциллирующей части EXAFS (метод подгонки).

Таблица 7.1.
Структурные данные и параметры МТФ для ближайших КС атома Fe в оксомалейнате железа(III),
продуктах термоллиза и соединениях-стандартах [60].

Соединение (T_{exp} ; Δt , мас. %)	Номер КС, j	Параметры МТФ		Структурные данные				КС
		r_j , нм	φ_j от.ед.	R_j , нм	N_j	$\sigma_j^2 \cdot 10^{-4}$, нм ²	Q , %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe(acac) ₃	1	0.147	3.6	0.202 (0.200)	6.0 (6.0)	0.27		Fe–O
	–	0.216	0.6	–	–	–	2	п.м. Fe–C Fe–C
	2	0.25 4	0.6	(0.295)	(5.4)	–		
FeMal ($T_{\text{комн.}}$)	3	0.292	1.2	(0.333)	(4.2)	–		
	1	0.149	3.2	0.203	5.0	0.22		Fe–O
	2	–	–	0.194	1.0	0.33	1.7	Fe–O [*] Fe–Fe
FeMal, а (393 К; 6,2)	3	0.293	1.2	0.329	2.0	0.23		
	1	0.155	3.00	0.205	4.0	0.39		Fe–O
	2	–	–	0.186	1.0	0.15	0.3	Fe–O _μ Fe–Fe
FeMal, б (438 К; 21,7)	3	0.294	1.1	0.336	2.0	0.92		
	1	0.155	2.8	0.205	4.0	0.37		Fe–O
	2	–	–	0.182	1.0	0.35		Fe–O _μ Fe–Fe
FeMal, в (513 К; 34,5)	3	0.300	1.0	0.342	2.0	0.70	0.5	
	1	0.155	2.2	0.207	3.5	0.52	2	Fe–O/C Fe–O/C
	3	0.294	0.3	–		–		

Таблица 7.1. (Окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
FeMal, г (643 К; 46,8)	1 – 2	0.152 0.217 0.267	1.5 0.3 0.2	0.205 – 0.297	2.5 –	0.53 –	1.2	Fe–O/C п.м.
FeMal, д (643 К; 48,2)	1 2** 2	0.150 0.219 0.262	1.5 0.5 0.4	0.204 0.246 0.292	3.0 0.3	0.67 0.31	1.7 2.2	Fe–O Fe–Fe +п.м. Fe–Fe
FeMal, е (643 К; 54,2)	1 – 2	0.148 0.225 0.266	1.6 0.3 0.5	0.203 – 0.296	3.0 –	0.70 –	2.5	Fe–O п.м. Fe–Fe
FeMal, ж (643 К; 57,1)	1 – 2	0.147 0.213 0.264	1.9 0.3 1.1	0.199 – 0.294	4.0 –	0.74 –	0.9	Fe–O п.м. Fe–Fe
α -Fe ₂ O ₃	1 2	0.149 0.261	2.1 2.1	(0.196) (0.208) (0.287) (0.296)	3.0 3.0 1.0 3.0	– – – –		Fe–O Fe–O Fe–Fe Fe–Fe

* Указано расстояние от Fe до μ -O (мостикового кислорода). ** Пик состоит из КС Fe–Fe и побочного максимума (п.м.) первой КС. В скобках приведены данные, полученные из рентгеноструктурных исследований. Q — значения целевой функции, характеризующей точность подгонки

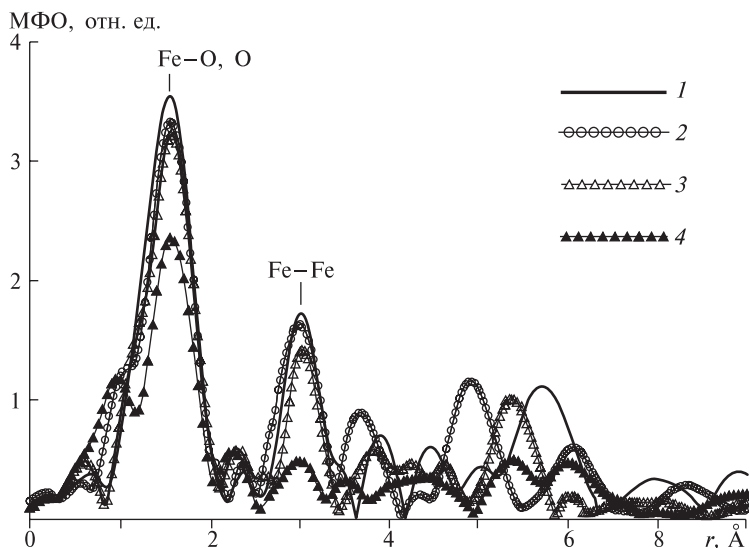


Рис. 7.10. Модули Фурье-преобразования спектров EXAFS K -края поглощения Fe-образцов: 1 — FeMal, 2 — FeMal, а, 3 — FeMal, б, 4 — FeMal, в

Согласно этим данным, в ходе термических превращений FeMal до степеней превращения, соответствующих образцам FeMal, а, FeMal, б, происходит дегидратация и полимеризация десольватированного мономера с сохранением мотива строения металл-карбоксилатного кластера $[\text{Fe}_3\text{OR}_6]$. Однако уже на начальном этапе декарбоксилирования образовавшегося полимера происходят изменения спектра EXAFS. Амплитуда пика МТФ, соответствующего первой КС, уже для образца FeMalв уменьшается почти вдвое по сравнению со значением для FeMal и практически исчезает второй основной максимум, что может быть обусловлено разрушением трехъядерного мостика и образованием новых фаз, содержащих набор расстояний Fe–O и Fe–C. В ходе термолиза наблюдается систематическое увеличение амплитуды пика с $r \approx 0.264$ нм, свидетельствующее об окислении атомов Fe с возрастанием времени термолиза.

Таким образом, термические превращения неперелетных карбоксилатов металлов позволяют совмещать процессы синтеза наночастиц с одновременной их стабилизацией образующейся декарбоксилированной полимерной матрицей. Достаточно узкий характер распределения по размерам металлосодержащих наноча-

стиц и морфологические особенности, связанные с их сферической формой, наиболее вероятно, обусловлены относительной гомогенностью процессов термического превращения мономерных карбоксилатов. Об этом свидетельствует и эволюция топографии твердой фазы в ходе термолиза акрилатов металлов, указывающая лишь на частичную гетерогенность в области макродефектов [61].

Другими мономерными карбоксилатами, наиболее часто используемыми в качестве молекулярных прекурсоров наноструктурированных материалов, являются олеаты и октаноаты металлов. Термолиз этих комплексов в сочетании с сурфактантами и другими реагентами обычно проводят в растворе высококипящих растворителей (октадекан, октадецен, докозан, октиловый эфир и др.). Несомненным достоинством термического разложения карбоксилатных соединений в инертном растворителе является возможность контролируемого синтеза практически монодисперсных нанокристаллов с высоким выходом, узким распределением по размерам и высокой кристаллическостью [62–66].

Общая стратегия получения нанокристаллов полупроводниковых сульфидов металлов по рассматриваемому способу состоит в термическом разложении металлоолеатных комплексов в алкантиоле [67, 68]. Например, при варьировании температуры и времени реакции, молярного соотношения олеиламина и додекантиола получены монодисперсные кристаллические наночастицы Cu_2S с размерами 18 нм (230°C, 20 мин), 15 нм (215°C, 20 мин) и 19 нм (215°C, 60 мин) и различными формами, от сферических до дисковидных. Аналогичным образом синтезированы нанокристаллы ZnS , CdS , MnS и PbS . **Стехиометрия исходных реагентов** — ключевой фактор формирования нанопроволок PbS при термолизе (280°C, 1 ч) прекурсора, полученного из реакционной смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ –октаноат Na–этилендиамин–додекантиол, оптимальное молярное соотношение 1:2:1:1.6. [69].

Специальными исследованиями показано [70, 71], что разделение процессов зародышеобразования и роста в шкале времени или температуры является критическим для формирования монодисперсных частиц. Наряду с такими факторами, как температура и время реакции, концентрация реагентов и т.д., на эти процессы влияют неравноценность связи М–О и структура молекулярного предшественника [60, 72]. Детальное изучение структуры олеата $\text{Fe}(\text{III})$ [73] методами FTIR, элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ДСК выявило, что олеат $\text{Fe}(\text{III})$, не подвергнутый специальной обработке после его получения, содержит в своем составе олеиновую кислоту, которая

в форме димера связана с монодентатным олеатным лигандом (схема 7.2). Если такой олеат нагреть при 70°C , то происходит удаление кристаллизационной воды и разрушение димера, и в этом виде комплекс **Fe(III) оказывается термически стабилен до 380°C** . Дополнительная экстракция в этаноле или ацетоне приводит полностью к удалению олеиновой кислоты (см. схему 7.3), что весьма существенно отражается на термическом поведении комплекса: происходит увеличение температуры нуклеации, и процессы зародышеобразования и роста начинают перекрываться, и в итоге формируются полидисперсные частицы. Заметим, что процесс формирования зародыша связывают с удалением олеиновой кислоты или монодентатного олеинового лиганда ($200\text{--}240^\circ\text{C}$), а диссоциацию оставшихся лигандов (300°C) — уже с образованием наночастиц оксида железа [70].

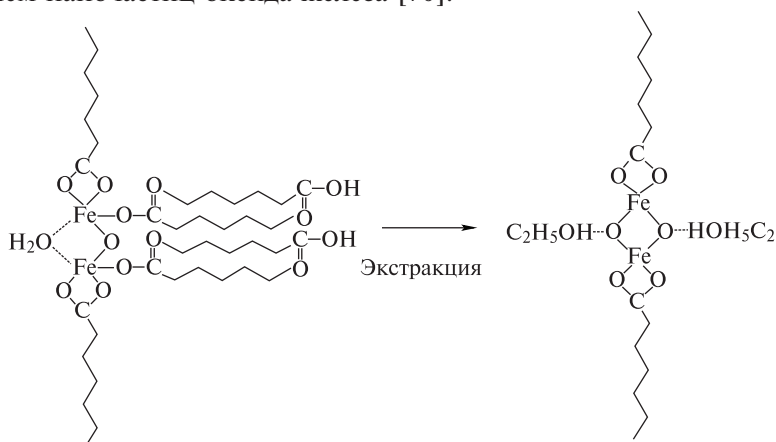


Схема 7.3

Эти же закономерности и механизм формирования монодисперсных наночастиц характерны для термических превращений $\text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$ -олеатных комплексов в 1-октадецене при 300°C [72, 74]. Зародышевые интермедиаты CoFe_2O_4 образуются в интервале температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$, но роста нанокристаллов при этом не наблюдается, и лишь при температурах, превышающих термическое разложение $\text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$ -олеатных комплексов ($300\text{--}320^\circ\text{C}$), концентрация зародышевых центров резко возрастает и начинается их рост. Тонкое регулирование температуры, скорости и продолжительности реакции на этой стадии позволяет эффективно влиять как на размеры, так и на форму нанокристаллов (рис. 7.11).

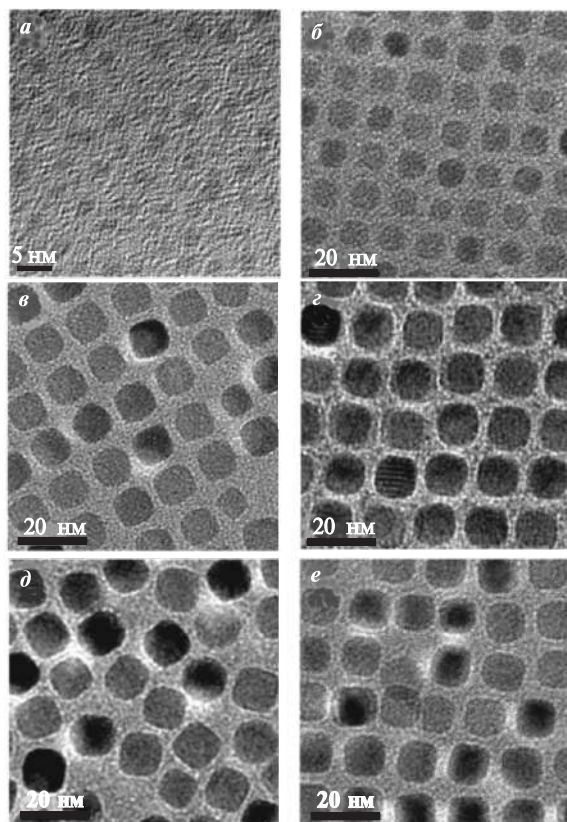


Рис. 7.11. ТЕМ-микрофотографии CoFe_2O_4 нанокристаллов, полученных при температурах 305 °С (а) и 314 °С (б) и 320°С при выдерживании 0 (в), 5(г), 60 (д), 120 мин (е)

Интересно, что в аналогичных температурных режимах, но в присутствии триоктилammонийбромида можно получать нанокристаллы оксида **Fe(III) октаэдрической формы** [75].

Для получения нанокристаллов MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) из соответствующих олеатных комплексов определяющим является то, что они имеют близкие температуры разложения. В противном случае, как например для олеатов меди и индия, термолиз смешанного комплекса приводит к сегрегации и формированию нанокристаллических Cu_2S и In_2S_3 гетероструктур [76].

7.2.2. Полимерные карбоксилатные гели и блок-сополимеры как реакторы для наночастиц

Внедрение готовых наночастиц металлов в полимерную матрицу часто приводит к изменению свойств наночастиц и их агрегированию, не позволяет достичь высоких концентраций нанопазы, неизбежно появляются проблемы компатибилизации и т.д. Иногда прибегают к методам полимеризации *ex situ*. По такому способу, например, наночастицы серебра, полученные восстановлением¹ в растворе AgNO_3 аскорбиновой кислотой, добавляли в раствор акриловой кислоты и поли(этиленгликоль)метилакрилатного эфира в присутствии сшивающего агента и подвергали фотополимеризации (УФ-облучение, 8 мин) [77].

Альтернативные подходы (т. е. темплат-опосредованные синтезы) основаны на получении наночастиц металлов в среде полимерной (или мономерной) матрицы *in situ*.

Амфифильные диблочные сополимеры, например полистирол-блок-полиакриловая кислота, в органических и водных растворах широко используются для инкапсулирования полупроводниковых наночастиц сульфидов металлов на стадии их формирования [78, 79]. Один такой пример интерес тем, что ди- и триблочные сополимеры представляют уникальные возможности тонкого регулирования не только размерами наночастиц, но и морфологией металлополимерных нанокомпозиов на их основе. Квантовые точки CdS получены в мицеллах триблочного сополимера поли(этиленоксид)-блок-полистирол-блок-поли(акриловая кислота) различной архитектуры [80]. При смешивании дигидрата ацетата кадмия с разбавленным раствором сополимера в ТГФ образуются сферические мицеллы, так называемые первичные сферические обратные мицеллы (PSIMs) (10–50 нм), состоящие из кадмий-акрилатного ядра, окруженного ПС, а затем ПЭО. В водном растворе формируются три вида популяций мицелл со средним размером 40 нм: одноядерные, мультиядерные и агрегации мультиядерных мицелл. Сферические мицеллы с ядром из Cd -акрилата или CdS (после обработки с H_2S) при увеличении содержания воды конвертируются в стержнеообразные мицеллы. Если PSIMs переносятся из ТГФ в воду до воздействия H_2S , то формируется новая

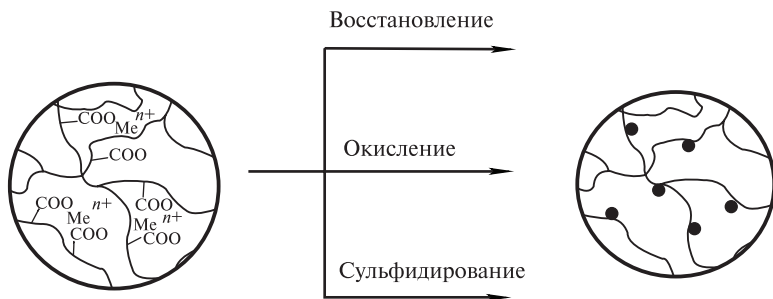
¹ Восстановительные методы синтеза полимер-стабилизированных наночастиц — первые способы получения таких композиов. Детально изучена природа восстанавливающих агентов, химизмы процессов, природа полимерных матриц, свойства формирующихся продуктов. Принципиальные результаты, полученные в этой области, проанализированы в монографии [1], здесь рассмотрены лишь наиболее характерные примеры таких реакций.

мультиструктура с ядрами **Cd-акрилата, локализованными в ПС матрице, окруженной короной из ПЭО**, и эта архитектура сохраняется после конвертации в **CdS** — образуется **водорастворимая супермицелла**. Расчеты основных параметров для такой мицеллы состава **ПЭО (45)-блок-ПС(150)-блок-ПАК (108)** с учетом физических характеристик сополимеров (плотности, молекулярной массы, длины цепей) приводят к размеру среднего диаметра нанокристаллов и супермицеллы **4.8 нм и 50 нм** соответственно, число квантовых точек в супермицелле — **75**, а ионных пар **CdS** в квантовой точке — **1150**.

Иная структура наблюдается при замене ТГФ на воду в случае PSIMs с ядром из **CdS**. Она представлена мицеллами с ядром из ПС, в его короне локализуются квантовые точки **CdS**, которые, в свою очередь, окружены блоками ПАК или ПЭО.

В отличие от других полимерных темплатов, таких как дендримеры или рассмотренные выше блоксополимеры, полимерные гели достаточно доступны из-за простоты их синтезов и возможности легкой функционализации. Несомненным достоинством многих полимерных гелей и нанокомпозитов на их основе является их биосовместимость, благодаря чему они могут использоваться в медицине для создания носителей лекарственных веществ и их транспортировки. Немаловажное значение имеют и сетчатая структура микрогелей, что обеспечивает вероятность нуклеации и роста наночастицы в каждой полости, а также высокая чувствительность этих систем к изменениям внешних факторов.

Общая схема получения наночастиц металлов в полимерных микрогелях может быть представлена следующим образом:



В настоящее время разработаны различные типы полимерных микрогелевых нанокомпозитов, содержащих металлические, магнитные, полупроводниковые, керамические и другие наночастицы [81, 82]. Свойства наночастиц, локализованных в микрогелях, такие

как структура и размеры, распределение по размерам, полидисперсность, а также морфология наночастиц и гибридных гелей, уровень допирования микросфер наночастицами определяются условиями реакции и составом гидрогелей. Так, гидродинамический радиус частиц микрогеля поли(**N-изопропилакриламид-акриловая кислота-2-гидроксиэтилакрилат**) [83] в области $2.3 < \text{pH} < 9.2$ увеличивается от 230 до 600 нм, что приводит к увеличению содержания **CdS с 0.04 до 0.12 г/г; последнее также практически** линейно зависит от мольной доли акриловой кислоты в составе гидрогеля. Размеры синтезируемых *in situ* наночастиц малы и монодисперсны, например, для частиц магнетита — 8.5 ± 1.0 нм; легко регулируется и уровень содержания наночастиц. Например, в одном реакционном цикле содержание наночастиц магнетита, получаемого осаждением *in situ* в порах сополимера стирола и акриловой кислоты [84], составляет 3.5–8 мас.% в зависимости от концентрации исходных реагентов; при повторных циклах его можно довести до 20 мас. %.

Микрогели представляют также уникальную возможность для контролируемого дизайна межфазных/поверхностных структур и манипуляции поверхностной морфологией на нано- или микрометровом уровне. Это достигается внедрением определенных функциональных групп в состав микрогелей и характером их распределения. Так, нанокompозитные микросферы **ZnS- и CdS-поли(N-полиизопропилакриламид-co-метакриловая кислота)** обнаруживают весьма интересную поверхностную морфологию в виде узорчатых структур, что связано с неоднородным осаждением сульфида металла из-за неомогенного распределения ионов металлов в пределах микрогеля [85].

Метод *in situ* широко используется также для получения нанокompозитов на основе минеральных глин (наиболее часто используемые — монтмориллонит, бентонит и другие силикатные глины) и полимерных гидрогелей. Такие системы обнаруживают улучшенные механические свойства благодаря высокой дисперсии минеральных глин и способности к эксфолиации в полимерной матрице. Полимерный гидроксиапатитный нанокompозит получен методом осаждения *in situ* в микрогеле полиакриловой кислоты [86]. Синтезированные аналогичным образом интеркаляты гидратированного магний-алюминиевого силиката с поли(гидроксиэтилметакрилат)-поли(этиленгликольметакрилат)-метакриловой кислотой [87] демонстрируют высокие прочностные характеристики и значительную термостабильность по сравнению с обычными гидрогелями.

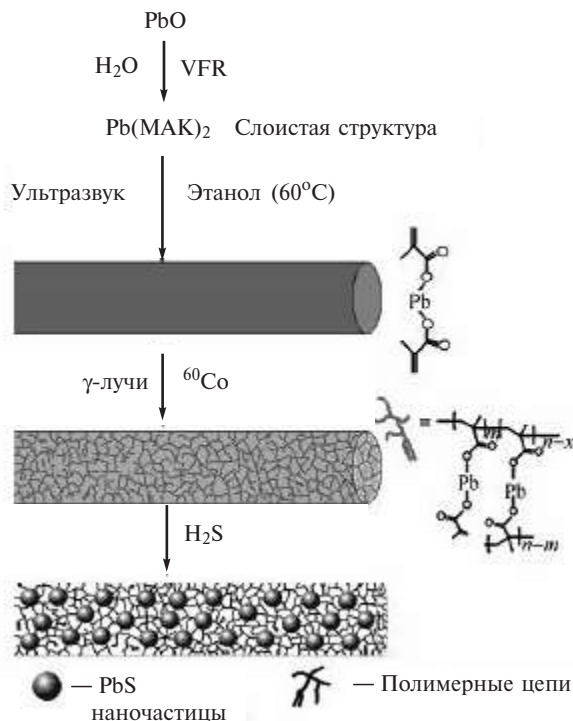


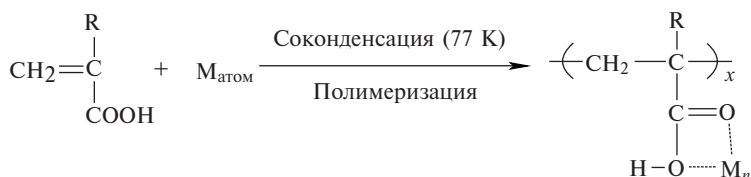
Рис. 7.12. Схема получения наночастиц PbS в полимерной матрице *in situ*

Эффективной разновидностью темплат-опосредованного синтеза металлополимерных нанокомпозитов является, на наш взгляд, гомо- и сополимеризация мономерных карбоксилатов металлов с последующим формированием наночастиц *in situ*. Нанокристаллы PbS/полимерный гель получены сочетанием гомополимеризации [88] диметакрилата Pb(II) и его сополимеризации со стиролом и обменной реакции с H_2S [2]. Аналогичным способом синтезированы наночастицы ZnS в полимерной матрице [89]. Схема получения нанокомпозита PbS/полиметакриловая кислота представлена на рис. 7.12.

Интересным является тот факт, что подбирая соответствующий растворитель в ходе синтеза исходного метакрилата Pb(II) можно получать мономерный прекурсор в форме нановолокон диаметром 200–300 нм и длиной от десятков до сотен микрон. Последующая γ -иницированная полимеризация позволяет сохранять морфологию мономера и в полимерном продукте, и в образующемся нанокомпозите.

Детально эти, а также и некоторые другие методы получения гибридных металлополимерных нанокомпозитов рассматриваемого типа обсуждаются в недавнем обзоре [92].

Наконец, отметим еще один интересный метод получения металлополимерных нанокомпозитов, основанный на совместном синтезе как полимерной матрицы, так и наночастиц металлов *in situ*. Полиакриловая и метакриловая кислоты, допированные металлокластерами, получены при соконденсации мономерных кислот и металлов при 77 К в соответствии со схемой [93]:



R = H, CH₃, M = Pd, Cu, Ag, Au, Bi, Sn, Cd, Zn

По-видимому, связывание кластерных частиц с полимерной матрицей осуществляется с участием поверхностных атомов, отличающихся, как известно, высокой реакционной способностью. Содержание металлокластеров в конечных композитах составляло от 0.22 до 113.3 мас.% для ПАК и 0.17 до 8.37% для МАК.

7.2.3. Золь-гель методы в получении оксокластерных гибридных материалов

В последние годы значительный интерес проявляется к неопределённым оксокарбоксилатам как структурным элементам или своеобразным строительным блокам гибридных органо-неорганических нанокомпозитов (рис. 7.13) [94–98].

Традиционные способы получения таких систем часто сопровождаются фазовым разделением из-за трудности контроля размера, формы и распределения частиц неорганического компонента в органической матрице [99]. Одним из способов устранения таких эффектов является наличие ковалентных связей или сильных межмолекулярных взаимодействий, например водородных, между основными компонентами системы [100]. Такой подход может быть реализован при участии оксокарбоксилатных кластеров, функционализированных полимеризационноспособными группами, за счет которых достигается ковалентное связывание металлооксокластерного звена с полимерной цепью. Связь неорганического ядра с неопределёнными группами гибридной молекулы

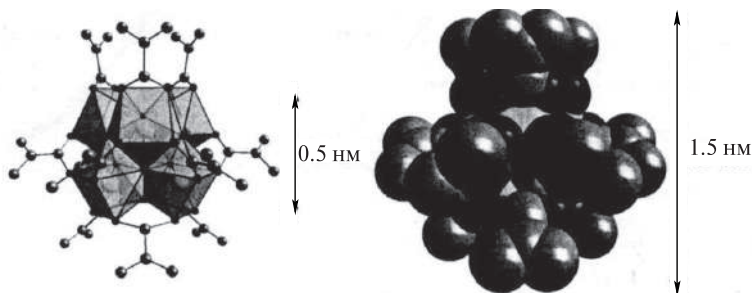


Рис. 7.13. Схематический вид молекулярной структуры типичных металл-оксокластеров

может также осуществляться посредством электростатических взаимодействий и водородных связей, как показано для оксокластера $\{(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ [101]. При сополимеризации с ММА образуется полиметилметакрилат-метакрилатный сополимер, сшитый оксогидроксibuтилолокластерными звеньями, в котором структура макрокатиона $\{(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}^{2+}$ не претерпевает изменений в ходе полимеризационных превращений (рис. 7.14).

Метакрилат-замещенный металлооксокластер $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_{12}$ и метакрилоилпропилтриметоксисилан $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO})-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ использованы для получения гибридных тонких пленок на основе силикагеля с внедренными оксокластерами гафния [102, 103].

Химическое связывание компонентов осуществлялось фотохимической полимеризацией метакрилатных групп, алкоксигруппы силана подвергались гидролизу и конденсации с формированием оксидной сетки (схема 7.5).

Аналогичный подход реализован в тройной системе при сополимеризации двух оксоциркониевого и оксогафниевого кластеров $(\text{M}_4\text{O}_2(\text{OSOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2))$ с (метакрилоксипропил) триметоксисиланом [104]. Метакрилатные группы кластерных молекул и силана подвергались термической или фотоиницированной полимеризации, а алкоксидные группы посредством гидролиза и конденсации формировали оксидную сетку SiO_2 . Прокаливание гибридного нанокомпозита при температуре $\geq 800^\circ\text{C}$ сопровождается пиролизом органической части нанокомпозита и уплотнением оксидной сетки и приводит к формированию наноструктурированного оксидного материала (схема 7.6).

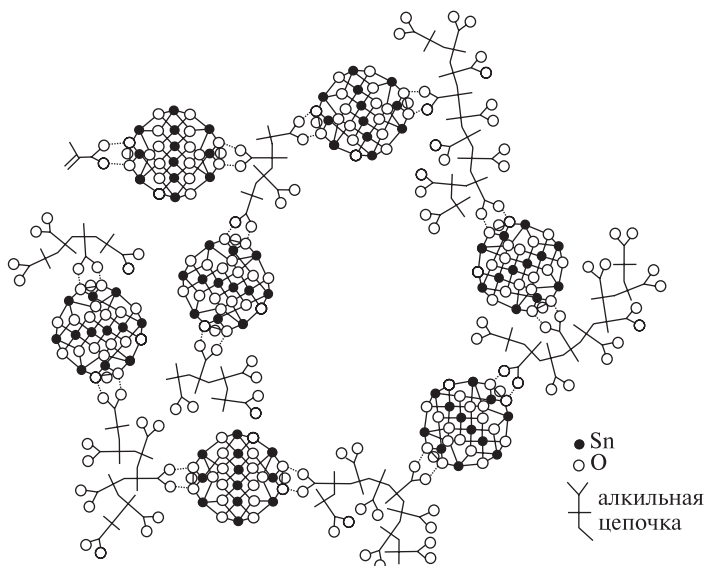
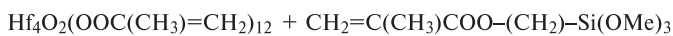


Рис. 7.14. Схема строения гибридного нанокомпозита, полученного со-полимеризацией $\{(\text{BuSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\}(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ и MMA



↓ Гидролиз/конденсация

↓ Полимеризация

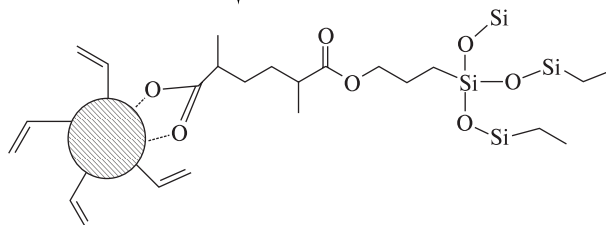


Схема 7.5

Карбоксилатные лиганды в органо-неорганических композитах обеспечивают высокую степень сшивки в таких системах за счет координационных связей между полимером и минеральным компонентом. Агрегаты неорганических частиц в гибридном компози-

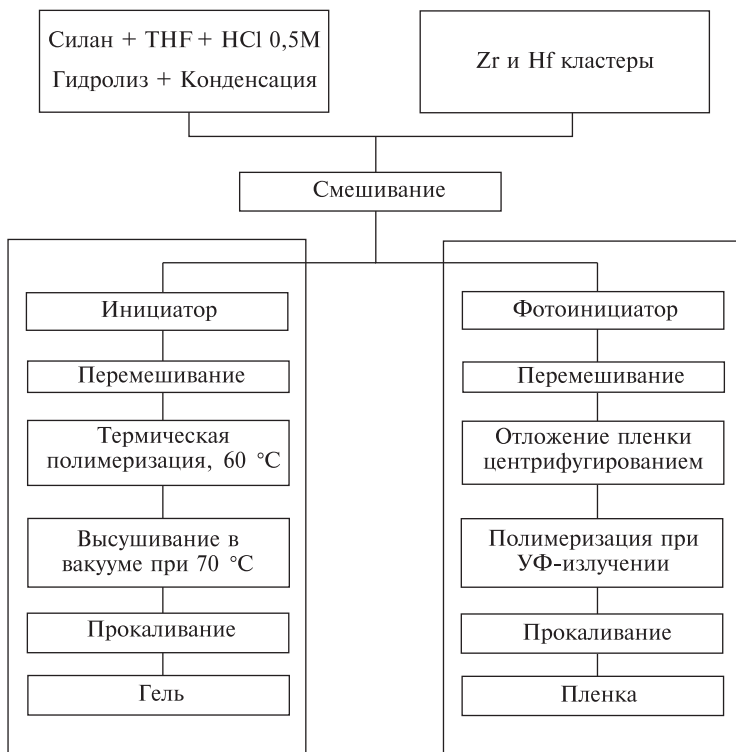


Схема 7.6

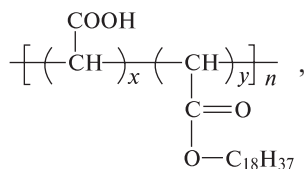
те поли(ММА-*co*-ВМА-*co*-МАК)/TiO₂ (4.6–30 мас.%) равномерно распределяются в сополимерной матрице и фазового разделения в системе не наблюдается, в отличие от оптически непрозрачного материала поли(ММА-*co*-ВМА)/TiO₂ [105].

7.2.4. Металлополимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт

Перспективными материалами для молекулярных конструкций являются наночастицы в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). В такие самоорганизованные слои могут быть введены различные сенсорные группы или их прекурсоры с нелинейными оптическими группами, металлокомплексы, наночастицы. Большинство исследований относится к самоорганизованным гибридным нанокомпозитам на основе низкоразмерных полупроводниковых частиц в пленках ЛБ. Так, сульфидированием слоев бегенатов кадмия, цинка или свинца (C₂₁H₄₃COO)₂M получены пленки,

включающие сульфиды этих металлов толщиной 100 нм (34 слоя) [106, 107]. Пленки анизотропны, причем при сульфидировании их анизотропия увеличивается, на основании чего сделано заключение о послойном расположении формирующихся наночастиц. Длина молекулы кислоты 2.68 нм; толщина слоя, составленного из кластеров, 1.12 нм; наночастицы несферические, диаметр 5–10 нм, толщина 1.1–1.3 нм. Имеются сведения [108], что формирование наночастиц CdSe обработкой пленок арахидата кадмия $(C_{19}H_{31}COO)_2Cd$ парами H_2Se происходит в межламеллярном пространстве пленок в твердой фазе и сопровождается существенными деформациями их и даже разрушением ламеллярной структуры. Сравнительно часто мультислойные пленки ЛБ получают из стеаратов кадмия [109], магния [110], $\alpha-Fe_2O_3$ -стеарата [111]. Установлено образование самоорганизованных структур в гидрофобных слоях стеариновой кислоты из пленки стеарата серебра (8–14 слоев), которая перемещалась на электроды ($\pi = 25$ нН/м) и электрохимически восстанавливалась в нейтральном или кислом растворе с образованием двумерных кластеров Ag диаметром 20–30 нм [112].

Комбинированием техники обратных мицелл и Ленгмюра–Блоджетт получены многослойные пленки наночастиц сульфидов кадмия, свинца и меди в олигомерном монооктадеканольном эфире полималеиновой кислоты (РМАО) [113–115]:



где $x:y = 1.5, 7$; $x > y$; $n = 14$.

Обратные мицеллы CdS-РМАО получены при пропускании H_2S через раствор кадмиевой соли РМАО в хлороформе. Монослой наночастиц CdS-РМАО были перенесены на твердую поверхность CaF_2 и Si субстратов с использованием техники ЛБ.

Важно отметить, что размеры наночастиц были меньше, чем для полученных в стеаратных пленках, и составляли < 2 нм и, более того, могли эффективно регулироваться варьированием молярного соотношения карбоксильных групп и углеводородных звеньев полимерной цепи [116].

Таким образом, в настоящее время методы получения металлополимерных нанокомпозитов достаточно хорошо развиты, практи-

чески с участием любых карбоксилатных систем и металлов. Выбор метода обусловлен конкретными задачами получения наноструктурированного материала с необходимыми свойствами.

7.3. МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАРБОКСИЛАТНОГО ТИПА

В зависимости от природы металлосодержащей дисперсной фазы металлополимерные нанокompозитные материалы обладают интересными магнитными, каталитическими, оптическими и другими свойствами. В частности, благодаря формированию ферромагнитных наночастиц Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 или антиферромагнитного CoO продукты термолитза сокристаллизатов акрилатов Co(II) и Fe(III) обнаруживают свойства твердых магнитов с коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью при комнатной температуре в 0.18 Т и 15.5 мТ соответственно [48]. Вдвое большую коэрцитивную силу проявляют кобальтсодержащие частицы (средний диаметр 7 нм) в полимерной матрице, полученные из акрилата Co(II) , при этом основной металлосодержащей фазой является CoO [42]. Шпинельнанокompозитные ферриты $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [117], CoFe_2O_4 [118], а также MnFe_2O_4 [119] или нанокompозит $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, синтезированные пиролизом из полиакрилатных солей, а также микрогелевые нанокompозиты с Fe_3O_4 [83] обнаруживают суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре и представляют значительный интерес как магнитные и радиопоглощающие материалы.

Несомненный интерес представляют неопределенные карбоксилаты металлов и в качестве прекурсоров при создании мультиметаллической сверхпроводящей керамики, многокомпонентных сплавов, оксидных электродов и т.д. Традиционные методы приготовления шихты для высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики имеют существенные ограничения по воспроизводимости, часто сопровождаются формированием микро- и макронеоднородностей в системе, приводящих к различным, в том числе и непроводящим фазам. Полимер-опосредованный синтез многокомпонентной керамики позволяет преодолеть эти недостатки и получить структурно-однородные продукты. Это достигается, например, использованием полимерной матрицы с диспергированными в ней до молекулярного уровня ионами металлов, как в случае полимерных комплексов Y(III) , Ba(II) и Cu(II) с полиакриловой [120] или полиметакриловой [121, 122]

кислотами, взятыми в соотношениях, необходимых для формирования ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Оптимальные условия проведения пиролиза полимерных прекурсоров рассматриваемого типа предусматривают использование инертной атмосферы аргона или азота на начальной стадии процесса, для того чтобы ингибировать формирование BaCO_3 [123, 124]. Другое направление — синтез полимеров в присутствии компонентов ВТСП — полимеризация акриловой кислоты в смеси с водными растворами нитрата Y(III) , ацетатов Ba(II) и Cu(II) [125]. Более однородного распределения ионов металлов можно достичь, вводя их в молекулу мономера. Такой подход может быть реализован посредством реакции сополимеризации соответствующих непереломных карбоксилатов металлов. Для этого, например, акрилаты Y(III) , Ba(III) и Cu(II) смешивают в мольных пропорциях 1:2:3 в минимальном количестве метанола с последующим его выпариванием, затем осуществляют твердофазную сополимеризацию [126, 127]. В другом варианте однофазные стехиометрические пленки ВТСП-керамики получены методом спрей-пиролиза растворов метакрилатов иттрия, бария и меди, заключающегося в нанесении капель аэрозоля на нагреваемую подложку, высушивании осадка, предварительного (500°C) и окончательного (920°C) отжига в атмосфере кислорода [128, 129]. Получаемая ВТСП-керамика имеет температуру сверхпроводящего перехода $87\text{--}92\text{ K}$ и плотность критического тока до 540 A/cm^2 . Характер зависимостей электросопротивления $R(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры свидетельствует о резком переходе и о наличии единственной сверхпроводящей фазы [126] (рис. 7.15).

Важной областью применения наноструктурированных полиметаллических материалов, получаемых по карбоксилатной технологии, могут быть акусто- и оптоэлектроника, сенсорные датчики, электродные материалы топливных элементов и др. Метод аэрозольного осаждения и пиролиза метакриловокислых растворов карбоксилатов использованы при получении сегнетоэлектрических пленок $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_3$ [130]. Реакция переацидирования метакриловой кислотой способствует снижению температуры отжига (до 650°C), существенно улучшается качество поверхности пленок без образования пор и трещин. Техника золь-гель-синтеза также позволяет снизить температуру отжига (до 550°C) при получении ультрадисперсных слоистых оксидов LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$) (размер частиц $30\text{--}50\text{ нм}$ и удельная поверхность $2.3\text{--}17\text{ м}^2/\text{г}$) в присутствии малеиновой [131] или полиакриловой [132] кислот как хелатирующих агентов. Сочетание твердофаз-

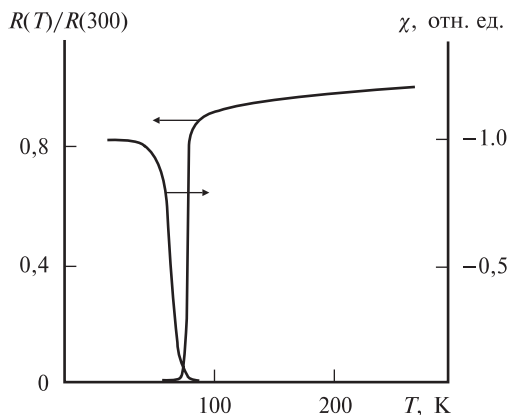


Рис. 7.15. Температурная зависимость сопротивления R и магнитной восприимчивости χ ВТСП-керамики, полученной из сополимеров акрилатов $Y(III)$, $Ba(II)$ и $Cu(II)$

ной полимеризации и пиролиза метакриловокислого прекурсора $BaTi[OOCCH_2CH=CH_2]_6$ оказалось весьма эффективным при получении ферроэлектрических нанопорошков $BaTiO_3$ перовскитного типа [133]. Варьируя температуру синтеза от 600 до 1350 °С и природу реакционной среды (воздух, N_2), можно регулировать размеры частиц в широких пределах (от 10 нм до 1,5 мкм).

Интересный класс материалов — кластердопированные полимеры. Металлоксокластеры в таких системах играют роль мультифункциональных сшивающих агентов, монодисперсных неорганических нанонаполнителей, оказывая существенное влияние на термические и термомеханические свойства полимерной матрицы. Даже малое содержание (0,87 мол. %) оксокластера $Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=C(CH_3)COO)_{12}$ в составе его сополимера со стиролом [134, 135] приводит к увеличению предела прочности полистирола почти в 3 раза, модуль накопления в высокоэластическом состоянии составляет 8 МПа, температура стеклования возрастает с увеличением содержания кластера в сополимере и достигает 110 °С при 0,87 мол. %. Начальная температура разложения повышается на 25 °С по сравнению с полистиролом и составляет 345 °С.

Гибридные нанокомпозитные пленки [102] обнаруживают низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = 1.8$ при атомном соотношении Si/Hf = 18), такие материалы могут найти применение в различных микроэлектронных устройствах, например в качестве изолирующих пленок. Трехмерные фотонные кристаллы на основе наноструктур TiO_2 в полимерной матрице получены аналогичным способом в системе, содержащей метакриловый алкоксид Ti(IV) и фотополимеризуемую уретановую акриловую смолу, под действием лазерного пучка (780 нм) с последующим гидролизом и термообработкой [136].

Перспективная область применения рассматриваемых гибридных нанокомпозитов — альтернативные подходы для иммобилизации молекулярных магнитов. SAXS-исследованиями продемонстрировано, что магнитный кластер $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_{16}]$, сополимеризованный с этилакрилатом в различных мольных соотношениях (1:25–1:200) в присутствии перекиси бензоила (0.6 мас.%) при 80°C, не претерпевает агрегации и гомогенно распределен в полимерной матрице [137]. Полученные гибридные полимеры проявляют суперпарамагнитное поведение выше 8 К, время релаксации τ , необходимое для переключения магнитного момента, следует закону Аррениуса ($\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T)$) с $\tau_0 = (4\text{--}8) \cdot 10^{-8}$ и энергетическим барьером 45–65 К. Примечательным является тот факт, что даже несмотря на относительно низкое содержание кластерных звеньев (0.1–1 мол.%), получаемые гибридные материалы обнаруживают свойства молекулярных магнитов с характеристиками, близкими к исходным кластерам. Так, полевые зависимости намагниченности для метакрилатного производного вышеуказанного кластера и его сополимера с составом MMA/кластер = 200 имеют петлю гистерезиса с коэрцитивной силой 0.8 и 0.1 Т соответственно [138]. Таким образом, полимеризация магнитных кластеров в присутствии органических мономеров позволяет получать магнитные материалы, которые можно перерабатывать как типичные полимеры, но при этом они сохраняют свойства молекулярных магнитов.

Краткий обзор перспективных нанокомпозиционных материалов на основе макромолекулярных карбоксилатов свидетельствует о том, что именно в этом направлении можно ожидать дальнейшего интенсивного развития этой области макромолекулярной химии карбоксилатов металлов.

Литература

1. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. Springer, Heidelberg. — 2005. — 563 p.
2. Gao M.Y., Yang Y., Yang B., Bian F.L., Shen J.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — P. 2779.
3. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. // J. Chem. Phys. — 1987. — V. 87. — P. 7315.
4. Волков А.В., Москвина М.А., Карачевцев И.В., Ребров А.В., Воынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомогл. соедин. А. — 1998. — Т. 40. — С. 45.
5. Sheeney-Haj-Ichia L., Cheglakov Z., Willner I. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 11.
6. Liu G., Yan X., Lu Z., Curda S.A., Lal J. // Chem. Mater. — 2005. — V. 17. — P. 4985.
7. Yang Y., Huang J., Yang B., Liu S., Shen J. // Synth. Met. — 1997. — P. 1773.
8. Wang J., Gao L. // J. Mater Sci. Lett. — 1999. — V. 18. — P. 181.
9. Yokoi H., Mori Y., Fuijse Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1995. — V. 68. — P. 2061.
10. Yokoi H., Mori Y., Mitani T., Kawata S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1992. — V. 65. — P. 1989.
11. Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A., O'Horo M.P., Ganguly B.N., Mehrotra V., Russel M.W., Huffman D.R. // Science. — 1992. — V. 257. — P. 219.
12. Lee G.-J., Shin S., Oh S.-G. // Chem. Lett. — 2004. — V. 33. — P. 118.
13. Gotoh Y., Igarashi R., Ohkoshi Y., Nagura M., Akamatsu K., Deki S. // J. Chem. Mater. — 2000. — V. 10. — P. 2548.
14. Worden J.G., Shaffer A.W., Huo Q. // Chem. Commun. — 2004. — P. 518.
15. Worden J.G., Shaffer A.W., Huo Q. // Langmuir. — 2004. — V. 20. — P. 8343.
16. Sung K.-M., Mosley D.W., Peelle B.R., Jacobson J.M. // J. Am. Chem. Soc. — 2004. — V. 126. — P. 5064.
17. Patolsky F., Weizmann Y., Lioubashevski O., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — V. 41. — P. 2323.
18. Dai Q., Worden J.G., Trullinger J., Huo Q. // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — V. 127. — P. 8008.
19. Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пebaлк Д.А., Барматов М.В., Никонорова Н.А., Зезин С.Б., Плибаев В.П. // Высокомогл. соедин. А. — 2006. — Т. 48. — P. 1045.
20. Althues H., Palkovits R., Rumpelcker A., Simon P., Sigle W., Bredol M., Kynast U., Kaskel S. // Chem. Mater. — 2006. — V. 18. — P. 1068.
21. Zhang Q.-L., Du L.-C., Weng Y.-X., Wang L., Chen H.-Y., Li J.-Q. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 15077.
22. Weng Y.-X., Li L., Liu Y., Wang L., Yang G.-Z. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — V. 107. — P. 4356.
23. Ko S., Park M., Lee J.S., Kim Y.S., Ryu D.Y., Jeong U. // Chem. Commun. — 2009. — P. 1855.
24. Mostafavi M., Kaghouchi N., Delcourt M. — O., Belloni J. // Chem. Phys. Lett. — 1990. — V. 167. — P. 193.
25. Henglein A., Linnert T., Mulvaney P. // Ber. Bunsen Ges. — Phys. Chem. Chem. Phys. — 1990. — V. 94. — P. 1449.
26. Huber K., Witte T., Hollmann J., Keyker-Baumann S. // J. Am. Chem. Soc. — 2007. — V. 129. — P. 1089.
27. Mori H., Muller A.H. E., Klee J.E. // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — V. 125. — P. 3712.
28. Song L., Zhu M., Chen Y., Haraguchi K. // Macromol. Chem. Phys. — 2008. — V. 209. — P. 1564.
29. Snee P.T., Somers R.C., Gautham Nair, Zimmer J.P., Bbawendi M.G., Nocera D.G. // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 13320.

30. Wu X., Liu H., Liu J., Haley K.N., Treadway J.A., Larso J.P., Ge N., Peale F., Bruchez M.P. // *Nat. Biotechnol.* — 2003. — V. 21. — P. 41.
31. Petruska M.A., Bartko A.P., Klimov V.I. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2004. — V. 126. — P. 714.
32. Kairdolf B., Smith A.M., Nie S. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — V. 130. — P. 12866.
33. Kang Y., Taton T.A. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — V. 125. — P. 5650.
34. Halaoui L.I. // *Langmuir.* — 2001. — V. 17. — P. 7130.
35. Карпушкин Е.А., Зезин С.Б., Зезин А.Б. // *Высокомогл. соедин. Б.* — 2009. — Т. 51. — С. 322.
36. Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1993. — С. 303.
37. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. // *Polym. Adv. Technol.* — 1998. — V. 9. — P. 527.
38. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. Controlled pyrolysis of metal-containing precursors as a way for syntheses of metallopolymer nanocomposites // «Metal-Polymer nanocomposites» / Eds. L. Nicolais, G. Carotenuto. Wiley. — 2005. — P. 75–122.
39. Розенберг А.С., Розенберг А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Коллоидн. журн.* — 2005. — Т. 67. — С. 70.
40. Sowka E., Leonowicz M., Kazmierczak J., Slawska-Waniewska A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // *Physica B: Condensed Matter.* — 2006. — V. 384. — P. 282.
41. Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1993. — С. 308.
42. Lawecka M., Slawska-Waniewska A., Racka K., Leonowicz M., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Pomogailo A.D. // *J. Alloys Comp.* — 2004. — V. 369. — P. 244.
43. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Титков А.Н., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1993. — С. 1743.
44. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Чуканов Н.В., Помогайло А.Д. // *Коллоидн. журн.* — 2005. — Т. 67. — с. 57.
45. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Кирьяков Н.В., Чижов П.Е., Петин В.И., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1995. — С. 885.
46. Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1998. — С. 265.
47. Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Ивлева Н.П., Власенко В.Г., Недосейкина Т.И., Любезнова Т.А., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1998. — С. 1505.
48. Lawecka M., Kopcewicz M., Slawska-Waniewska A., Leonowicz M., Kozubowski J., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Pomogailo A.D. // *J. Nanoparticle Research.* — 2003. — V. 5. — P. 373.
49. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Докл. РАН.* — 1997. — Т. 356. — С. 66.
50. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Успехи химии.* — 2009— (в печати).
51. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия карбоксилатов. В кн. *Итоги науки и техники. Кристаллохимия.* (Под ред. Э.А. Гилинской). ВИНТИ. Москва. — 1981. — Т. 15 — с. 3–129.
52. Шулга Ю.М., Рошункина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* — 1993. — С. 1739.
53. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А., Юданов Н.Ф., Чехова Г.Н., Алферова Н.И., Алексеев В.И., Семянников П.П., Лисовайн В.И. // *Журн. неорг. химии.* — 2008. — Т. 53. — С. 1559.

54. *Randhawa B.S., Kaur M.* // J. Therm. Anal. Cal. — 2007. — V. 89. — P. 251.
55. *Badea M., Olar R., Vasile G., Emandi A., Pop V., Marineski D.* // J. Therm. Anal. Cal. — 2005. — V. 81. — P. 273.
56. *Randhawa B.S., Sweetey K.* // J. Therm. Anal. Cal. — 2000. — V. 62. — P. 295.
57. *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Muraviev D.N.* // J. Nanoparticle Research. — 2003. — V. 5. — P. 497.
58. *Розенберг А.С.* Формирование высокодисперсных части в гетерогенных реакциях. Дисс. ...докт. хим. наук. черноголовка. ИХФЧ РАН. — 1997.
59. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР. — 1972.
60. *Помогайло А.Д., Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* // Коллоидн. журн. — 2002. — Т. 64. — С. 524.
61. *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S.* // Acta Physica Polonica. A. — 2002. — V. 102. — P. 135.
62. *Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A.* // Science. — 2000. — V. 287. — P. 1989.
63. *Choi S.-H., Kim E.-G., Hyeon T.* // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 2520.
64. *An K., Lee N., Park J., Kim S.C., Hwang Y., Park J.G., Kim J.Y., Park J.H., Han M.J., Yu J., Hyeon T.* // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 9753.
65. *Hyeon T.* // Chem. Commun. — 2003. — P. 927.
66. *Li ChenSha, Li YuNing, Wu Yiliang, Beng S. Ong, Rafik O. Loufy.* // Sci. China E. Techn. Sci. — 2008. — V. 51. — P. 2075.
67. *Choi S.-H., An K., Kim E.-G., Yu J.-H., Kim J.-H., Hyeon T.* // Adv. Funct. Mater. — 2009. — V. 19. — P. 1645.
68. *Choi S.-H., Kim E.-G., Park J., An K., Lee N., Kim C., Hyeon T.* // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109. — P. 14792.
69. *Chen J., Chen L., Wu L.-M.* // Inorg. Chem. — 2007. — V. 46. — P. 8038.
70. *Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T.* Nat. Mater. — 2004. — V. 3. — P. 891.
71. *Talapin D.V., Shevchenko E.V., Weller H.* Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles // Nanoparticles / G. Schmid, Ed. — **Weiheim: Wiley-VCH, 2004.** — P. 199.
72. *Bao N., Shen L., An W., Padhan P., Turner C.H., Gupta A.* // Chem. Mater. — 2009. — V. 21. — P. 3458.
73. *Bronstein L.M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B.D., Dragnea B.* // Chem. Mater. — 2007. — V. 19. — P. 3624.
74. *Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A.* // J. Am. Chem. Soc. — 2007. — V. 129. — P. 12374.
75. *Shavel A., Rodriguez-Gonzalez B., Pacifico J., Spasova M., Farle M., Liz-Marzan L.M.* // Chem. Mater. — 2009. — V. 21. — P. 1326.
76. *Chio S.H., Kim E.G., Hyeon T.* // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 2520.
77. *Lee W.-F., Tsao K.-T.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — V. 100. — P. 3653.
78. *Moffit M., Vali H., Eisenberg A.* // Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 1021.
79. *Moffit M., McMahon L., Pessel V., Eisenberg A.* // Chem. Mater. — 1995. — V. 7. — P. 1185.
80. *Duxin N., Liu F., Vali H., Eisenberg A.* // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — V. 127. — P. 10063.
81. *Meenach S.A., Anderson K.W., Hilt J.Z.* Hydrogel Nanocomposites: Biomedical Applications, Biocompatibility, and Toxicity Analysis // Safety of Nanoparticles, Nanostructure Science and Technology, T.J. Webster, ed. — Springer, 2009.

82. *Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R.N.* Chem. Rev. — 2008. — V. 108. — P. 2064.
83. *Zhang J., Xu S., Kumacheva E.* // J. Am. Chem. Soc. — 2004. — V. 126. — P. 7908.
84. *Breulmann M., Colfen H., Hentze H. — P., Antonietti M., Walsh D., Mann S.* // Adv. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 237.
85. *Bai C., Fang Y., Zhang Y., Chen B.* // Langmuir. — 2004. — V. 20. — P. 263.
86. *Shen X., Tong H., Zhu Z., Wan P., Hu J.* // Mater. Lett. — 2007. — V. 61. — P. 629.
87. *Xiang Y., Peng Z., Chen D.* // Eur. Polym J. — 2006. — V. 42. — P. 2125.
88. *Cui T., Cui F., Zhang J., Wang J., Huang J., Lu C., Chen Z., Yang B.* // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — V. 128. — P. 6298.
89. *Yang Y., Huang J., Liu S., Shen J.* // J. Mater. Chem. — 1997. — V. 7. — P. 131.
90. *Wang J.-Y., Chen W., Liu A.-H., Lu G., Zhang G., Zhang J.-H., Yang B.* // J. Am. Chem. Soc. — 2002. — V. 124. — P. 13358.
91. *Cui T., Zhang J., Wang J., Cui F., Chen W., Xu F., Wang Z., Zhang K., Yang B.* // Adv. Funct. Mater. — 2005. — V. 15. — P. 481.
92. *Sun H. — Z., Yang B.* // Science in China, E, Techn. Sci. — 2008. — V. 51. — P. 1886.
93. *Cardenas G., Munoz C., Carbaco H.* // Eur. Polym. J. — 2000. — V. 36. — P. 1091.
94. *Peterlik H., Fratzl P.* // Monatsh. Chem. — 2006. — V. 137. — P. 529.
95. *Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M.* // J. Mater. Chem. — 2005. — V. 15. — P. 3559.
96. *Schubert U.* // Chem. Mater. — 2001. — V. 13. — P. 3487.
97. *Kickelbick G.* // Prog. Polym. Sci. — 2003. — V. 28. — P. 83.
98. *Schubert U.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2003. — V. 26. — P. 47.
99. *Помогайло А.Д.* // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — С. 60.
100. *Trabelsi S., Janke A., Hassler R., Zafeiropoulos N.E., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Stamm M., Gerard J.F., Sanchez C.* // Macromolecules. — 2005. — V. 38. — P. 6068.
101. *Ribot F., Banse F., Sanchez C., Lahcini M., Jousseume B.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 1997. — V. 8. — P. 529.
102. *Gross S., Zattin A., Noto V.D., Lavina S.* // Monatsh. Chem. — 2006. — V. 137. — P. 583.
103. *Armelaio L., Eisenmenger-Sittner C., Groenewolt M., Gross S., Sada C., Schubert U., Tondello E., Zattin A.* // J. Mater. Chem. — 2000. — V. 15. — P. 1838.
104. *Armelaio L., Bertagnolli H., Bleiner D., Groenewolt M., Cross S., Krishnan V., Sada C., Schubert U., Tondello E., Zattin A.* // Adv. Funct. Mater. — 2007. — V. 17. — P. 1671.
105. *Perrin F.X., Nguen V.N., Vernet J.L.* // J. Appl. Polym. Sci. — 2005. — V. 97. — P. 92.
106. *Dultsev F.N., Svechnikova L.L.* // Thin Solid Films. — 1996. — V. 288. — P. 103.
107. *Дульцев Ф.Н., Свешикова Л.Л.* // Журн. структ. химии. — 1997. — Т. 38. — С. 803.
108. *Urquhart R.S., Furlong D.N., Gegenbach T., Geddes N.D., Grieser F.* // Langmuir. — 1995. — V. 11. — P. 1127.
109. *Park Y.H., Kim B.I., Kim Y.J.* // J. Appl. Polym. Sci. — 1997. — V. 63. — P. 619, 779.
110. *Gu Z., Yang X., Lu Z., Wei Y.* // J. Southeast. Univ. — 1994. — V. 24. — P. 103.
111. *Peng X., Zhang Y., Yang J., Zou B., Xiao L., Li T.* // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — P. 3412.
112. *Zhang Y., Xie Z., Hua B., Mao B., Chen Y., Li Q., Tian Z.* // Science in China. Ser. B. — 1997. — V. 40. — P. 397.

113. *Li L.S., Jin J., Tian Y.Q., Zhao Y.Y., Jiang S.M., Du Z.L., Ma G.H., Zheng N.* // *Supramol. Sci.* — 1998. — V. 5. — P. 475.
114. *Li L.S., Qu L., Lu R., Peng X., Zhao Y.Y., Li T.J.* // *Thin Solid Films.* — 1998. — V. 327. — P. 408.
115. *Wang L.J., Li L.S., Li Q., Peng X., Zhao Y.Y., Li T.* // *J. Mol. Cryst. Liquid Cryst. Sci. Techn., sect. A, Mol. Cryst. Liquid Cryst.* — 1997. — V. 294. — P. 473.
116. *Jin J., Li L.S., Tian Y.Q., Zhang Y.J., Liu Y., Zhao Y.Y., Shi T.S., Li T.J.* // *Thin Solid Films.* — 1998. — V. 327. — P. 559.
117. *Liu X.M., Fu S.-Y.* // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2007. — V. 308. — P. 61.
118. *Liu X.M., Fu S.Y., Xiao H.M., Huang C.J.* // *Physica B.* — 2005. — V. 370. — P. 14.
119. *Xiao H.-M., Liu X.-M., Fu S.-Y.* // *Composite Sci. Technol.* — 2006. — V. 66. — P. 2003.
120. *Dubinsky S., Lumelsky Y., Grader G.S., Shter G.E., Silverstein M.S.* // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* — 2005. — V. 43. — P. 1168.
121. *Chien J.C. W., Gong B.M., Madsen J.M., Hallock R.B.* // *Phys. Rev. B.* — 1988. — V. 38. — P. 11853.
122. *Chien J.C. W., Gong B.M., Mu X., Yang Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* — 1990. — V. 28. — P. 1999.
123. *Silverstein M.S., Najary Y., Lumelski Y., Von Lampe I., Grader G.S., Shter G.S.* // *Polymer.* — 2004. — V. 45. — P. 937.
124. *Dubinsky S., Grader G.S., Shter G.E., Silverstein M.S.* // *Polym. Degrad. Stab.* — 2004. — V. 86. — P. 171.
125. *Valente I., Sanchez C., Henri M., Livage J.* // *Industrie Ceramique.* — 1989. — V. 836. — P. 193.
126. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н.* // *Изв. акад. наук. Сер. хим.* — 1995. — С. 1096.
127. *Савостьянов В.С., Жорин В.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Дубовицкий А.В., Топников В.Н., Макова М.К., Пономарев А.Н.* // *Докл. Акад. наук.* — 1991. — Т. 318. — С. 378.
128. *Томашпольский Ю.А., Рыбакова Л.Ф., Федосеева О.Ф., Носкова И.А., Меньших С.А.* // *Неорг. матер.* — 2001. — Т. 37. — С. 75.
129. *Старостина Т.А., Сюткина О.П., Рыбакова Л.Ф., Богатко В.В., Шифрина Р.Р., Вeneвцев Ю.Н.* // *Журн. неорг. химии.* — 1992. — Т. 37. — С. 2402.
130. *Томашпольский Ю.А., Рыбакова Л.Ф., Лунина Т.В., Федосеева О.В., Прутченко С.Г., Меньших С.А.* // *Неорг. матер.* — 2001. — Т. 37. — С. 596.
131. *Oh I.-H., Hong S.-A., Sun Y.-K.* // *J. Mater. Sci.* — 1997. — V. 32. — P. 3177.
132. *Sun Y.-K., Oh I.-H., Hong S.-A.* // *J. Mater. Sci.* — 1996. — V. 31. — P. 3617.
133. *Glasel H.-J., Hartmann E., Hirsch D., Bottcher R., Klimm C., Michel D., Semmelhack H.-C., Hormes J., Rumpf H.* // *J. Mater. Sci.* — 1999. — V. 34. — P. 2319.
134. *Puchegger S., Rennhofer H., Kogler F.R., Loidl D., Bernstoff S., Schubert U., Peterlik H.* // *Macromol. Rapid Commun.* — 2007. — V. 28. — P. 2145.
135. *Kogler F.R., Koch T., Peterlik H., Seidler S., Schubert U.* // *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* — 2007. — V. 45. — P. 2215.
136. *Duan X.-M., Sun H.-B., Kaneko K., Kawata S.* // *Thin Solid Film.* — 2004. — V. 453, 454. — P. 518.
137. *Palacio F., Oliete F., Schubert U., Mijatovic I., Husing N., Peterlik H.* // *J. Mater. Chem.* — 2004. — V. 14. — P. 1873.
138. *Willemin S., Donnadien B., Lecren L., Henner B., Clerac R., Guerin C., Pokrovskii A.V., Larionova J.* // *New J. Chem.* — 2004. — V. 28. — P. 919.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из представленных в этой книге результатов исследований, изучение мономерных и полимерных карбоксилатов металлов по своему внутреннему научному содержанию, методологии и обилию экспериментального фактического материала — по сути, сформировавшаяся междисциплинарная область науки на стыке органической, физической, координационной и химии высокомолекулярных соединений. Ее успехи, вне сомнения, впечатляют. Прежде всего, развит и оптимизован синтетический аппарат, позволяющий практически с количественным выходом получать заданные карбоксилаты непредельных карбоновых кислот.

В химии высокомолекулярных соединений синтезу и чистоте мономеров уделяется первостепенное значение. С этой точки зрения можно говорить о создании нового класса металлоорганических мономеров. При этом на стадии их получения должны быть применены подходы, исключающие их полимеризацию (инертная атмосфера, неводные или двухфазные среды, гидротермальные синтезы, специальные добавки, низкие температуры и др.).

В свою очередь, экспериментальное выявление молекулярной структуры солей непредельных карбоновых кислот представляет собой непростую задачу: разнообразие составов и структур для обычных («насыщенных») карбоксилатов дополняется структурной функцией кратной связи. Чаще всего методы колебательной электронной спектроскопии вкупе с магнито- и γ -резонансной спектроскопией позволяют получить полную количественную информацию о структуре, координационном числе, форме координационного полиэдра, дентатности и способе координации карбоксильного лиганда. Наиболее распространенной являются бидентатно-мостиковая, бидентатно-циклическая или хелатная координации. Часты случаи их комбинации в одной молекуле.

Кристаллохимические исследования непредельных карбоксилатов металлов, в отличие от насыщенных аналогов, к сожалению, не столь многочисленны. Это же относится и к полиядерным комплексам металлов с непредельными карбоксилатными лигандами. Отнесем такие исследования к перспективным направлениям в этой области

Уникальным методом получения металлополимеров, каждое мономерное звено которых связано с эквивалентом металла, является полимеризация непредельных карбоксилатов металлов, но, к сожалению, развита лишь ее радикальная ветвь. Хотя часто и наблюдаются отклонения от основного уравнения свободнорадикальной полимеризации, обусловленные различными причинами, кинетика таких процессов изучена достаточно основательно: найдены эффективные иницирующие системы, в том числе и разработанные специально для таких мономеров, включая и подходы ATRP. В этой книге анализу полимеризационных проблем уделено значительное внимание, рассмотрены конкурентные реакции, процессы стереорегулирования, альтернирования в сополимеризации. В реакциях сополимеризации непредельных карбоксилатов с мономерами традиционного типа заключены и наибольшие проблемы. Несмотря на то, что уже приложены значительные усилия к их решению, предстоит сделать несравненно больше для того, чтобы добиться хотя бы относительной ясности. На некоторых объектах (в наибольшей степени на примерах оловосодержащих карбоксилатов и некоторых других) уже получены весомые результаты по сополимеризации со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом и др. Глубокое понимание протекающих при этом процессов может существенно обогатить и общую теорию радикальной полимеризации. В меньшей степени исследованы полимеризационные превращения карбоксилатов ацетиленового типа и почти не изучены — диенового типа.

Металлополимерные системы обладают практически неограниченными возможностями в молекулярной и надмолекулярной структурной организации: формировании агрегаций и мультиплетов в иономерах, образовании трехмерных сетчатых полимеров с необычной топологической структурой, а также со взаимопроникающими совместимыми сетками. Особое место занимают гибридные супрамолекулярные структуры. К перспективным синтетическим стратегиям отнесем и интеркаляционную химию с участием акрилат-ионов с последующей полимеризацией в межслоевом пространстве высокоорганизованных неорганических сред, жидких кристаллов, мицелл, двухслойных липидов и др.

Значительный интерес представляет сопоставительный анализ полимерных карбоксилатов металлов, полученных взаимодействующими методами — полимеризацией или сополимеризацией соответствующих мономеров и методами полимераналогичных превращений — с использованием заранее полученных поликислот. Последний подход сравнительно давно и успешно развивается с использованием синтетических, искусственных и природных поликислот. Именно эти объекты (как правило, с предварительной ионизацией полимерных кислот) явились основой для построения различных теоретических схем связывания ионов металлов с макромолекулярными лигандами, а также для установления кооперативного характера взаимодействий в таких системах. При этом способность карбоксилат-иона к связыванию катионов металлов существенно зависит от его полимерного окружения: равномерно ли он расположен в полимерной цепи (включая стереорегулярную структуру), имеет ли полимер сшитую структуру, находится ли он в сополимерной макромолекуле со статистическим, альтернантным или блочным (привитым) распределением.

И все же наиболее сложным представляется связывание разнородных ионов металлов с поликислотами (как в случае сополимеризации металломономеров с ионами различных металлов, так и в полимераналогичных превращениях). Это одно из интереснейших направлений как по применению получаемых продуктов, так и в теоретическом отношении. Данная область лишь начинает развиваться, и от нее можно ожидать важных результатов.

Движущей силой развития почти любого направления науки является его практическая перспектива. Мономерные и полимерные металлокарбоксилаты — кладезь катализаторов различных реакций основного органического синтеза, новых типов материалов, включая магнитные, электрические, оптические, сенсорные и др., и как реализованных, так и потенциальных реагентов для улучшения свойств традиционных полимеров. Уже сравнительно давно они используются в качестве сорбентов, флокулянтов, водопоглощающих материалов. И все же мы находимся лишь в самом начале пути выявления возможностей таких перспективных материалов. В самое последнее время обнаружены методы превращения изолированных ионов металлов в поликислотах в металлополимерные наноконпозиты, при этом поликарбоксилатная матрица выполняет функции стабилизатора — агента, защищающего формирующиеся наночастицы от их дальнейшей агрегации. Это направление исследуется особенно интенсивно.

В теоретическом плане можно ожидать появления новых иницирующих систем (и не только радикального типа), выявления новых механизмов полимеризационных превращений (в том числе радикально-координационных, ионно-координационных). На всех этапах анализа в этой книге подчеркивалась тенденция карбоксилатов к формированию координационных полимеров, в том числе и **3D-типа**.

Продолжение систематических углубленных исследований в этом направлении будет способствовать решению важнейших проблем — получению материалов с необычными свойствами и одновременному развитию теоретических представлений по синтезу и полимеризации мономеров новых классов.

Наконец, особо отметим, что в настоящей книге рассмотрены лишь полимеризационные превращения неопределенных карбоксилатов. За ее рамками остался анализ других, не менее важных реакций — гидрирования, изомеризации, гидросилилирования, эпоксидирования, озонирования и др.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность антимикробная 240
Алмазоподобная структура 118
Антиферромагнитный обмен 73, 74, 250
Батареи литий-ионные 234
Био-
 аккумуляция 236
 активность 239
 миметические системы 12
 полимеры 188
 совместимость 369
Взаимодействия
 антиферромагнитные 73, 76
 ван-дер-ваальсовские 268, 269, 348
 внутримолекулярные ферромагнитные 100
 дальнего порядка 99
 π -дативные 103
 кооперативные 230
 металл-металл 78
 модель доминантного ферромагнитного 100
 обменные параметры 101
 сверхобменные 88, 95
 π - π -укладка 271, 272
 ферромагнитные 99, 100
Выход радиационно-химический 220
Вулканизация каучуков 269
Возобновляемые источники (ресурсы) 23, 234
Вязкость характеристическая 190, 268
Газы, поглощение 272
Гидролиз 41, 44, 145, 191, 210, 211, 381
Гидрогенолиз 181, 331
Галатополимеры 180
Гели
 абсорбирующая способность 316, 317, 322
 гидродинамический радиус частиц 370
 ксерогель 315
 нижняя критическая температура набухания 319
 равновесная набухаемость 314
 рН-чувствительное поведение 321
 степень набухания 319, 320
Гетерометаллические поликомплессы 228
 ассоциаты полиядерные 230
 ионные мостиковые 230
 «комплексы комплексов» 228
 наслаивание ионов металлов 229
 статистическое распределение ионов металлов 229
Дикарбоновые кислоты
 квадратно-пирамидальная координация 90
 кислые соли 80
 координационные полимеры 80
 линейные или трехмерные металлохелаты 90
 молекулярная структура 81
 α , β -ненасыщенные 102

- β, γ -ненасыщенные 103
 - элементозамещенные 12
- Двухфазная система 83
- Детоксиканты 188
- Дифракция нейтронов 82
- Диссоциация при столкновении 110
- Закон Кюри–Вейса 74, 83, 99, 229
- Ионообменные смолы 215
 - степень ионизации 216
 - концентрирование, разделение металлов 12
- Изотерма адсорбции Ленгмюра 222, 323, 325, 330
- Иммунологические адъюванты 239
- Интеркаляция
 - акрилат-ионов 272
 - интергелевые взаимодействия 354
 - комплексов внедрения в ациклодекстрин 277
 - полиэлектролитные комплексы 353
- Иономеры
 - агрегаты ионных пар 246–249
 - водорастворимые 188
 - выделение ионов металлов 187
 - вязкоупругие свойства 259
 - домены 248, 260
 - жидкокристаллические 252, 275
 - ионная фаза 260
 - как компатибилизаторы 300
 - кластеры кластеров 262
 - коалесценция дисперсной фазы 301
 - малые рассеивающие структуры 260
 - микрофазовое разделение 256, 260
 - мицелло-подобные агрегаты 275, 277
 - модели 248
 - модуль эластичности 298
 - мультиплеты 248, 250
 - переработка из расплава 298
 - переход порядок–беспорядок 259
 - прочность и удлинение на разрыв 298
 - сверхколлапсированное состояние 261
 - специфические свойства 247
 - стабильные эмульсии 247
 - температуры стеклования 254, 255
- Закон электростатических взаимодействий 198
- Защита металлов 232
- Карбоксилат-ион 11, 12, 63, 65, 390
 - акцепторные свойства 73
 - ряд устойчивости 204
 - специфическое связывание 200
 - спиральная конформация 211
 - темплатные комплексы 277, 330
- Каучуки
 - вулканизация 300, 301, 302
 - плотность сшивки 303–305
- Карбоксилаты металлов
 - гетеролигандные комплексы 36
 - π -комплексы 119
 - принципиальные проблемы 13
 - подходы химии высокомолекулярных соединений 14
 - получение 24, 33
 - степень ковалентности связи 73
 - ферромагнитное поведение 99
- Карбоксилатная функция 12, 15, 63, 65, 96, 322, 388
- Карбоновые кислоты
 - ацетиленкарбоновые 23
 - высыхающие жирные 22
 - гидрофобномодифицированные 352
 - делокализация двойной связи 13, 65
 - диацетиленовые 15, 83
 - диеновые 22
 - β -дикарбоновые 22
 - димеризация поликислоты 200
 - донорно-акцепторные свойства 13, 65
 - допированные металлокластерами 373

- кислорода 13
- классификация 188
- константы основности 13, 22, 23 30.31, 33, 103
- кратная связь, специфика 14, 65
- ненасыщенные ацильные производные 34
- α, β -ненасыщенные 20, 101, 15
- β, γ -ненасыщенные 159
- непредельные 19
- одноосновные моноеновые 20
- π -олефиновые лиганды 20, 34, 65, 103
- полиненасыщенные жирные 21
- ряд донорно-акцепторной способности 24
- синтезы 20
- стереоизомерные формы 21
- α - и β -элеостеариновые 22
- Катализ**
 - межфазный 232
 - окислительный 333
 - ферментативный 333
 - гетерогенно-гомогенный цепной процесс 335
 - реакции этерификации 339
 - реакции гидроксирования циклогексена 339
- Катализаторы**
 - активность в рядах 337
 - биметаллические 340
 - бифункциональные 165
 - взаимодействия CO_2 с этиленом 42
 - гидрирования 331
 - изомеризации 40
 - иммобилизованные 330
 - межфазного переноса 83
 - мультиметаллические гетерогенные 333
 - само-иммобилизованные 331
- Квантово-химические расчеты** 13, 65, 118
 - метод самосогласованного поля Фенске–Холла 102
- Квантовый выход** 311
- Керамика**
 - компоненты ВТСП 379
 - сверхпроводящая 180, 377, 380
 - синтез полимер-опосредованный 377
- Кластерсодержащие мономеры** 114
 - кластеры кластеров 114
 - сборка полиядерных комплексов из моноядерных 114
 - сополимеризация 114
 - стафилоядерные структуры 116
- Клубок**
 - компактный 204, 207
 - сжатие 201, 269
 - степень свернутости 190
 - со стабильной конформацией 261
- Константы**
 - комплексообразования 193, 194, 196, 205, 315
 - Ленгмюра 324
 - образования ступенчатые 194, 204
 - стабильности 104, 106, 200
- Комплексы**
 - биядерные 38, 40, 72
 - внутримолекулярные 195, 207
 - высокомолекулярные карбоксилаты металлов 231
 - высокоспиновые октаэдрические 74
 - изменение свободной энергии образования 197
 - кооперативный характер взаимодействий 196
 - координационная сфера 208
 - координационный узел 216
 - межмолекулярные 195
 - разнолигандные 37
 - π -связанные 101, 102
 - синдио- и изотактических поликислот 212
 - скорость реакции образования 195
 - термодинамические характеристики образования 197, 206, 213, 214
 - тетраядерные 32, 33, 74

- типы (моноядерные тетрагональные, полиядерные ассоциаты) 201
- уровни пространственной организации 197
- центросимметричные 82
- f*-элементов 208
- Концентрирование металлов 187, 321, 322, 323, 325
- Координационное число 201, 235, 361, 388
- Ламеллы 226, 275
- Лекарственные препараты 188
- Лиганды
 - апикальные 77
 - асимметрическая координация 106
 - блок-сополимеры 217, 225
 - гелеобразные 215, 217
 - конкуренция 96
 - микросетчатые 215
 - нейтральные 96
 - полимеризационноспособные 43
 - полимерные кислоты 198
 - привитые 217, 219
 - смешанного типа 230
 - фумаратные типы 95
- Магнитная восприимчивость 74, 381
- Магнито-концентрированные системы 88, 381
- Масс-спектр положительных ионов 110
- Макромолекулярные металлокомплексы 187
- Магниты
 - молекулярные 32
 - характеристики 251
 - 12-ядерные оксокомплексы Mn 114
- Материалы
 - керамические 232
 - композиционные 217
 - магнитные и радиопоглощающие 378
 - наноструктурированные оксидные 374
 - органо-неорганические 230, 233
 - радиационнозащитные 307
 - сверхпоглощающие 314
 - суперпарамагнитные 381
 - схема получения 233
- Матричный синтез 220
- Мембрана
 - ионообменная 221
 - на основе КМЦ 235
 - перфузионные характеристики 322
 - полимерные 322
 - полисульфоновая 187
- Металлов алкоксиды 39
- Металломономеры
 - активность 167
 - дегидратация 151, 153
 - жидкокристаллические 132, 148, 149, 273, 276
 - ионизирующиеся 134
 - мезогенные 274
 - параметры элементарной орторомбической решетки 156
- Металлосодержащие полимеры
 - ансамбли типа «гость-хозяин» 270
 - взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) 265, 268, 269
 - водопоглощающие свойства 316, 317
 - водорастворимые 188
 - диэлектрические свойства 265
 - дополимеризация двойных связей 284, 294
 - композиционная однородность 295
 - кристаллизация 262, 300
 - люминесцентные и фотохимические свойства 307–310
 - междисциплинарность, проблемы 14
 - межцепное координационное взаимодействие 287, 294
 - механизм связывания, смешанно-диффузионный 216
 - микроструктура 167
 - молекулярные массы 129, 130, 136, 152, 159, 202, 231, 275, 350
 - «настроенные» 324–329
 - поликонденсация прекурсоров 11

- полимеризация металлосодержащих мономеров 11, 15, 19
- посттермическая обработка 295
- пространственно-сетчатая структура 145, 147, 201
- радионуклиды 326, 329
- реакции полимераналогичных превращений 11, 16
- смешаннолигандные 221
- совместимость с другими полимерами 268, 299, 300
- сорбенты 321, 323
- способы получения 11
- степень кристалличности 148
- степень ненасыщенности 286
- супрамолекулярные комплексы включения 270
- температура деструкции 295
- термостойкость 295–297
- формирование микропор 271
- фотостарение 313
- циклическое связывание 222
- Металлопротеины 12, 107
- Металлоферменты 12
- Метод
 - АСМ 348
 - аэрозольного осаждения и пироллиза 379
 - Бьеррума 194
 - Восстановительные 368
 - Грегора 194
 - динамико-механического термического анализа 254
 - Золь-гель (гидролиз/конденсация) 374–376
 - комбинации 203
 - конденсационный 180
 - лазер-индуцированной флуоресценции 207
 - малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS) 248, 250, 252, 261
 - масс-спектрометрического исследования фрагментации 357
 - математического планирования 175
 - молекулярного динамического моделирования 261
 - обмена лигандов 225
 - окислительного растворения металлов 231
 - остановленной струи 205
 - равновесного диализа 214
 - редкоземельного зонда 248
 - Скэтчарда 192
 - тангенс угла механических и диэлектрических потерь 253
 - тушения люминесценции 205
 - Хилла 192
 - широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (WAXS) 250, 253
 - EXAFS-исследования 13, 110, 112, 248, 361
 - FTIR 365
- Микрофазы 227, 377
- Мицеллы 226
 - везикулы 277
 - водорастворимая супермицелла 369
- ККМ 275
 - обратные 231, 368, 377
 - полимерные 275
 - популяции 368
 - схема формирования 278
 - триблочные 368
- Нанокomпозиты
 - агрегативная устойчивость 348
 - в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) 377, 378
 - в форме нановолокон 371
 - гибридные с морфологией «ядро-оболочка» 372
 - дендримерные 348
 - зародышеобразование частиц 351, 360
 - инкапсулированные 347
 - конъюгат полимер–наночастица 349
 - латерально-ориентированные проволоки 350
 - методы «сборки» наночастиц 354
 - методы измельчения и диспергирования (сверху вниз) 354
 - механизм образования 356
 - микрогелевые 378
 - микроструктура 354
 - молекулярные предшественники 347

- морфологические особенности 365
- на молекулярном уровне 260
- на основе магнетита 370
- на основе минеральных глин 317, 370
- образование новой фазы 356
- органо-неорганические 16, 373, 375
- пленки сегнетоэлектрические 379
- пленочные 348
- полимерные микрогелевые 369
- распределение наночастиц по размерам 355
- с жидкокристаллическими полимерами 349
- самоорганизация 353
- синтезы восходящие (снизу вверх) 354
- стабилизаторы наночастиц 347
- твердые магниты 378
- температура нуклеации 366
- термические превращения металлмономеров 354
- устойчивые дисперсии 349
- шпинельные ферриты 378
- Нанокристаллы
 - гетерометаллические 347
 - квантовые точки 353, 368
 - полупроводниковые сульфиды металлов 366
 - сокристаллизаты 354
 - средний диаметр 369
- Неоднородность композиционная 195
- Неводные среды 225
- Оксокарбоксилаты
 - двух- и трехзарядные кластерные катионы 112
 - кластеров функционализированные 373
 - метакрилат-замещенные 374
 - органо-неорганические гибриды 262
 - плоское ядро Fe_3O 109
 - полиядерные 32, 39, 43, 77, 93, 155
 - с неопредельными лигандами 16
 - структурные данные 112
 - тетраядерные 72
 - титана 36, 40
 - титана-циркония 40
 - трехъядерные 30.43
- Обработка плазмохимическая 219
- образование стереорегулярных (изотактических) структур 220
- схема установки 220
- Параметр Харвурда 178
 - кооперативности 196
- Покрyтия эмульсионные 234, 347
- Полимеры
 - взаимопроникающая трехмерная сетка 95, 97
 - гели 263, 264, 369
 - двумерная цепь 95, 113
 - зигзагообразная цепь 97, 112, 157, 211
 - координационные структуры 79, 89, 91, 93
 - лазерно-активные среды 312
 - молекулярная гетероцепь 97
 - «нагружение» 216
 - одномерная цепь 100
 - одномерные ленты 97
 - светоизлучающие диоды 311
 - стереорегулярные поликислоты 210, 262
 - структуры кластердопированные 380
 - сурфактанты 348
 - темплаты 369, 371
 - тетраядерные гидроксо-фрагменты 113
 - топология 95
 - трансформация от двумерного до трехмерного 94
 - трафаретные 324, 326
 - хелатные структуры 264
 - эффективность сшивания 265
 - эффекты 239
- Полимер-подложка 217
- Полимеризация
 - анионная 133, 144, 226
 - аномальные присоединения 280
 - в кристаллической решетке 150

в массе 145
виниловых мономеров 339
внутримолекулярна дезактивация 142
воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций 171, 250
гетерометаллические комплексы 32, 38, 74, 77
диффузионно-контролируемая 279
инициирование 130
интеркалированных акрилат-ионов 272, 273
искажение геометрии мостиковых групп 284
кинетические параметры 129, 134, 139, 140, 149, 189
комплексно-связанных мономеров 178
константы скоростей 129, 134, 153
контролируемая 133
координационные соединения 12, 83
матричная по механизму *zip* 278, 279
непредельных карбоксилатов металлов 129
низкотемпературная 145, 153
обрыв кинетических цепей 142, 282
перестройка структуры ближайшего окружения 285
пост-эффект 153, 218
радикальная 129
реакции передачи цепи 130, 189
региоспецифические эффекты 147
ряд активности 140
самоорганизация металлокарбоксилата 149
стереорегулирование 143
стереохимическая конфигурация 144, 149
твердофазная 132, 150, 151
термическая 151, 282
уравнение скорости 129, 136
фотоиницированная 132, 152

фронтальная 150
эмульсионная 136, 255
энергия активации 138, 140, 151
Полиэтиленоксид 133, 271, 277
Полипропиленгликоль 231, 271
Полиэлектrolитные комплексы 278
самособирающиеся поликатионы 230
слои 133
цементы 233
Принцип
«все или ничего» 196
Флори 194
Потенциалы восстановления стандартные 142, 283
Потенциала градиент 314
Природные полимеры
актинидные комплексы 239
альгиновые кислоты 235, 317
гуминовые вещества 236
деацетилированные производные 235
карбоксиметилцеллюлоза 235
константы образования 238
пектины 235, 235
полисахариды 234, 322
полиэлектrolиты 239
системы 188
сшивание 236
фульвокислоты 236
целлюлоза 234
pH-индуцированные переходы 191
Процессы
метаболические 12
окислительно-восстановительные 282
релаксационные 259, 319
термочувствительный переход 319
Разделение
ионов металлов 187
смеси бензол/циклогексан 322
Разложение металлополимеров
кинетика 358
сегрегация гетероструктур 367
спрей-пиролиз 379
температурные области 151, 152

Распределение по длинам блоков 195

θ -Растворитель 190

Реакции

внешнесферного замещения 43

восстановления иона металла 80

диспропорционирования пероксида водорода 336, 337

инициирования 335

ионообменные 322

карбидирования 359

нуклеофильного замещения 35

обменные 37, 38, 181

окисление циклогексена 333, 334, 336

окисления 41, 159, 331, 359

окислительного присоединения 43

перезтерификации 36

рентгеноиндуцированные 157

специфика цепных молекул 195

топохимические 157

транс-присоединения 40

циклизации 166

этерификации 263

РФЭ-спектры 142, 143

Светофильтры

влияние стереорегулярности 313

полосовые и отрезающие 312

Селективная экстракция 12

фенола 322

Сегмент Куна 190

Соединения металлоорганические 40, 203

Сополимеры

азеотропные 178

волоконнообразующие 180

высокофункционализированные 23

гетерометаллические 170

микроструктура 146

молекулярная масса 178, 181

состав 160, 167

статистические 171

триадные последовательности 166

Сополимеризация

альтернирующая тенденция 164, 167

бинарная гетерометаллическая 180

гетерометаллическая 174

диаграммы составов 171, 174, 180

«заготовки» мономеров 178

константы 161, 163, 165, 168, 169, 175

константы относительной реакционной способности мономеров 161, 166

резонансная стабилизация 160

ряд катионов 161, 163, 167

ряды мономеров 176

твердофазная 180

тройная (терполимеризация) 144, 173, 176, 178, 179

Сопряжение

протяженность 20

π - π 65

Спектроскопия диэлектрическая 147

Спектры диффузионного отражения 75

Способы получения

гидротермальные 32, 388

золь-гель синтез 38, 379

темплат-опосредованные 368

Структура

влияние конформации лиганда 94

влияние условий синтеза 92, 93

внутримолекулярные циклические 266

вторичная 89

высокосимметричные двумерные 269

«волосатый мяч» 226

коллоидная 352

микрофазно разделенная 225

надмолекулярная 16

организация 157

проекция 77

связывающего узла 199

семичленные хелатные циклы 90, 91

сжатая 191

спектры 83

супрамолекулярная 16, 33, 273

трехмерная сетчатая 263

- циклическая вторичная 191
- электронно-разобшенная 230
- «щетинистая» поверхность 230
- Структурирование воды 191
- Сурфактанты 226
- Сшивки частота 315
- Техника
 - биомедицинская 233
 - Ленгмюра–Блоджетт 377
 - магнитно-резонансной визуализации 314
 - молекулярного распознавания 324
 - радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) 372
- Тип
 - координации 12, 13, 14, 63, 65, 103
 - хемосорбции 350
- Титрование
 - вискозиметрическое 212
 - потенциометрическое 30, 190
- Топохимические реакции
 - геометрия кристаллической решетки 153
 - полимеризация 97, 157, 159
 - постулаты 156
 - факторы 147
- Трехъядерные карбоксилаты
 - кродонаты 38
 - оксоцентрированные
- Трифлатные группы 44
- Тригональный атом кислорода 92
- Триденатная координация 71, 79
- Ультрафильтрация 187
- Умные материалы 13, 187, 192, 317, 352
- Упаковка пространственная 157
- Уравнение
 - Гендерсона–Хассельбаха 190
 - Кольрауша 261
 - материального баланса 193
 - связывающие молекулярную массу с константой комплексообразования 203
 - скорости диспропорционирования пероксида водорода 337
- Устойчивость
 - инверсии рядов 216
 - системы ион-полимер 192
- Факторы
 - Дебая–Веллера 361–364
 - стерические 71
- Феракрил 239
- Ферменты
 - иммобилизованные 188
 - рибонуклеазы 190
- Числа
 - гидратации 191, 208
 - Аббэ 306
- Циклы
 - 4- и 14-членные 100
 - 4.5-членный олефин-карбоксилатный 106
 - 6-членные 112
 - 8- и 28-членные 97
 - восьмичленный 105
 - металлопорфирина 340
 - порфириновые 322.323
 - реакционные 370
 - хелатный семичленный 338
 - четырёхчленные 71, 83
- Циклический металлоостов 103
- Циклодимеризация 148, 189
- Цепь
 - ацетилен-ацетиленовых контактов 117, 157
 - бесконечных контактов 156, 269
 - взаимодействия с наночастицей 349
 - дефектность (разнозвенность) 280
 - из полиэдрических металлоцентров 118
 - локальная жесткость 195
 - локальные изменения 210
 - «материнская» полимерная 278
 - модель конформации 262
 - «нагружение» металлом 227
 - палочкообразная (стержневидная) 190
 - сжатие 212
 - типы разнозвенности 280, 281
- Шиффа основания 40
- Экотоксикология 188
- Энергия
 - кристаллической решетки 116, 156
 - распаривания электронов двойной связи 13

- связи 143
- ионизации 13, 20, 64, 68
- Энтропии потери 196
- ЭПР-спектры 131
- Эффективный магнитный момент 73, 74, 83
- Эффект
 - защитные свойства 306
 - исключенного объема 268
 - конформационные полимерной цепи 348
 - радиационные (деструкции и сшивания) 305
- размерный 350
- темплатный 324
- цепи 195
- Электропроводность молярная 73, 137, 281
- Электронные переходы 75
- Электростатическое отталкивание 189, 190, 211
- Электроды металлоионные селективные 188
- Энергия конформационного перехода 191
- Ядра неорганические 232

*ПОМОГАЙЛО Анатолий Дмитриевич
ДЖАРДИМАЛИЕВА Гульжиан Исаковна*

МОНОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

Редактор *Е.Б. Гугля*
Оригинал-макет: *Т.В. Андреева*
Оформление переплета: *Н.В. Гришина*

Подписано в печать 30.10.09. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 29,6. Тираж 200 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmisale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9221-1174-4

