

УДК 541.49:541.6

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ и В. А. Каргин

Обширные возможности катализа с помощью макромолекулярных соединений вызвали повсеместный интерес к этой сравнительно новой области химической науки; число публикаций по этой проблеме, начиная с пятидесятых годов, непрерывно увеличивается. Так, например, много работ посвящено использованию сульффонитов в качестве катализаторов реакций гидролиза и этерификации, гидратации и дегидратации, алкилирования, а также различных реакций конденсации (см. обзор Полянского¹, работы японских авторов² последних лет и др.). По применению макромолекулярных катализаторов и инициаторов в реакциях полимеризации тоже накопился значительный материал. Например, вышеупомянутые сульффониты использовались как катализаторы полимеризации изоамилена, бутилена, диенов¹ и винилалкиловых эфиров³. Макромолекулярные радикалы, получаемые в результате реакций передачи цепи⁴, фотооблучения, воздействия механической энергии⁵ или химических превращений реакционно-способных групп⁶ уже широко используются для синтеза привитых или блок-сополимеров. Подобные и другие полимерные системы могут быть синтезированы и на макромолекулярных анионах, получаемых в виде макромолекулярных катализаторов Циглера — Натта⁷, макромолекулярных радикал-анионах или дианионах⁸, на макромолекулярных металлоорганических соединениях типа полилитийполистирола⁹ или полилитийполиэтилена¹⁰ и т. д.

К этой же области исследований относятся работы по катализу реакций на макромолекулярных комплексных соединениях. Настоящий обзор, не претендуя на исчерпывающую полноту, охватывает важнейшие, опубликованные до 1968 г., работы по катализу реакций органических и неорганических веществ с помощью макромолекулярных (и, для сравнения в ряде случаев, низкомолекулярных) комплексных соединений. Библиография — 84 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Реакции окисления-восстановления и разложения	2223
2. Полимеризация и сополимеризация	2232
3. Каталитическая активность и структура макромолекулярных хелатов	2240

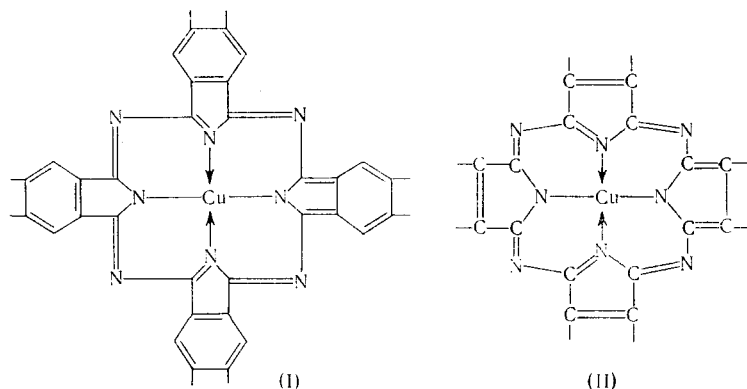
1. Реакции окисления-восстановления и разложения

С самого начала изучения катализа с помощью макромолекулярных комплексов наибольшее внимание исследователей уделялось их каталитическому действию в различных окислительно-восстановительных реакциях*. В этой области одними из первых явились работы Рогинского и сотр.^{11, 12}, которые изучали каталитические свойства макромолекулярных хелатов с системой сопряженных связей.

* Данные о каталитических свойствах низкомолекулярных комплексов известны давно; из соображений удобства изложения они будут нами рассматриваться и сравниваться с каталитическими свойствами макромолекулярных комплексов аналогичного строения.

Так, Рогинским, Берлиным и сотр.¹¹ исследована активность ряда полифталоцианинов меди с различными электрофизическими свойствами в реакции разложения H_2O_2 . Самую высокую каталитическую активность наблюдали у полифталоцианина, обладающего наибольшей электропроводностью при комнатной температуре и наименьшим значением энергии активации электропроводности. Самая низкая активность обнаружена у полимеров с наименьшей электропроводностью и наибольшей $E_{кат}$; авторы пытались связать электрофизические свойства и каталитическую активность полифталоцианинов. Аналогичная попытка была сделана ими и при исследовании реакции окисления алкилароматических и циклических углеводородов на макромолекулярных фталоцианинах¹².

Авторы сравнивали скорости окисления различных углеводородов на полифталоцианинах меди типа (I), а также каталитическую активность полимерных и мономерных фталоцианинов меди в реакции окисления кумола до гидроперекиси с активностью полимерных комплексов тетрацианэтилена и меди, представляющих собой, по-видимому, азопорфириновые макроциклические структуры типа (II):

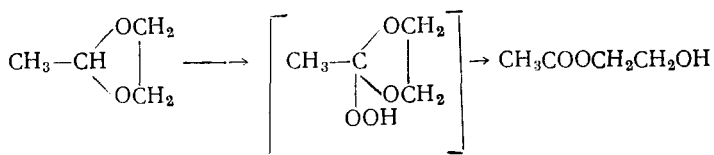


Оказалось, что полифталоцианины активнее мономерного аналога и что тетрацианэтиленовые полимеры активнее полифталоцианинов; причины этого различия авторы не рассматривают. Манеке с сотр.¹³ также исследовали аналогичные полихелаты, полученные из ацетилацетонатов металлов и тетрациантитофена (-фурана), *p*-фенилендималонитрила или *o*-фталодинитрила.

Для объяснения механизма каталитического действия макромолекулярных комплексов с сопряженными связями Берлин с сотр.¹⁴ делают предположение, что наличие ацетилацетонатных участков в азопорфириновых структурах (II) обуславливает инициирование цепного распада полимера с образованием перекисных радикалов. Они приходят к выводу, что при окислении, например, кумола в присутствии полифталоцианинов меди, необходимо наличие на поверхности катализатора кислорода в виде недиссоциированных молекул или в виде ион-радикалов.

Каталитическая активность смешанных Cu, Fe-полифталоцианинов в гетерогенной реакции окисления кислородом ацеталей альдегидов недавно описана в интересных работах Иноуэ, Кида и Имото^{15, 16}.

Принимая, что основным продуктом окисления этиленацетала ацетальдегида является моноацетат этиленгликоля (наряду с уксусной кислотой, ацетальдегидом, этиленгликолем и водой), авторы предлагают следующую схему реакции:



Каталитическая активность этого полимерного комплекса при окислении других ацеталей или кумола значительно ниже (рис. 1).

Каталитическая активность сильно зависит от соотношения металлов Cu—Fe или Mo—Fe и от энергии активации электрической проводимости полифталоцианина. Отмечена высокая селективность исследуемых полимеров и синергический эффект благодаря взаимодействию двух редокс-атомов металлов через систему сопряженных связей, поскольку реакция не катализируется ни Cu-, ни Fe-, ни Mo-полифталоцианинами, ни их смесями¹⁶.

Окисление углеводов в присутствии низкомолекулярных хелатов было известно уже в 50-х годах, и сейчас ацетилацетонаты и другие хелатные соединения нашли промышленное применение для этих целей.

Ацетилацетонаты Cu и Co используют, например, при жидкофазном окислении толуола и этилбензола кислородом или воздухом до соответствующих альдегидов и кислот; скорость реакции периодически повышают, добавляя неорганические адсорбенты типа Al_2O_3 или кизельгура¹⁷.

Изовалерилацетонат кобальта применяют в промышленности для каталитического окисления первичных, вторичных (но не третичных) алкилбензолов до соответствующих кислот¹⁸. Салкамин (биссалицилальдиминат кобальта) широко используется для промышленного дезодорирования нефти (за счет окисления кислородом воздуха меркаптанов до дисульфидов¹⁹) или для удаления растворенных в углеводородах кислородсодержащих примесей²⁰.

Возвращаясь к рассмотрению окислительно-восстановительных реакций на макромолекулярных комплексных соединениях, укажем, что в 1962 г. фирма Дюпон²¹ сообщила об исследованиях катализа большого числа реакций в присутствии полихелатов: окисления изовалерианового альдегида, метакролеина, фурфурола и коричневого альдегида до соответствующих кислот и аскорбиновой кислоты — до дегидроаскорбиновой; восстановления нитробензола до анилина и нитроциклогексана — до нитрозоциклогексана (циклогексаноноксима); восстановления ионов металлов (Ag, Hg, Fe) до низшей валентности и т. д. Строение и свойства полихелатов не приводятся, упоминается лишь, что в качестве макромолекулярных лигандов используют салицил- или резорцин-формальдегидные смолы, политиосемикарбазиды, полиоксисмы, полиаминоэтирол-N, N-диуксусные кислоты и другие полифункциональные полимеры.

Выбор полимерного лиганда для получения макромолекулярных хелатов, пригодных для катализа указанных окислительно-восстановительных реакций, по заключению авторов, определяется главным образом стабильностью образующегося полихелата (константы стабильно-

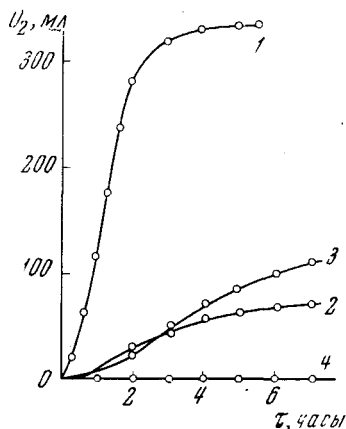
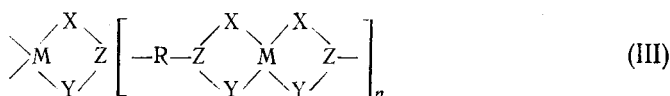


Рис. 1. Скорость абсорбции O_2 в присутствии Cu, Fe-полифталоцианина в реакциях окисления: 1 — этиленацеталь бензальдегида; 2 — этиленацеталь бензальдегида; 3 — кумола; 4 — диметил- и диэтилацеталей

сти или образования не приводятся), а выбор подходящего для комплексообразования металла — его редокс-потенциалом. Оба эти фактора, как известно, существенно влияют на скорости реакций, катализируемых низкомолекулярными комплексными соединениями. Так, например, Sn^{II} -полиформальдегидсалицилат восстанавливает ионы серебра до металлического Ag практически мгновенно, а Sn^{II} -полиаминостирол-N,N-ди-ацетат — в течение 10—15 минут. Нитроциклогексан восстанавливается количественно до циклогексаноноксима в присутствии указанных полихелатов Fe^{II} , Cu^{I} и Sn^{II} за 24—36, 4 и 1 час соответственно²¹.

Реакционная способность полимерных хелатов переходных металлов линейной или сшитой структуры (III)



и их мономерных аналогов была изучена Боресковым, Кейер и сотр.^{20–25} в ряде реакций; на скорость разложения оказывали сильное влияние как природа металла, так и строение органического лиганда.

Сопоставление величин электропроводности и каталитической активности полихелатов не позволило авторам найти между ними какой-либо связи²². Так, например, Zn- и Cu-полихелаты тиокарбаматного типа 2 (S, N) * обладают электропроводностью $10^{-9} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$, а полихелаты Ni — порядка $10^{-13} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$, в то же время каталитическая активность полихелатов Cu и Ni высока, а полихелаты Zn каталитически неактивны. Это, по-видимому, вызвано тем, что хемосорбция и катализ в основном определяются не полупроводниковыми свойствами полимера в целом, а только лишь электронным состоянием металла в хелатном узле; последнее обстоятельство и обуславливает сильное влияние окружения металла в координационном центре на каталитические свойства полимера.

Кейер, Вайнштейн и сотр.^{27–30} показали, что исследование рентгеновских спектров поглощения является эффективным средством для установления состояния металла в координационных центрах хелатных соединений. С его помощью удалось оценить и сопоставить величины эффективных зарядов, сосредоточенных на атоме меди в молекулах различных хелатных соединений, установить корреляцию этих величин с реакционной способностью полимерных хелатов, а также показать, в каком направлении изменяется величина заряда на атоме металла при изменении структуры лиганда. Это позволило провести непосредственное экспериментальное исследование характера взаимодействия полихелатов типа Cu — 2 (S, N) с реагирующими веществами.

Так, при разложении N_2H_4 за первый час практически не происходит изменения величины эффективного заряда $\eta_{\text{эф}}^{\text{д}}$, а за следующие 15 часов заряд меняется приблизительно на 0,15 е. При окислении изопропилбензола за 10 часов зафиксировано противоположное по знаку изменение заряда меди приблизительно на 0,2 е. Таким образом, изменение заряда центрального атома полихелата указывает на непосредственное взаимодействие реагирующих веществ с полимером. В частности, при разложении N_2H_4 направление смещения K-края поглощения меди в полихелате и знак изменения заряда на атоме Cu указывает на частичное восста-

* Комплексные соединения могут иметь разнообразные координационные центры, которые, согласно классификации Кельвина и Мартелла²⁶, могут быть представлены схематически и будут обозначаться далее как 2(OO), 2(O, N), 2(N, N), 2(S, N), 2(S, S), 2(O, S) и т. п. (для случая бидентатных лигандов).

новление меди в ходе реакции²⁷⁻³⁰. На основе полученных рентгеновских К-спектров поглощения меди в полихелатах типа 2(S, N) были рассчитаны $\eta_{\pi}^{\text{эф}}$ в зависимости от их молекулярного веса (от 600 до 3100). Оказалось, что с увеличением степени полимеризации $\eta_{\pi}^{\text{эф}}$ убывает неравномерно, и при переходе от мономера к полимеру с $M=1790$ она изменяется мало (реакционная способность полихелата примерно в 5—6 раз выше, чем мономера). В дальнейшем изменение $\eta_{\pi}^{\text{эф}}$ возрастает, и для полихелата с $M=2560$ составляет 0,2 е (реакционная способность этого полихелата в 35 раз выше, чем мономера)²⁹.

Затруднения при изучении полихелатов физическими методами (из-за отсутствия у них растворимости) заставили авторов использовать в исследуемой реакции значительно менее активные мономерные аналоги, полученные, например, на основе тиопиколинанилидов.

Используя метод ЭПР, Ануфриенко и сотр.³¹ установили, что связи М—Х, Y в III имеют в значительной степени ковалентный характер, а с помощью УФ и ИК спектров Зейф и сотр. определили структуру комплексов в целом³². Был использован приближенный квантово-механический метод расчета по экспериментальным данным УФ спектров, позволяющий судить о характере изменения эффективных зарядов $\eta_{\pi}^{\text{эф}}$ ионов металла в хелатном узле при изменении строения органического лиганда и проследить, таким образом, характер взаимосвязи между скоростью разложения гидразина и изменением эффективного заряда в ряду хелатных комплексов. Необходимо заметить, что использование всех перечисленных методов позволило обнаружить изменение медного хелата в ходе разложения N_2H_4 по всей его глубине, что, по-видимому, показывает химический, а не каталитический характер разложения гидразина в исследуемых условиях^{25, 33}.

Каталитическая активность полихелатов, по данным тех же авторов³⁴, на порядок и более превосходит активность низкомолекулярных аналогов. Был сделан вывод, что более высокая активность полихелатов связана с неупорядоченностью и искажениями в структуре их хелатных узлов. Кроме того, на каталитическую активность может влиять и наличие незакомплексованных ионов металлов на концах цепи, что, в свою очередь, сильно зависит от условий синтеза полимеров.

Боресков, Кейер и сотр.³⁴ считают, что обнаруженные ими закономерности реакций, катализируемых макромолекулярными хелатами, имеют сходство с закономерностями, определяющими каталитические свойства ферментов, и что хелатные полимеры представляют собой тип гетерогенных катализаторов, занимающих промежуточное положение между неорганическими катализаторами и ферментами. В связи с этим изучена каталитическая активность синтезированных хелатных полимеров в реакции жидкофазного разложения перекиси водорода, которая является, как известно, одной из простейших металлоорганических ферментативных реакций³⁵. Были получены кинетические изотермы этой реакции на полихелатах типа 2(O, O) с различными атомами металла; с увеличением рН скорости реакции возрастали почти на два порядка, что обусловлено, по-видимому, увеличением степени диссоциации перекиси водорода. В широком интервале значений рН имеет место линейная зависимость скорости реакции от рН (рис. 2). Авторы считают, что скорость гетерогенного разложения H_2O_2 в расчете на один центр на поверхности медного полихелата приближается к скорости, наблюдаемой для фермента каталазы³⁵.

Кейер и сотр.³⁶ исследовали каталитические свойства Cu- и Ni-полихелатов типа 2(S, N) на основе бис-тиоамидов хинальдина в различ-

ных реакциях, например, при окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха до гидроперекиси (рис. 3). Хотя в этом случае каталитическая активность (максимальная у полихелатов Си) и избирательность действия определяются ионом металла, известную роль здесь играет и структура используемого лиганда. Введение электронодонорных групп (CH_3 , OCH_3) в дифенильный участок полимерной цепи, повышая электронную плотность на центральном атоме металла, увеличи-

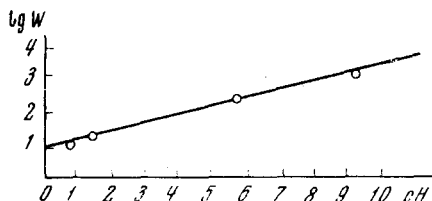


Рис. 2. Зависимость скорости разложения H_2O_2 на Си-полихелате динитрозо-резорцината от pH среды при 60° (W , $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$)

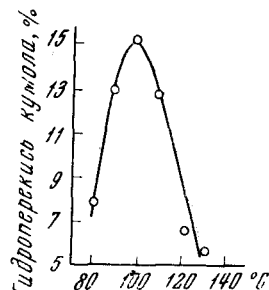
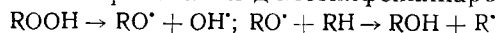


Рис. 3. Зависимость содержания гидроперекиси кумола в оксидате от температуры реакции окисления в присутствии Си-полихелата 2(S, N)

вает скорость вторичного взаимодействия гидроперекиси кумола, приводящего к ускорению образования диметилфенилкарбинола:



Приводится также поэтапный механизм жидкофазного окисления изопропил- и этилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов, полученных нанесением на Al_2O_3 8 вес. % Си-полихелата на основе 4,4'-бис(α -тиопиколиламида)-дифенила^{37, 38}. Реакция каталитического

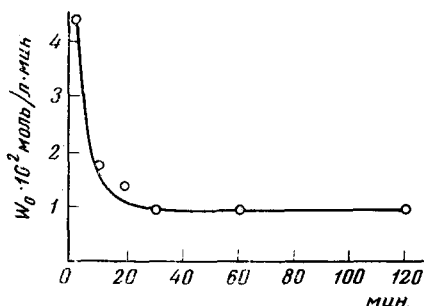


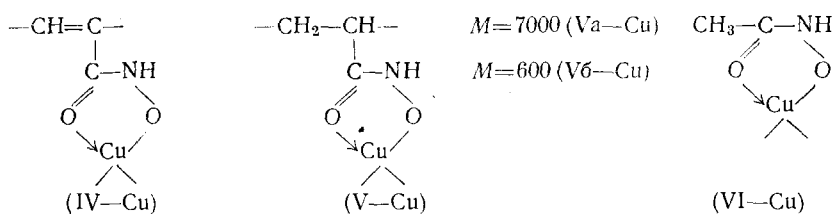
Рис. 4. Изменение величины W_0 от времени при 90° , $[\text{ROOH}] = 3,26$ вес. %, $C_{\text{кат}} = 2,66$ мг/мл

разложения первичных продуктов окисления — гидроперекисей этил- и изопропилбензолов на этих же полихелатах имеет нулевой порядок по гидроперекиси и первый порядок по гетерогенному катализатору. $E_{\text{акт}}$ реакции разложения до радикалов равна 10,7 ккал/моль для этилбензола и 10,0 ккал/моль для изопропилбензола³⁷.

Для изучения изменения активности полихелатного катализатора с течением времени в реакции образования радикалов из гидроперекиси были измерены начальные скорости W_0 расхода α -нафтола (ингибитора образующихся радикалов) в зависимости от длительности работы катализатора. Скорость образования радикалов на свежем катализаторе велика, но уже после 20 мин. она резко снижается, и через 30 мин. остается постоянной и равной 25 % от начальной (рис. 4). Сравнение скорости образования свободных радикалов при термическом и каталитическом разложении гидроперекиси показало, что при 110° первая составляет 10^{-6} моль/мин, т. е. ниже каталитической ~ в 10^4 раз³⁷.

Подводя итоги исследованию каталитического действия полихелатов в реакциях жидкофазного окисления углеводородов, авторы приходят к заключению, что свободные радикалы образуются в основном при каталитическом разложении гидроперекиси, а весь процесс окисления представляет собой классическую неразветвленную цепную реакцию³⁹.

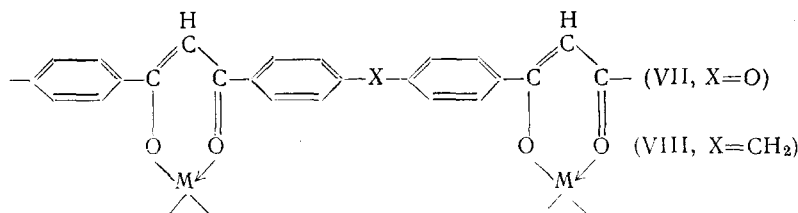
В 1966 г. группа японских исследователей⁴⁰ синтезировала новые полихелаты — производные гидроксамовой кислоты и исследовала их каталитическую активность в реакции разложения H_2O_2 в водных растворах. Так, медные хелаты полигидроксамовых кислот, имеющих (IV) или не имеющих (V) систему сопряженных связей (и остаточные Cl) в главной цепи:



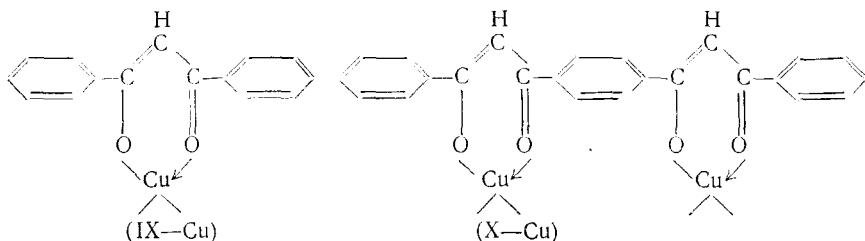
сравнивались по своей каталитической активности с низкомолекулярным Cu-хелатом метилгидроксамовой кислоты (IV).

Показано, что каталитическая активность этих хелатов возрастает в ряду $VI-Cu < V6-Cu < Va-Cu < IV-Cu$, т. е. что она выше у макромолекулярных хелатов, чем у их низкомолекулярного аналога; авторы связывают этот факт с различием в полярности связей лиганд — медь⁴¹.

Те же исследователи⁴² изучали каталитическую активность хелатов поли-β-дикетонного типа, полученных одновременно и независимо и советскими авторами⁴³:



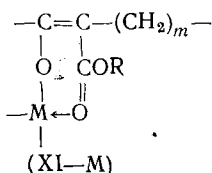
Каталитическая активность у полихелатов $VII-Cu$ и $VIII-Cu$ в реакции разложения H_2O_2 выше, чем у низкомолекулярных аналогов $IX-Cu$ и $X-Cu$:



Скорость реакции разложения подчиняется уравнению первого порядка относительно концентрации перекиси; каталитическая активность хелатов полностью воспроизводится при добавлении свежей порции перекиси водорода. Что же касается каталитической активности медных

хелатов β -дикетонного типа в реакции окисления *L*-аскорбиновой кислоты, то и в этом случае активность макромолекулярных хелатов выше, чем низкомолекулярных аналогов, однако скорость окисления подчиняется уравнению нулевого порядка относительно концентрации аскорбиновой кислоты⁴².

Авторы настоящего обзора и соотр.⁴⁴ исследовали оксидазную и каталазную активность большого числа комплексов переходных металлов с макромолекулярными лигандами поли- β -кетозфирного типа, полученными впервые сложно-эфирной поликонденсацией диэфиров дикарбоновых кислот^{43, 45}:



где $m=6, 7, 9$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M}=\text{Cu, Ni, Fe, Co, Mn}$.

Каталитическая активность исследованных макромолекулярных хелатов поли- β -кетозфирных (XI—M) в реакции окисления аскорбиновой кислоты уменьшается в ряду $\text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Fe, Mn, Co}$ (рис. 5), а в реакции разложения перекиси водорода этими же комплексами наблюдается инверсия ряда каталитической активности, и он приобретает вид: $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} \gg \text{Ni, Cu}$ (рис. 6). Причину такой инверсии авторы видят в механизме взаимодействия комплексов с субстратами. Поскольку по известной

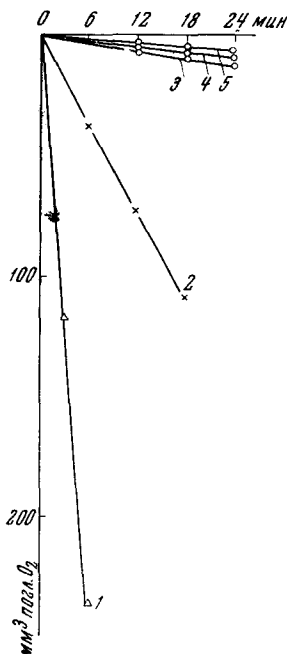


Рис. 5. Кинетика окисления аскорбиновой кислоты в присутствии поли- β -кетозфирных комплексов XI—M, $m=6$, 1 — Cu, 2 — Ni, 3 — Mn, 4 — Co, 5 — Fe

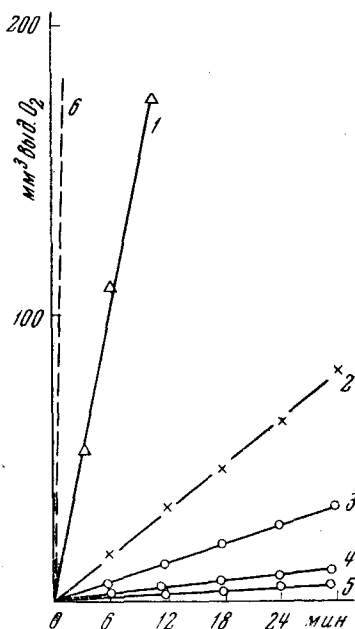
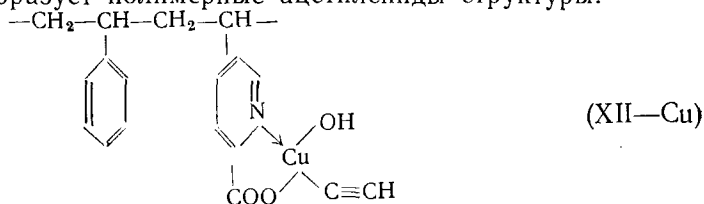


Рис. 6. Кинетика разложения H_2O_2 в присутствии комплексов поли- β -кетозфирных XI—M, $m=6$; 1 — Co, 2 — Mn, 3 — Fe, 4 — Ni, 5 — Cu; 6 — разложение в присутствии XI—Co при pH 10

схеме разложения H_2O_2 под влиянием комплексов⁴⁶ определяющей стадией процесса является выделение атомарного кислорода, то естественно, что те комплексные соединения, которые проявляют активность на этой стадии, смещая равновесие вправо, будут малоактивными в реакции поглощения O_2 , протекающей справа налево, как это имеет место в случае окисления аскорбиновой кислоты. Отметим, что заметное увеличение катализного действия комплекса XI—Co ($m=6$) наблюдается при повышении значения рН до 10 (рис. 6, кривая б), подобно тому, как это наблюдалось при исследовании разложения H_2O_2 в присутствии поликоординационных комплексов типа (III) (стр. 2227). Каталитическая активность макромолекулярных хелатов поли- β -кетозфирного типа (XI—M) сильно зависит от содержания в них металла, например, меди (в реакции окисления аскорбиновой кислоты) или кобальта (в реакции разложения перекиси водорода), т. е. от степени комплексообразования координационных центров (в обоих случаях). Так же, как и в случае поликоординационных комплексов типа (III) (стр. 2228), каталитическая активность комплексов с макромолекулярными лигандами сильно зависит не только от природы металла, но и от природы макромолекулярного лиганда, например, от длины полиметиленовой цепочки [m в соединении (XI—M)]⁴⁴.

Отметим, что с нашей точки зрения количественное сравнение каталитической активности макромолекулярных комплексов и их низкомолекулярных аналогов (какими, например, являются для VII—, VIII— и XI—M бензоил- или ацетилацетонаты переходных металлов), как это делают, например, японские исследователи^{40, 42}, затрудняется тем, что исследуемые реакции протекают в гомогенной среде в присутствии низкомолекулярных комплексов и в гетерогенной среде — при использовании макромолекулярных хелатов. Это видно на примере полимерных комплексов другого типа — полимерной пиколиновой кислоты и меди (XII—Cu), исследованных Степановым и Зосимом⁴⁷ также в реакции разложения перекиси водорода: в условиях гетерогенного разложения при комнатной температуре каталитическая активность, выраженная авторами в *мг-экв* H_2O_2 на *мг-экв* Cu, равна 204, а в условиях гомогенного разложения — 1540. Укажем попутно, что полимерные комплексы этого же типа были испытаны и как катализаторы синтеза 1,4-бутиндиола из ацетилена и формальдегида. Сополимер стирола и винилпиколиновой кислоты образует полимерные ацетилениды структуры:



обладающие каталитической активностью; Cu-комплекс полипиридинэтанол в указанных условиях практически не реагирует с ацетиленом. Напротив, медный комплекс сополимера стирола и малеиновой кислоты, в котором атом меди связан с макромолекулой только ионными связями, катализирует образование бутиндиола при пропускании ацетилена в суспензию параформа и полимерного ацетиленида⁴⁷.

Исследованию катализа на макромолекулярных комплексах цинка, полученных из поли-N-винилбензимидазола, посвящена работа Грегора с сотр.⁴⁸; они изучали реакцию разложения угольной кислоты. Было найдено, что «коэффициент каталитической активности» λ в этой реакции равен для комплекса поли-N-винилимидазола и Zn^{II} , а также и для

самого поли-N-винилимидазола 400 ± 12 , в то же время для мономерного имидазола значение λ равно 1,5. Следовательно, и в реакции данного типа каталитическая активность полимерных катализаторов значительно выше.

2. Полимеризация и сополимеризация

Прежде чем приступить к обсуждению каталитической активности макромолекулярных хелатов переходных металлов в реакции полимеризации виниловых мономеров, остановимся на некоторых примерах использования для этих же целей низкомолекулярных хелатов.

Первые сведения об использовании ацетилацетонатов Co, Ni, Fe для полимеризации и сополимеризации непредельных соединений можно найти в английских патентах 1946 г.⁴⁹; позже появились патенты на

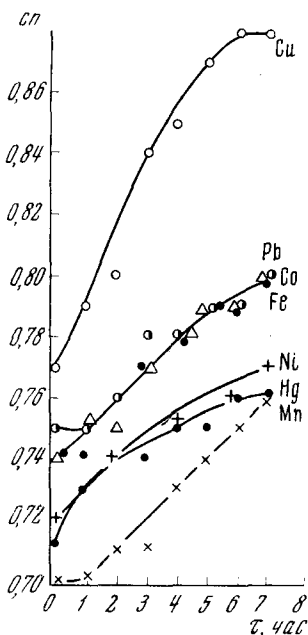


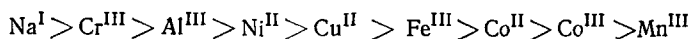
Рис. 7. Зависимость вязкости полиметилметакрилата от времени полимеризации в системе перекись бензоила (1,210 г), бензоин (1,060 г), пропионацетонат (0,60 г)

использование комплексов этилендиаминотетрауксусной кислоты в процессах эмульсионной полимеризации⁵⁰. Затем Штрюбель⁵¹ использовал металлсодержащую окислительно-восстановительную систему из пропионилацетоната, бензоина и перекиси бензоила для инициирования полимеризации метилметакрилата. На рис. 7 приведены кривые повышения вязкости реакционной смеси во времени в зависимости от металла в пропионилацетонате. Скорость полимеризации прямо пропорциональна количеству добавляемого пропионилацетоната, за исключением пропионилацетоната меди, который сильно активизирует реакцию, независимо от используемых количеств, и никеля, не влияющего на скорость полимеризации⁵¹. Недавно Линдер и сотр.⁵² использовали подобную систему (гидроперекись трет.-бутила — ацетилацетонат) для исследования полимеризации стирола при 50°. Они показали, что начальная скорость полимеризации увеличивается при добавлении к гидроперекиси $1-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ацетилацетоната Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} или Cu^{II} , однако при более высоких концентрациях последних скорость падает, возможно за счет образования атомарного кислорода. По данным авторов, ацетилацетонаты прочих металлов в исследованной реакции не активны.

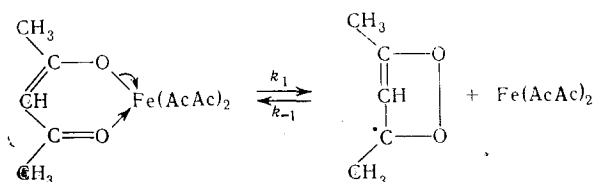
Арнетт и Мендельсон⁵³ исследовали кинетику полимеризации стирола под действием большого числа ацетилацетонатов, в присутствии и в отсутствие перекиси бензоила при 110° и получили следующие ряды активности ацетилацетонатов металлов:

$\text{Co}^{\text{III}} \approx \text{Ce}^{\text{IV}} > \text{Mn}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Al}^{\text{III}} \approx \text{Cr}^{\text{III}} \approx \text{без инициатора} > \text{V}^{\text{III}} (\text{в присутствии перекиси})$
 $\text{Mn}^{\text{III}} > \text{Ce}^{\text{III}} > \text{Co}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{III}} > \text{Al}^{\text{III}} \approx \text{Cr}^{\text{III}} \approx \text{без инициатора} > \text{V}^{\text{III}} (\text{в отсутствие перекиси}).$

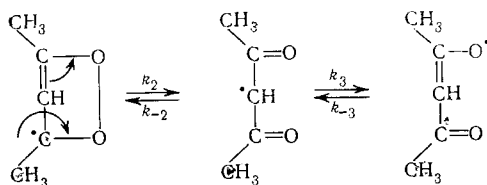
Интересно отметить, что приведенные ряды каталитической активности ацетилацетонатов в полимеризации антибатны ряду их термической устойчивости, полученному Хоэном и сотр.⁵⁴



последние члены ряда начинают разлагаться в инертной атмосфере уже при 150° (основной продукт разложения — ацетилацетон). Арнетт и Мендельсон первыми попытались объяснить механизм образования радикалов при нагревании ацетилацетонатов. Гомолитический распад хелатного цикла (например, с Fe^{III}) происходит с образованием ацетилацетоната Fe^{II} и свободного радикала:



способного существовать либо в С-, либо в О-форме и инициировать полимеризацию стирола:



Бемфорд с сотр.⁵⁵ также исследовали вопросы инициирования полимеризации винильных мономеров низкомолекулярными хелатами металлов; они рассмотрили, в частности, системы, содержащие ацетилацетонаты Cu^{II} и Co^{II} , отметив, однако, что без соответствующих добавок эти системы неэффективны при полимеризации метилметакрилата. В случае использования галогенсодержащих соединений типа CCl_4 , CBr_4 , CCl_3Br , CCl_3CN , $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$, особенно последнего, Cu -хелат в концентрации $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л достаточно активен при 80° . Авторы считают, что при низкой концентрации $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$ ($< 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) инициирующий радикал образуется при распаде комплекса хелат — соль (1 : 1), а при высокой концентрации $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$ ($2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) инициирующий радикал образуется уже при взаимодействии хелата с первичными продуктами разложения соли⁵⁶.

Кастнинг, Наарман и др.⁵⁷ (см. также^{58, 59}) подробно исследовали эффективность инициирования полимеризации стирола хелатными комплексами в зависимости от природы центрального атома металла и структуры лиганда. Из рис. 8 видно, что наиболее высокие выходы полистирола наблюдаются при использовании ацетилацетонатов металлов VII и VIII групп периодической системы, а скорость полимеризации в присутствии хелата Mn^{II} или перекиси приблизительно одинаковы. При сопоставлении хелатов металлов, способных существовать в нескольких валентных состояниях, наиболее эффективными инициаторами являются производные металлов высшей валентности. Активность хелатов 1,3-дикарбонильных соединений возрастает в ряду: дибензоилметан < бензоилацетон < ацетилацетон < ацетоуксусный эфир (рис. 9).

Кельвин и Вильсон⁶⁰ показали, что в такой же последовательности уменьшаются константы устойчивости ($K_{\text{уст}}$) хелатов Cu^{II} .

Недостатком ацетилацетонатов является необходимость проведения полимеризации при сравнительно высоких температурах; эти инициаторы активировались поэтому действием облучения или введением добавок. И в присутствии активаторов, и без них скорость полимеризации

была пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора⁵⁷.

Под влиянием хелатных инициаторов может также протекать полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот, этилена, бутадиена и сополимеризация перечисленных мономеров. При полимеризации бутадиена и изопрена под действием тех же хелатов в растворе получают полимеры высокого молекулярного веса, содержащие до 60% *цис*-1,4- и до 10% 1,2-винильных звеньев. Отметим здесь же, что в последнее время появилась работа Ричеза⁶¹ по изучению кинетики полиме-

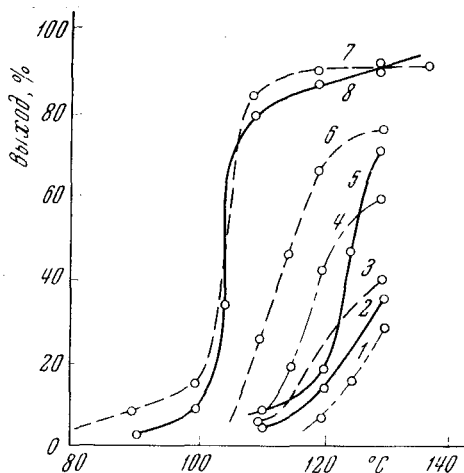


Рис. 8. Полимеризация стирола в присутствии ацетилацетонатов (концентрация 0,5 вес.%, время 1 час.); 1—Pd^{II}, 2—Mn^{II}, 3—Pt^{IV}, 4—Ni^{II}, 5—Rh^{IV}, 6—Co^{III}, 7—R₂O₂, 8—Mn^{III}

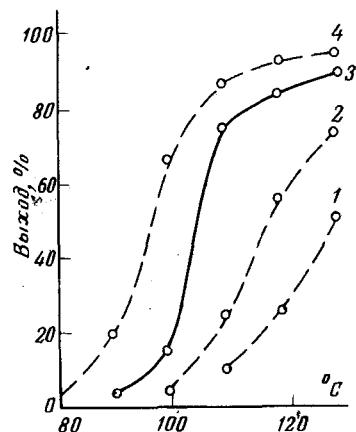


Рис. 9. Полимеризация стирола в присутствии хелатов Mn^{II} (концентрация 0,5 вес.%, время 1 час); 1—дифензилометан, 2—бензоилацетон, 3—ацетилацетон, 4—ацетоуксусный эфир

ризации диенов на ацетилацетонате Co^{III}. Установлено, что реакция имеет половинный порядок по инициатору и первый порядок по мономеру ($E_{\text{акт}}$ 13 и 20 ккал/моль для изопрена и бутадиена соответственно).

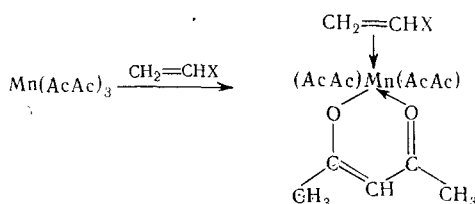
Особый интерес представляют данные Кастнинга и сотр.⁵⁷ по сополимеризации виниловых мономеров, которые не вступают в реакцию под действием перекисей. Так, например, при полимеризации смеси стирол — винилацетат (1 : 1) в присутствии ацетилацетоната Mn^{III} при 80° образуется сополимер, содержащий 28 вес.% винилацетата (как известно, для этой пары мономеров $r_1=55$ и $r_2=0,01$); при более высокой температуре (100—150°) и давлении 1—1,6 тыс. атм с тем же инициатором могут сополимеризоваться стирол и этилен. Простые виниловые эфиры, которые не полимеризуются под действием хелатов, сополимеризуются в их присутствии с этиленом, причем в состав сополимера входит до 30% звеньев винилового эфира.

Авторы не дают механизма полимеризации при действии металлохелатных инициаторов изученного ими типа, хотя и приводят данные, свидетельствующие в пользу свободно-радикального механизма. Отметим, что им не удалось наблюдать никаких изменений валентного состояния центрального атома металла при полимеризации под действием хелатов; изменение валентности имело место лишь в тех случаях, когда

реакцию проводили при температурах выше температуры разложения хелата⁵⁷.

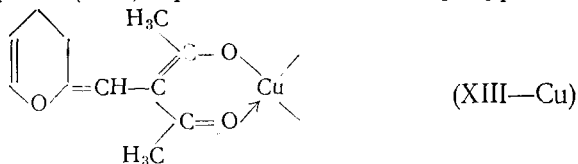
Методами меченых атомов и ИК спектроскопии было установлено, что лиганд связывается с растущей цепью полимера, на основании чего авторы пришли к выводу, что полимеризация может инициироваться свободными радикалами, образующимися из лигандов хелатов. Микроструктура образующихся полимеров не зависит от природы лиганда или активирующих добавок, влияющих только на скорость инициирования, и конфигурационное строение цепи определяется только природой центрального атома металла.

Группа японских исследователей⁶² определила константы сополимеризации виниловых мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов (Mn, Co, Fe). Так, для системы стирол — метилметакрилат были найдены $r_1 = 0,53 \pm 0,08$ и $r_2 = 0,52 \pm 0,05$, а для системы стирол — метакрилат $r_1 = 0,89 \pm 0,02$ и $r_2 = 0,17 \pm 0,02$. Авторы считают начальной стадией полимеризации разложение под влиянием атаки мономера, например*:



В самое последнее время Николаев и сотр.⁶³ показали, что определенные ими величины констант сополимеризации винилацетата и стирола ($r_1 = 0,01 \pm 0,1$ и $r_2 = 3,9 \pm 0,8$) свидетельствуют об изменении активности мономеров и радикалов в присутствии $Mn(AcAc)_3$ по сравнению с сополимеризацией в присутствии обычных радикальных инициаторов; в процессе сополимеризации происходит изменение валентности марганца ($Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$) с одновременным снижением скорости процесса.

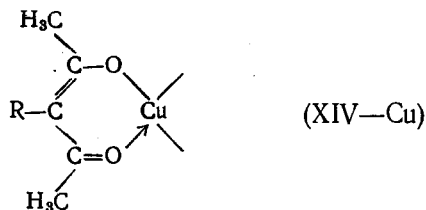
Если в перечисленных выше работах ацетилацетонат меди (без соответствующих добавок) не активен в реакции полимеризации виниловых мономеров, то недавно Уэхара и сотр.^{64, 65} показали, что при наличии ненасыщенных заместителей в псевдоароматическом кольце ацетилацетоната Cu^{II} , последний при концентрации 0,5% может инициировать полимеризацию стирола и метилметакрилата (но не винилацетата) при 70°; полимеризация ингибируется бензохиноном и ускоряется добавками аммиака и метанола. Порядок реакции по инициатору равен 0,5 и по мономеру — 1,8; суммарная энергия активации составляет 20,1 ккал/моль. Согласно данным ИК спектров, лиганд входит в цепь полимера, как и в упомянутых выше случаях. Инициаторы такого типа, например XIII — Cu, были использованы также для получения сополимера стирола и малеинового ангидрида (1:1) при комнатной температуре:



Можно предположить, что $K_{уст}$ хелата (XIII—Cu) (авторами не определялась) понижена по сравнению с $K_{уст}$ незамещенного ацетилацето-

* Далее реакция протекает по схемам, приведенным на стр. 2233.

ната вследствие сопряжения хелатного цикла с π -системой дигидропиранового ядра, что и является причиной его каталитической активности. Эти же авторы^{65, 66} показали влияние других заместителей с двойными связями на активность замещенных ацетилацетонатов меди в реакции полимеризации. Для этого они конденсировали ацетилацетон с пропионовым альдегидом, *n*- и *i*-бутиральдегидом и диметакролеином и получали XIV—Cu:



где $R = \text{CH} = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (а); $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (б); $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ (в);

$\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (г) или продукты их гидрирования $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (д); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (е).

Приведены следующие ряды активности хелатов XIV—Cu: для стирола — $a > b > v > e > g > d \approx 0$; для метилметакрилата — $a > v > b > g > d$, $e \approx 0$.

В 1965 г. Бемфорд и Линд⁶⁷ опубликовали результаты исследования иницирования полимеризации с ацетилацетонатами без каких-либо добавок. Вопреки данным Кастинга⁵⁷, найденным для полимеризации стирола при 100°, авторы, изучив полимеризацию метилметакрилата при 80°, расположили исследованные ими ацетилацетонаты в следующем порядке: $\text{Mn}^{\text{III}} > \text{Ni}^{\text{II}} > \text{V}^{\text{III}} > \text{Cr}^{\text{III}} \gg \text{Co}^{\text{III}} > \text{TiO}^{\text{II}} > \text{Pb}^{\text{II}}$; при этом ни добавка $\text{CCl}_3\text{COONH}_4$ ($2,77 \cdot 10^{-4}$ моль/л) вплоть до концентрации хелата $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ни добавка эквимолекулярных количеств CCl_4 вплоть до концентрации хелата $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л не вызывают увеличения скорости процесса. Более детальный кинетический анализ системы, содержащей ацетилацетонат Mn^{III} (рис. 10, кривая 3), показал, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации хелата в степени $1/2$:

$$\omega = 1,0 \cdot 10^{-2} [\text{Mn}(\text{AcAc})_3]^{1/2} \text{ моль/л.сек (при } 80^\circ)$$

$$\omega = 0,05 \cdot 10^{-2} [\text{Mn}(\text{AcAc})_3]^{1/2} \text{ моль/л. сек (при } 70^\circ)$$

Произведение $k_p \cdot k_t^{-1/2}$ (констант скоростей роста и обрыва соответственно) близко к известному для свободно-радикальной полимеризации метилметакрилата ($0,17 \text{ моль}^{-1/2} / \text{л}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$). Все это приводит авторов к заключению о свободно-радикальном механизме полимеризации в изучаемой системе под действием радикалов, образующихся при разложении хелата. Подобное предположение было сделано еще Арнеттом и Мендельсоном⁵³ (см. стр. 2233).

Скорости полимеризации на Mn^{III} -дибензоилметане и его *p,p'*-дихлорпроизводном (рис. 10) при низких концентрациях хелата ($< 10^{-4}$ моль/л для кривой 1 и $> 0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л для кривой 2) пропорциональны концентрации его в степени $1/2$. При более высоких концентрациях хелатов ($> 10^{-3}$ моль/л) эта зависимость нарушается, и произведение $k_p \cdot k_t^{-1/2}$ становится ниже нормального значения ($0,14$ и $0,13 \text{ моль}^{-1/2} / \text{л}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$ соответственно), что указывает на процессы замедления невыясненного характера. Особый интерес представляет дру-

гая работа Бэмфорда и Линда⁶⁸, посвященная селективному инициированию свободно-радикальной полимеризации фторированными производными ацетилацетонатов. В случае фторированного ацетилацетоната Mn^{III} скорость полимеризации метилметакрилата при 80° увеличивается в 7 раз по сравнению с нефторированным аналогом. С другой стороны, полимеризация стирола в присутствии указанной системы резко замедляется: при одной и той же концентрации фторированного и нефторированного ацетилацетонатов ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) скорости образования полимера равны соответственно 1,6 и 34 моль/л·сек. Это замедление объясняется высокой скоростью взаимодействия стирольных радикалов с ионами Mn , обладающими положительным зарядом, индуцированной группой CF_3 . Отношение скоростей полимеризации, инициированной перекисью бензоила в присутствии хелата (W) и без него (W_0), определяется из уравнения: $W/W_0 = (Ik_t)^{1/2}/b[C] + a/b \cdot (k'/I)^{1/2}$, где C — концентрация хелата, I — скорость полимеризации, инициированной перекисью бензоила, a и b — константы, характеризующие скорости инициирования и торможения реакции хелатом. Сравнение данных полимеризации метилметакрилата и стирола указывает на высокую селективность действия фторированного ацетилацетоната Mn^{III} , наиболее эффективно инициирующего полимеризацию мономеров с сильно поляризованной двойной связью: в частности, скорость полимеризации акрилонитрила в его присутствии превышает в 70 раз скорость реакции в присутствии соответствующего ацетилацетоната. Это объясняется легкостью присоединения мономеров с достаточно высокой электрооакцепторной способностью к аниону, образуемому при расщеплении $Mn-O$ связи; в дальнейшем происходит разложение этого аниона с образованием радикала и хелата Mn^{II} . Предполагаемый механизм инициирования согласуется с крайне низким значением частотного фактора ($2 \cdot 10^6$ л/моль·сек), наблюдаемым при полимеризации метилметакрилата в присутствии фторированного хелата.

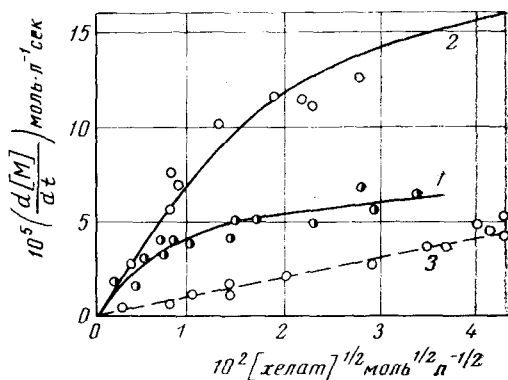
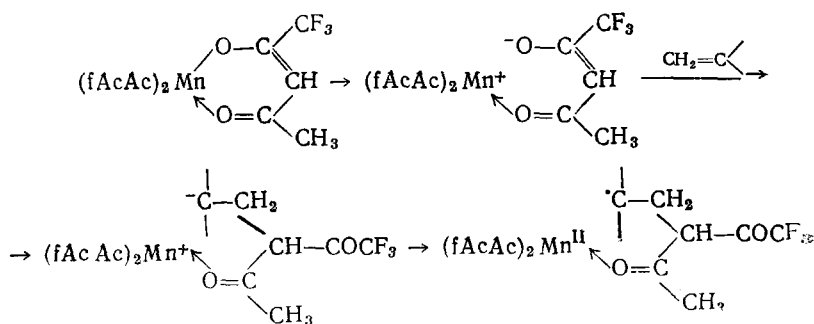
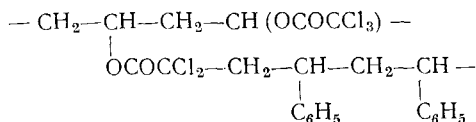


Рис. 10. Полимеризация метилметакрилата при 80° на: Mn^{III} -дibenзоилметане (1); Mn^{III} -*p,p'*-дихлордibenзоилметане (2); Mn^{III} -ацетилацетонате как без добавок, так и с CCl_4 (3)



ции виниловых мономеров, например стирола, метилметакрилата и т. д. На рис. 11 представлена зависимость степени превращения стирола от температуры при использовании различных макромолекулярных хелатов этого типа. Только макромолекулярные хелаты Со и Мп являются каталитически активными в приведенных условиях, степень превращения в присутствии хелата Ni практически такая же, как и без хелата; заметим, что, по мнению Кастнинга и сотр.⁵⁷, для инициирования полимеризации стирола низкомолекулярные хелаты Со и Мп также являются наиболее активными. Скорость полимеризации стирола в блоке при 80° в случае использования марганцевого хелата (XI—Mn) линейно зависит от его концентрации; добавление бензохинона (0,2 г/л) сводит на нет полимеризационный эффект. Было доказано, что наряду с инициированием реакции имеет место также прививка цепей полистирола к макромолекулярному инициатору (XI—Mn). Полученные привитые сополимеры в результате обработки разбавленными минеральными кислотами теряют содержащиеся в них атомы металла и приобретают растворимость в органических растворителях (возможно за счет разрушения пространственной сетки макромолекулы — инициатора) с сохранением химической связи привитая цепь — макромолекулярный лиганд. При инициировании полимеризации бутадиена хелатами поли-β-кетозэфиров (XI—Mn) и (XI—Со) было показано значительное увеличение выхода полимеров (сравнительно с инициированием соответствующими ацетилацетонатами), представляющих собой привитой сополимер бутадиена и поли-β-кетозэфира. Степень прививки полибутадиена к макромолекулярному хелату составляет 0,80—0,93; структура полибутадиеновых цепей (содержание 1,2-, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*- 20, 34 и 46% соответственно) характерна для полибутадиена, полученного на радикальных инициаторах.

Интересно, что привитые (или блок) сополимеры были получены Бэмфордом и сотр.⁷² иным путем, а именно при полимеризации стирола под действием карбониллов или ацетилацетонатов металлов в присутствии в качестве активирующей добавки (см. стр. 2233) высокомолекулярных галогенидсодержащих соединений, например, поливинилтрихлорацетата:



В заключение раздела отметим, что на каталитические свойства поликоординационных полимеров (хинизаринового типа) в реакции полимеризации стирола указывалось еще в 1963 г.⁷³, однако исследование процесса и продуктов полимеризации не проводилось.

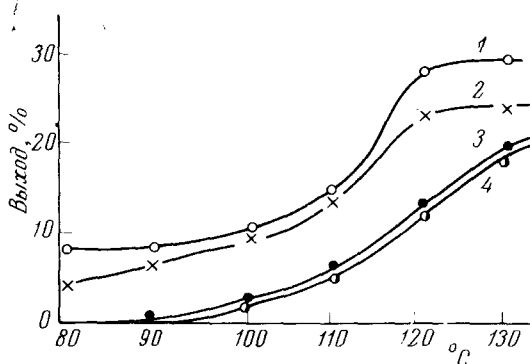


Рис. 11. Зависимость выхода продуктов полимеризации стирола на комплексах поли-β-кетозэфиров (XI—M), $m=6$, от температуры (время 1 час, концентрация комплекса 1 вес.%); 1 — Со, 2 — Мп, 3 — Ni и 4 — в отсутствие комплекса

3. Каталитическая активность и структура макромолекулярных хелатов

Если взаимосвязи каталитической активности и структуры низкомолекулярных хелатов посвящено достаточное количество публикаций (см., например, обзор Шраузера, Глокнера и Эйхлера⁷⁴), то в случае макромолекулярных хелатных соединений этот вопрос очень мало изучен. Рогинский, Сахаров и сотр. исследовали каталитическую активность полупроводников, например, полифталоцианинового типа, в реакциях разложения и окисления; они пришли к выводу, что каталитическая активность полупроводников определяется коллективными электрическими свойствами⁷⁵. Существенное значение коллективных электрических

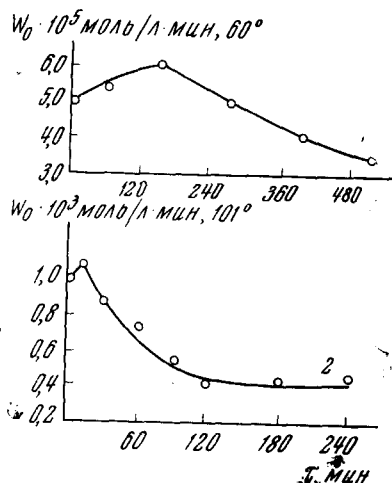


Рис. 12. Изменение активности катализатора в ходе реакции: 1 — при 60° , $[ROOH] = 0,40$ моль/л, $C_{кат} = 0,66$ мг/мл; 2 — то же при 101°

свойств системы отмечали также Иноуэ с сотр.^{15, 16} при исследовании катализа реакции окисления этиленацетата ацетальдегида на смешанных полифталоцианиновых полупроводниках.

Миньков и Кейер⁷⁶ при изучении механизма жидкофазного окисления изопропилбензола на низкомолекулярных фталоцианиновых хелатах меди обратили особое внимание на изменение активности катализатора в ходе этой реакции. Они пришли к выводу, что в случае фталоцианина меди инициирование связано не с активацией кислорода, а с каталитическим разложением продуктов превращения α -кумилгидроперекиси на свободные радикалы, которое протекает мономолекулярно с удельной константой $k_{уд} = 1,5 \cdot 10^3 \exp(-13200/RT)$ м²/сек при $40-70^\circ$ и бимолекулярно с $k_{уд} = 3,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24600/RT)$ л/моль·сек·м² при $90-100^\circ$. Таким образом, реакция разложения гидроперекиси в зависимости от

температуры протекает по различным механизмам. Активность катализатора в этой реакции меняется со временем: при 101° скорость распада гидроперекиси уменьшается в течение первых двух часов в 2,5 раза, а затем остается постоянной; при 60° даже за 8,5 часов скорость распада гидроперекиси не достигает постоянного значения (рис. 12).

На основании изучения рентгенограмм, спектров ЭПР и ИК спектров было установлено, что изменение активности фталоцианина Cu связано с изменением его кристаллической структуры (переход α -модификации в β -модификацию). Что же касается характера взаимодействия гидроперекиси — фталоцианин, то, по данным авторов, гидроперекись не взаимодействует непосредственно с ионом меди, а, по-видимому, с π -электронной системой всего лиганда в целом. Однако сам фталоцианин (без металла) в изучаемой реакции неактивен. Ион меди оказывает на лиганд сильное поляризующее действие, увеличивая π -электронную плотность на ближайших к нему атомах азота и снижая ее на удаленных от металла атомах азота. Именно эта пониженная π -электронная плотность атомов азота, не входящих в хелатный узел, и благоприятствует образованию комплекса с гидроперекисью, который оказывается активным в реакции разложения последней на свободные радикалы, вызывающие в конечном итоге окисление кумола⁷⁷.

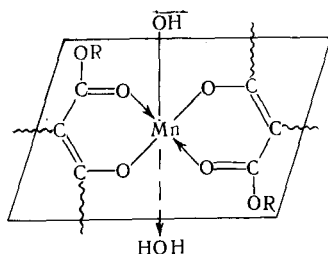
Кейер и сотр.^{25, 33} пытались выяснить причины изменения скорости реакции, например, разложения гидразина, на низкомолекулярных комплексах различной степени очистки, достигаемой перекристаллизацией. Исследовав спектры ЭПР, они пришли к выводу, что при кристаллизации увеличивается упорядоченность кристаллической структуры. Полимерные хелаты с более упорядоченной структурой также имели более низкую реакционную способность в исследуемой реакции. Например, полихелат с более упорядоченной структурой, приближающейся к малоискаженной и плоской, по реакционной способности подобен своим низкомолекулярным аналогам; он был получен в атмосфере азота, характеризовался узкой линией спектра ЭПР и хорошо выраженной анизотропией³⁹. Исследование спектров ЭПР до и после термической обработки в вакууме показало, что в условиях синтеза не происходит образование полихелатов с регулярной структурой. В процессе нагревания имеет место упорядочение структуры полимера вследствие завершения комплексообразования и переупаковки молекул, а также обменного взаимодействия между ионами меди за счет увеличения степени сопряжения в полимере; тетраэдрически искаженная структура хелатного узла переходит в плоскую, и молекулярный вес полихелата увеличивается. Возможен также переход различных модификаций полимера друг в друга. Все это снижает реакционную способность полихелата³⁹.

Известную роль в каталитической активности играет поверхность полихелатов. Так, для медных полихелатов на основе α -тиопиколинамидодифенила с развитой поверхностью каталитическая активность на единицу веса полимера возрастает почти на два порядка³⁴. При исследовании каталитической активности полихелатов в реакции распада N_2H_4 было установлено, что использованный хелат подвергается полностью или частично необратимому изменению. Измерение падения интенсивности сигнала ЭПР в начале взаимодействия полихелат — субстрат дает почти количественное совпадение числа прореагировавших медных хелатных узлов и числа распавшихся молекул N_2H_4 . Возможно, первой стадией взаимодействия является связывание субстрата металлом хелатного узла, сопровождающееся электронным переходом, который приводит к изменению заряда металла в этом узле и одновременному ослаблению связи металл — лиганд²⁵.

Отрыв лиганда может затем происходить с одновременным присоединением к месту разрыва атомов водорода и выделением молекул NH_3 и H_2 в газовую фазу. Разрушение же хелатного узла заканчивается восстановлением меди до Cu^0 и дальнейшим ростом скорости распада субстрата (скорость разложения через 21 час. возрастает до $3 \text{ см}^3/\text{час}$ против $0,1 \text{ см}^3/\text{час}$ для первого часа). При окислении изопропилбензола (стр. 2228) полихелаты, взаимодействуя с субстратом, также претерпевают необратимые изменения, однако (в отличие от предыдущей реакции) дезактивация катализатора идет значительно медленнее; таким образом, полимерные хелаты участвуют в процессе образования свободных радикалов как истинные гетерогенные катализаторы³⁶.

Для выяснения типа связи металл—полимер и валентного состояния металла в полученных авторами настоящего обзора хелатах с макромолекулярными лигандами ($XI-M$), были определены их магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}^{78}$. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ (в магнетонах Бора) были равны для разных образцов $XI-Mn$ 3,83 и 4,87, что соответствует трем и четырем неспаренным d -электронам, т. е. образцы были спин-свободные и содержали ионы Mn^{IV} и Mn^{III} . Трудно предположить координацию трех (и тем более четырех) макромолекулярных лигандов вокруг централь-

ного атома марганца, что отчетливо следует из рассмотрения молекулярных моделей Стюарта — Бриглебба. Можно представить себе поэтому, что атом Mn окружен шестью атомами кислорода, четыре из которых принадлежат полимерным лигандам, а два других — двум гидроксилам (для Mn^{IV}) или гидроксилу и одной молекуле воды (растворителя) (для Mn^{III}), дополняющим координационный центр до октаэдра:



Возможно, что некоторые центры координируют с одним макромолекулярным лигандом и двумя молекулами воды (растворителя) ⁷¹.

В этом случае, как и для макромолекулярных хелатов типа (III) ³⁴ образование в полимерной цепи неполностью насыщенных координационных центров неупорядоченной структуры, с искаженной геометрической конфигурацией может служить объяснением высокой каталитической активности ^{78, 79}.

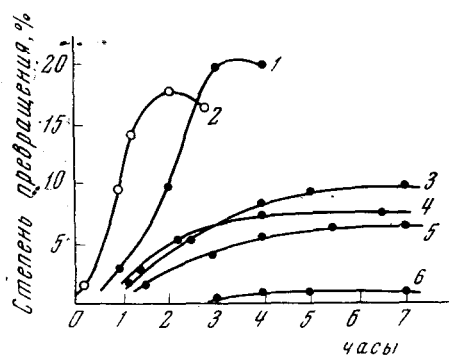


Рис. 13. Жидкофазное окисление акролеина в присутствии ацетилацетонатов: 1 — Mn, 2 — Co, 3 — Fe, 4 — Cu, 5 — Ni, 6 — ацетилацетона; концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Интересную точку зрения по поводу изменения координационного центра катализатора в процессе катализируемой реакции приводят японские авторы ⁸⁰. В реакции жидкофазного окисления акролеина до акриловой и перакриловой кислот и полимеров акриловой кислоты (преобладание того или иного продукта зависит от растворителя, в котором проводилось окисление), активность ацетилацетонатов падает в ряду $Co > Mn \gg Fe \approx Cu > Ni$ (рис. 13).

Авторы считают, что реакция протекает по радикальному механизму и что исходные и конечные продукты превращения, в том числе полимерные, по мере образования входят в состав координационного центра катализатора, например ацетилацетоната Co^{III} .

Известно, что важнейшей термодинамической характеристикой комплексных соединений вообще и макромолекулярных, в частности, является так называемая константа устойчивости (нестойкости) этих соединений. Так, по Кеннею, $K_{уст}$ поликоординационных полимеров, т. е. константа равновесия реакции $M^{m+} + mA^- \rightleftharpoons [MA_m]$ является мерой изменения свободной энергии при комплексообразовании. Значения этих констант располагаются для двухвалентных металлов в ряд: $Mg < Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$ ⁸¹. Поэтому отдельный интерес представляет выяснение зависимости каталитической активности макромолекулярных хелатов, например рассматриваемого типа 2(O, O), от их устойчивости. Уже упомянутые японские авторы ^{40, 42} наблюдали симбатность ряда каталитической активности медных хелатов поли-β-дикетонного типа

(стр. 2229) VII—Cu>VIII—Cu>IX—Cu>X—Cu и сдвигов максимумов поглощения в видимой части спектра в более длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}}$ 388, 375, 370, 368 $m\mu$ соответственно). Это, в свою очередь, показывает, что энергия электронных переходов в макромолекулярных лигандах и их хелатах снижается в указанном порядке, а следовательно

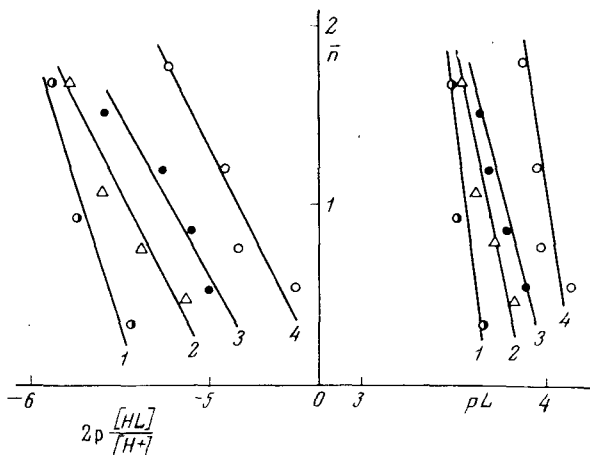


Рис. 14. Кривые образования комплексов поли- β -кетозефира (XI-M), $m=6$: 1 — Mn, 2 — Co, 3 — Ni, 4 — Cu

но, в том же порядке будет уменьшаться и прочность связи макромолекулярный лиганд — металл.

Авторами обзора и сотр.⁸² были определены константы кислотно-основной диссоциации макромолекулярных лигандов поли- β -кетозефирного типа (XI) и константы образования (устойчивости) их комплексов с катионами переходных металлов. Константа кислотно-основной диссоциации K_a макромолекулярного лиганда (XI, $m=6$) была равна $10^{-6.4}$ ($pK_a=6.4$). Ее определяли из уравнения Хендерсона — Хассельбаха: $pH=pK_a - n \lg 1-\alpha/\alpha$, где α — степень нейтрализации, n — постоянная, независимая от степени полимеризации; значение n изменяется от 1 до 2, возрастая с увеличением разбавления раствора. Константы образования (устойчивости) макромолекулярных хелатов (XI—M) убывают в ряду Cu>Ni>Co>Mn (рис. 14). Напомним, что в такой же последовательности возрастает каталитическая активность поли- β -кетозефирных комплексов (XI—M) в реакции разложения перекиси водорода и падает активность этих же комплексов в реакции окисления аскорбиновой кислоты (рис. 6 и 5 соотв.), стр. 2230—2231.

* * *

Имеющиеся в литературе данные показывают, что область макромолекулярных комплексных соединений представляет интерес со многих точек зрения. Оставляя в стороне проблему создания термостойких полихелатов⁸³, легко видеть, что макромолекулярные комплексы представляют большой интерес как каталитические системы, активные в целом ряде реакций, в том числе и в реакции полимеризации виниловых мономеров.

Интересны эти системы и с точки зрения исследования их структуры, позволяющей реализовать взаимное влияние координационных центров через полимерную цепочку.

Можно рассматривать металлсодержащие макромолекулярные комплексы в качестве моделей веществ, участвующих в некоторых биохимических процессах, например, накопления ионов металлов (Cu, Fe), блокирования функциональных групп (Mn), редокс-реакций клетки (Cu, Fe, Co) и т. п.⁸⁴

При этом каждый из двух принципиально отличных классов макромолекулярных комплексов, получаемых либо поликоординацией многовалентных ионов с полидентатными низкомолекулярными лигандами, либо из предварительно синтезированных макромолекулярных лигандов, имеет свои преимущества в качестве каталитических систем: первый — благодаря наличию системы сопряжения и возможностям синергического эффекта, т. е. коллективным электронным свойством макромолекулы, второй — благодаря наличию макромолекулы, не разрушаемой при удалении или замене одних атомов металла на другие, а также благодаря растворимости исходного макромолекулярного лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полянский, Усп. химии, **31**, 1046 (1962).
2. Y. Sakurada, Y. Omura, Y. Sakaguchi, Pol. Previews, **2**, 484, 487 (1966).
3. S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Chem. a. Ind., **1965**, 1761.
4. G. Smets, J. Powers, W. van Humbeek, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 149 (1961).
5. Р. Д. Цереза, Привитые и блоксополимеры, «Мир», М., 1964, стр. 46—51.
6. P. Rempp, J. Parrod, J. Gallot, J. Polymer Sci., **B1**, 329 (1963); **58**, 1368 (1962).
7. G. Greber, G. Egle, Makromol. Chem., **52**, 184, 199 (1962); **53**, 206 (1962); **62**, 196 (1962); **64**, 68 (1963).
8. D. Braun, J. Zäfling, Там же, **53**, 219 (1962).
9. G. Greber, J. Tölle, Там же, **53**, 208 (1962); **71**, 47 (1964).
10. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **8**, 156 (1966); **8**, 771 (1966); **10A**, 152 (1968).
11. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Кинетика и катализ, **4**, 431 (1963).
12. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. П. Куцева, Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Н. Г. Матвеева, ДАН, **148**, 118 (1963).
13. G. Maneske, D. Wöhle, Makromol. Chem., **102**, 1 (1967).
14. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомол. соед., **4**, 376, 860 (1962).
15. H. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 184 (1967).
16. H. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Там же, **38**, 2214 (1965).
17. Англ. пат. 665997 (1952); С. А., **47**, 613 (1953).
18. Англ. пат. 708339 (1954); С. А., **48**, 11017, 751508 (1956); **50**, 17354 (1956).
19. Англ. пат. 701443 (1953); С. А., **48**, 8531 (1954). Ам. пат. 2659691 (1953); С. А., **48**, 6109 (1954).
20. Ам. пат. 2523549 (1950); С. А., **46**, 2279 (1952).
21. L. G. Donaguma, G. B. Hlava, E. A. Tomic, Chem. a. Ind., **1962**, 48.
22. Н. П. Кейер, Г. Н. Боресков, В. В. Родэ, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, **2**, 509 (1961).
23. Н. П. Кейер, Г. Н. Боресков, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Там же, **3**, 680 (1962).
24. Г. Н. Боресков, Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, ДАН, **144**, 1069 (1962).
25. Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Г. Ф. Герасимова, Е. К. Мамаева, В. Н. Диндоин, В. Ф. Ануфриенко, Кинетика и катализ, **8**, 625 (1967).
26. M. Calvin, A. Martell, The chemistry of the metallchelate Compounds, N. Y., 1962.
27. Р. Г. Акопджанов, Э. Е. Вайнштейн, Л. М. Кефели, Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Е. К. Мамаева, Г. М. Аликина, Кинетика и катализ, **8**, 340 (1967).
28. Р. Г. Акопджанов, Э. Е. Вайнштейн, Н. П. Кейер, Л. М. Кефели, Е. Г. Рухадзе, Там же, **5**, 616 (1964).
29. Э. Е. Вайнштейн, Р. Г. Акопджанов, Л. М. Кефели, Н. П. Кейер, Высокомол. соед., **7**, 847 (1965).

30. Р. Г. Акопджанов, Н. П. Кейер, Э. Е. Вайнштейн, Л. М. Кефели, Л. Ф. Рубцова, Кинетика и катализ, 8, 91 (1967).
31. В. Ф. Ануфриенко, Е. К. Мамаева, Н. П. Кейер, ДАН, 165, 142 (1966).
32. Г. В. Глазнева, Е. К. Мамаева, А. П. Зейф, ЖОХ, 36, 1499 (1966).
33. Г. Ф. Герасимова, В. Ф. Ануфриенко, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, 7, 1111 (1966).
34. Н. П. Кейер, Хелатные полимеры — новый тип гетерогенных катализаторов, по книге «Научные основы подбора и производства катализаторов», Изд. СО АН СССР, 1964, стр. 218.
35. Н. П. Кейер, М. Г. Троицкая, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 3, 691 (1962).
36. Н. П. Кейер, Е. К. Мамаева, Г. М. Аликина, Л. И. Тюленева, С. М. Афанасьева, Там же, 6, 849 (1965).
37. А. И. Миньков, Г. М. Аликина, Ю. М. Гриднев, Н. П. Кейер, Там же, 7, 632 (1966).
38. Н. П. Кейер, Е. К. Мамаева, Г. М. Аликина, Ю. М. Гриднев, Н. И. Федосеева, Авт. свид. СССР, 168265 (1965).
39. Г. Ф. Герасимова, В. Ф. Ануфриенко, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, 7, 632, 1111, 1078 (1966).
40. M. Hatao, J. Nose, T. Nozawa, S. Kambara, J. Chem. Soc. Japan, 69, 571 (1966); Makromol. Chem., 115, 1 (1968).
41. К. Накамото, ИК-спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966, стр. 292.
42. J. Nose, M. Hatao, S. Kambara, J. Chem. Soc. Japan, 69, 566 (1966); Makromol. Chem., 98, 136 (1966).
43. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Е. Д. Кукина, В. А. Каргин, ДАН, 169, 378 (1966).
44. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Г. П. Брин, С. Ш. Рашидова, А. А. Красновский, В. А. Каргин, ЖФХ, 42, 258 (1968).
45. С. Л. Давыдова, С. Ш. Рашидова, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., 9А, 150 (1967).
46. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanism of inorganic reactions, N. Y., 1958, 337.
47. Ф. Н. Степанов, Л. А. Зосим, Вестн. Киевского политехн. ин-та, 1966, № 2, стр. 65.
48. H. P. Gregor, Kang-Ien Liu, J. Am. Chem. Soc., 87, 1678 (1965).
49. Англ. пат. 582899; 582900 (1946); С. А., 42, 660 (1948).
50. Ам. пат. 2631142 (1953); С. А., 47, 5159 (1953).
51. W. Strubell, Plaste, Kutschuk, 1956, 203.
52. N. Indictor, C. Linder, J. Polymer Sci, A3, (10), 3668 (1965).
53. E. M. Arnett, M. Mendelson, J. Phys. Chem., 64, 660 (1960); J. Am. Chem. Soc., 84, 2482; 3824 (1962).
54. J. Von Hoene, R. G. Charles, W. M. Hickman, J. Phys. Chem., 62, 1098 (1958).
55. C. H. Bamford, J. Polymer Sci., C, 1571 (1963).
56. C. H. Bamford, G. H. Eastmond, J. A. Rippon, Trans. Faraday Soc., 59, 2548 (1963).
57. E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, G. Berding, Angew. Chem., 77, 313 (1965); Химия и технол. полим., 1966, № 1, 3.
58. Пат. ФРГ 1176864 (1962); С. А., 61, 1482 (1964).
59. Пат. ФРГ 1180522 (1962); С. А., 62, 4131 (1965).
60. M. Calvin, R. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 (1945).
61. К. М. Ричес, Makromol. Chem., 103, 175 (1967).
62. J. Itakura, H. Tanaka, H. Ito, J. Chem. Soc. Japan, 70, 1227 (1967).
63. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомол. соед., 10А, 1806 (1968).
64. K. Uehara, T. Nishi, F. Tamura, N. Murata, J. Chem. Soc. Japan, 69, 591 (1966).
65. K. Uehara, T. Nishi, F. Matsumura, F. Tamura, N. Murata, Там же, 70, 191 (1967).
66. K. Uehara, F. Matsumura, T. Nishi, F. Tamura, N. Murata, Там же, 69, 2027 (1966).
67. C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem. a. Ind., 1965, 1627.
68. C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem. Comm., 21, 792 (1966).
69. T. Otsu, J. Nishikawa, S. Watanuma, Makromol. Chem., 115, 278 (1968).
70. Ам. пат. 3267076 (1966); С. А., 63, 4420 (1966).
71. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 10А, 1004 (1968).
72. C. H. Bamford, G. C. Eastmond, V. J. Robinson, Trans. Faraday Soc., 60, 751 (1964).

73. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1140.
74. G. N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eichler, *Angew. Chem.*, **76**, 28 (1964).
75. С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, ЖФХ, 1229 (1966).
76. А. И. Миньков, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, **8**, 160 (1967).
77. А. И. Миньков, Н. П. Кейер, В. Ф. Ануфриенко, Там же, **8**, 387 (1967).
78. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Тезисы доклада на совещании по химии комплексных соединений Со, Мп, Ni, Тбилиси, 1966, стр. 31.
79. S. L. Davydova, N. A. Platé, V. A. Kargin, *Proc. of the X ICCS*, 1967, 255, Tokyo-Nikko, Japan.
80. A. Misono, T. Osa, J. Ohkatsu, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 2129 (1966).
81. C. N. Kenney, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 880.
82. В. А. Барабанов, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, ЖФХ, **42**, 990 (1968).
83. Д. О. Коннелл, Перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов, «Химия», 1965, стр. 28.
84. Г. Эйхорн, Координационные соединения в природных веществах, по книге Д. Бейлара и Д. Буша «Химия координационных соединений», ИЛ, М., 1960, стр. 390.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР
им. А. В. Топчиева, Москва
