

УДК 541.49:541.6

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

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

Получение элементоорганических полимеров широко обсуждалось в литературе; в качестве наиболее исчерпывающих известны монографии Андрианова<sup>1</sup>, Наметкина и сотр.<sup>2</sup>, Гефтера<sup>3</sup> и др. Вопросу получения полимеров, содержащих в своем составе щелочные, щелочноземельные, тяжелые, а также переходные металлы, тоже посвящено значительное число публикаций.

Настоящий обзор охватывает важнейшие работы по синтезу и химическим превращениям металлсодержащих полимеров разных типов. Под металлсодержащими полимерными соединениями в обзоре подразумеваются металлоорганические полимеры с органическими главными цепями, в которых имеется прямая связь углерод — металл (независимо от типа металла); солеобразные соединения, в частности со связями макромолекула — кислород — металл, а также комплексные полимерные соединения, содержащие, например, координационно связанные атомы *3d*-переходных металлов.

Там, где это возможно, проведено сравнение реакционной способности металлсодержащих макромолекул и их низкомолекулярных аналогов. В обзоре упоминаются неудачные попытки получения металлсодержащих макромолекул и продуктов их превращений<sup>4</sup>; работы, в которых об образовании этих соединений судили только по изменению цвета реакционной смеси<sup>5</sup>, и, наконец, работы, в которых возможность металлизации лишь принципиально не отвергалась<sup>6</sup>, не рассматриваются. В предшествующем обзоре по синтезу металлсодержащих полимеров<sup>7</sup> вопросы реакционной способности почти не затрагивались из-за отсутствия достаточного количества фактического материала на то время. Библиография — III наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2256
II. Металлоорганические полимеры — производные металлов I, II и III групп. Использование литийсодержащих полимеров для инициирования полимеризации и получения полифункциональных полимеров	2258
III. Металлоорганические полимеры — производные тяжелых металлов. Металлированные полимеры и стабилизация	2265
IV. Комплексы переходных металлов с макромолекулярными лигандами	2269
1. Реакции с участием связи металл — лиганд	2269
2. Реакции координированной макромолекулы	2273
V. Факторы, определяющие свойства различных типов химической связи полимер — металл	2276
VI. Особенности химических превращений металлсодержащих макромолекул, обусловленных их полимерной природой	2277

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Металлсодержащие полимерные соединения, как и низкомолекулярные металлоорганические и комплексные соединения, интересны прежде всего с точки зрения реакционной способности связи, образованной металлом.

Характер связи металла с полимерной цепью может быть принципиально различным. Ковалентные связи полимер — металл весьма реакционноспособны, и это обстоятельство реализовано в ряде химических превращений на макромолекулах.

Координационные связи типа  $C-O-M \leftarrow O$ ,  $C-O-M \leftarrow N$  и т. п. особенно интересны, поскольку они реализуются во многих важнейших биохимических объектах. Характер этого рода связей существенно меняется в зависимости от металла и координирующего с ним лиганда; координационные центры, как правило, носят характер квазиароматических систем.

Солеобразная связь металл — полимер, например  $C-O-M$  или  $CO-O-M$ , широко используется для целей ионного обмена; исследованию подобного типа металлсодержащих полимеров посвящено большое количество публикаций<sup>8</sup>, поэтому мы не будем останавливаться на их подробном рассмотрении.

$\pi$ -Дативное взаимодействие полимер — металл, принимается, например, для ацетиленидов  $Cu^{1+}$ ,  $Ag^{1+}$  и  $Au^{1+}$ , в которых электроны подаются с  $\pi_n$ -связывающих ацетиленовых орбиталей на  $d$ -орбитали металла и с последних на незанятые  $\pi_g$ -антисвязывающие орбитали ацетилена; данному вопросу посвящен недавний обзор Сладкова и Ухина<sup>9</sup>.

В зависимости от характера связи полимер — металл возможны различные направления использования металлсодержащих соединений. В случае образования сравнительно устойчивой (например, солеобразной) связи металла с полимерами последние могут быть использованы и используются для обнаружения и отделения следов ионов металлов и количественного разделения ионов, для высоких степеней очистки воды и органических растворителей. Сейчас уже совершенно реально стоит вопрос о применении солеобразующих полимеров для медицинских и сельскохозяйственных целей, связанных с введением и удалением металлов из организмов.

В случае образования реакционноспособной связи металл — полимер, как это имеет место в истинных металлоорганических соединениях, полимеры можно применять в качестве каталитических систем для разного рода химических превращений. Известно, что одним из важнейших направлений современной физико-химии полимеров являются поиски макромолекулярных катализаторов и изучение механизма их действия. Длинноцепочечная структура молекулы, несущей в цепи активные центры, способные к взаимодействию между собой, с дополнительными возможностями изменения формы молекулы, избирательно сорбирующей те или иные реагенты, делает проблему полимерного катализа заслуживающей внимания не только с теоретической точки зрения (моделирование биокатализа), но и с точки зрения практической реализации тех или иных реакций окисления-восстановления, полимеризации, гидролиза и т. п. Эффективными катализаторами такого типа могут быть как металлоорганические полимеры, так и комплексные полимерные соединения, получаемые при координации ионов металлов переменной валентности полимерными лигандами разнообразных типов.

В последнее время полимерные вещества все чаще используются в практической медицине, поэтому все большее внимание уделяется вопросам синтеза и изучения новых полимерных систем, обладающих физиологической активностью и комплексом свойств, необходимых для использования в медицинской практике (кровезаменители, переносчики кислорода, лекарственные препараты, материалы для протезирования внутренних органов). В научном аспекте исследования высокомолекулярные соединения все теснее смыкаются с изучением биополимеров и моделированием биологических систем, где комплексообразующие полимеры как модельные системы представляют уже особый интерес.

## II. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОВ I, II И III ГРУПП. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы наибольшее внимание было уделено исследованию химических превращений макромолекул двух типов — содержащих щелочные металлы, главным образом литий, и содержащих тяжелые металлы, главным образом олово. Сказанное становится понятным, если учесть широкий спектр превращений, к которым способны низкомолекулярные литийорганические соединения, с одной стороны, а также большой интерес к низкомолекулярным оловоорганическим соединениям как стабилизаторам широкого круга полимеров, антисептикам и т. п., — с другой.

Из всех возможных реакций получения металлоорганических полимеров — производных металлов I, II и III групп — могут быть использованы следующие: 1) непосредственная замена атома водорода на атом металла под действием, например, металлического лития<sup>10</sup>  $RH + Li \rightarrow RLi + H$ ; 2) металлизирование, заключающееся в действии металла, например лития, на галогид-производное полимера<sup>11</sup>  $RX + 2Li \rightarrow RLi + LiX$ ; 3) металлизирование полимерных углеводородов литийалкилами<sup>12</sup>  $RH + R'Li \rightarrow RLi + R'H$ ; 4) обменная реакция между низкомолекулярным литийорганическим соединением, например  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , и галогидпроизводным полимера<sup>13</sup>  $RX + R'Li \rightarrow RLi + R'X$ ; 5) присоединение гидрида металла по двойной связи полимерного углеводорода<sup>5</sup>.

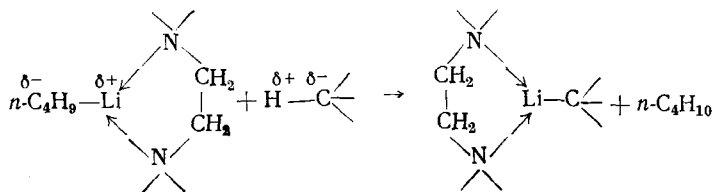
Первая реакция на полиолефинах не была реализована из-за отсутствия достаточно реакционноспособных  $\text{C}=\text{H}$ -связей (энергия связи

$-\text{C}=\text{H}$  в полиэтилене 128 ккал/моль; в полипропилене 80 ккал/моль).

Использование второй реакции для введения Li в полиолефины тоже затруднено по следующим причинам: судя по литературным данным<sup>14</sup>, увеличение выхода литийорганического соединения, содержащего металл у вторичного насыщенного атома углерода, можно ожидать только при понижении температуры реакции, а это сопряжено с необходимостью проведения реакции в гетерогенных условиях, поскольку оба компонента — и полимер, и металлический литий — нерастворимы в реакционной среде при низких температурах.

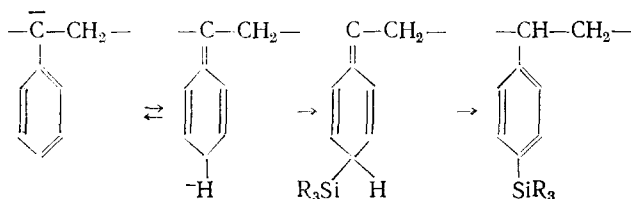
Для введения металла в арилсодержащие полимеры по третьему способу авторами обзора, Ямпольской и Охлобыстиным, было использовано известное в химии низкомолекулярных соединений действие комплекса бутиллития с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин; в качестве исходных для этой реакции были использованы атактический полистирол и арилсодержащие полиолефины, представляющие собой сополимеры  $\alpha$ -метилстирола и  $\alpha$ -метил-*p*(*m*)-метилстирола с пропиленом<sup>15</sup>.

Большая активность комплекса *n*-бутиллития с тетраметилэтилендиамин объясняется увеличением ионного характера связи  $\text{C}=\text{M}$  из-за сильной сольватации атома лития. Металлизирование арилсодержащих полимеров с обменом водород — металл происходит в результате нуклеофильной атаки аниона комплекса на водород бензольного ряда (для полимеров стирола и сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с пропиленом) или метильной группы у арильного ядра (для поли-*p*-метилстирола и сополимеров  $\alpha$ -метил-*p*(*m*)-метилстирола с пропиленом):



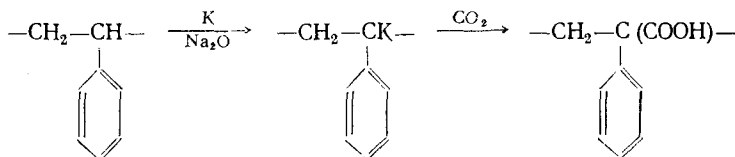
Хотя образование металл-производных и осложняется конкурирующими реакциями, все же степень металлизации вполне достаточна для дальнейшего осуществления на таких полимерах реакций с соединениями, содержащими соответствующие функциональные группы<sup>16</sup>.

Чок позже исследовал металлизацию полистирола комплексом бутиллитий — тетраметилэтилендиамин<sup>17</sup> сравнительно с металлизацией низкомолекулярной модели — толуола<sup>18</sup> в тех же условиях. При помощи последующих триметилсилилирования, обработки диметилсульфатом или D<sub>2</sub>O было показано, что если толуол литируется в основном в боковую цепь (до 90,8%) и незначительно — в ядро (выход замещенных в положении мета-5,3, пара- 1,8 и орто- 2,0%), то полистирол литируется независимо от времени реакции почти исключительно в ядро (20—25%) и незначительно — в цепь (1—2%); при этом замещение происходит на 80% в пара- и на 20% — в орто-положении. Автор предлагает следующую схему такого «аномального» течения реакции:



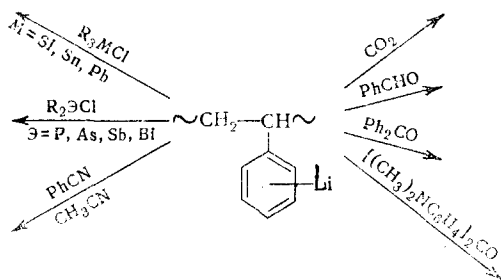
По нашему мнению, полученные результаты можно объяснить пространственной затрудненностью реакций бензильного положения в полистирольной цепи (см. стр. 2078).

Поли- $\alpha$ -калийстирол, превращаемый далее в поли- $\alpha$ -фенилакриловую кислоту:



получили Мортон и Тейлор<sup>19</sup> действием металлического калия на полистирол, однако эти данные впоследствии никем не были подтверждены.

Наиболее широко для целей металлизации полиуглеводородов был использован четвертый способ; здесь основные исследования выполнены Брауном и сотр.<sup>7</sup> Металлизацию галогенсодержащих полимеров они широко обсуждали в<sup>20-23</sup>; химические превращения полилитийстирола исследованы ими на большом числе реакций:

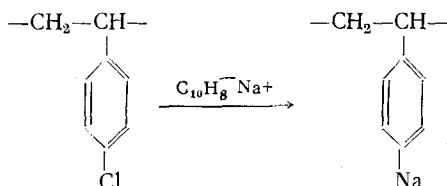


Кроме указанных на схеме реакций, описано взаимодействие поли- $p$ -литийстирола с O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, нитрозо- и нитросоединениями, фенилизотиоцианатом и тиоцианатом, ортомуравьиным эфиром, пиридином, диметилформ-

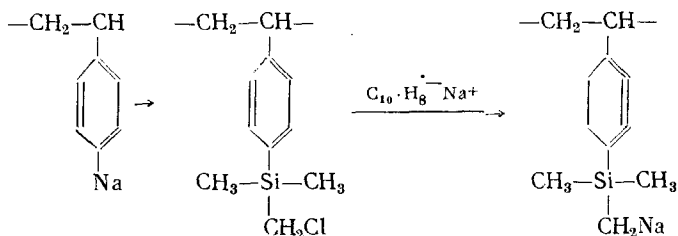
амидом и т. д. Браун получал также и нерастворимый литированный полистирол, исходя из сшитого (степень сшивки 2%) сополимера нодстирола и стирола с высоким содержанием последнего. Затем он замещал литий на остатки никотина, камфары и камфарсульфокислоты и другие органические<sup>21</sup> и элементоорганические<sup>22</sup> группировки; при действии порошка серы он получил меркаптозамещенный полистирол<sup>23</sup>. Таким образом, химические превращения литированного полистирола сделали доступным получение практически любого типа функций на полистироле. Отмечено, что при реакции бутиллития с иодированным полистиролом очень важен порядок прибавления реагентов (полимер к раствору металлоорганического соединения, а не наоборот) для предотвращения сшивания цепей<sup>21</sup>.

Литийпроизводные полистирола получили также Левит и Маттернас<sup>24</sup> металлизированием поли-*о*- или -*р*-бромстирола; для подавления реакции Вюрца — Фиттига металлизирование осуществляли при высокой концентрации бутиллития и низкой температуре ( $-35^\circ$ ); далее литированный полистирол станировали при помощи  $R_3SnCl$ .

Гребер и сотр.<sup>5</sup> провели серию работ по металлизированию галоидсодержащих полимеров (на примере поли-*р*-хлорстирола и его сополимера со стиролом) натрийнафталином в ТГФ или диметоксиэтане:



Полученные металлизированные полимеры авторы использовали в качестве полимерных инициаторов полимеризации или для введения функциональных групп (например, диметилхлорметилсилильной), в свою очередь способных к повторной реакции металлизирования:

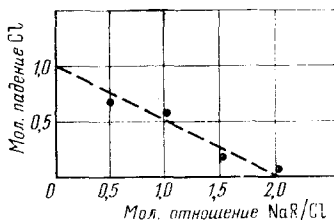


Аналогичное металлизирование поливинилхлорида приводило у Гребера к образованию полиуглеводорода неизвестного строения, с высоким содержанием циклопропановых групп. Из рис. 1 следует, что при металлизировании поли-*р*-хлорстирола расходуется 2 *г*-атома Na на каждый *г*-атом Cl; это означает, что побочная реакция Вюрца (межцепного сшивания) в этих условиях практически не протекает<sup>5</sup>.

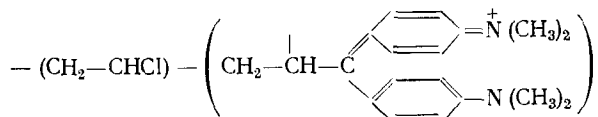
Известно несколько попыток осуществить взаимодействие поливинилхлорида или -бромида с такими металлоорганическими соединениями, как диэтилцинк<sup>25</sup>, триэтиллитий и его аналоги<sup>26</sup>, нафталиннатрий<sup>26</sup>. Наиболее подробно реакцию поливинилхлорида с бутиллитием исследовали Ширина и Миноура<sup>6</sup>. Эта реакция приводит лишь к частичному металлизированию полимера, поскольку конкурирующими реакциями явля-

ются, как и в случае галогенполистиролов, бутилирование и дегидрохлорирование. Литированная фракция поливинилхлорида была использована в реакциях инициирования полимеризации с  $\text{CO}_2$ , кетоном Михлера

Рис. 1. Металлирование поли-*p*-хлорстирола ( $M=78\,000$ ) при помощи  $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8$



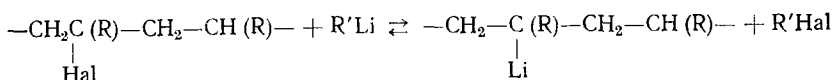
и др.; например, был получен полимерный аналог малахитового зеленого:



Авторы отмечают безрезультатность попыток провести взаимодействие поливинилхлорида с фениллитием и нафталиннатрием<sup>6</sup>.

Металлирование галоидсодержащих полимеров, например полихлортрифторэтилена, может, как оказалось, быть выполнено обработкой раствором соответствующего металла в жидком аммиаке; были использованы Li, Na, Ca, Ba, Mg<sup>27</sup>. Введение натрия можно осуществить также с помощью раствора натрийнафталена в диметоксиэтаноле<sup>28</sup>. Рассмотрение под электронным микроскопом пленки полимера после погружения ее на 2—3 сек. в металлирующий раствор показывает, что проникновение металлирующей компоненты происходит на  $10^{-4}$  см. Металлирование такого рода увеличивает адгезию клеев к пленкам рассматриваемого типа.

Обменная реакция между низкомолекулярным RLi, например *n*-бутиллитием или фениллитием, и полимерами проведена авторами обзора и Ямпольской<sup>29</sup> на примере галоид-производных полиолефинов:

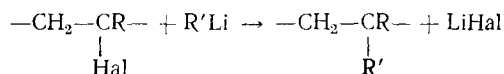


где  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$

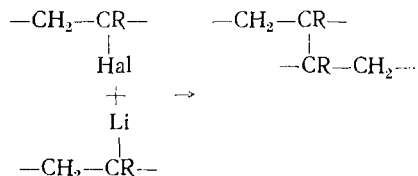
В качестве галоидированных полиолефинов были использованы хлорированный и бромированный полиэтилен и хлорированный полипропилен. Реакция замены галогена на литий обратима; положение равновесия в ней определяется сравнительной стабильностью соответствующих карбанионов. Поэтому в случае взаимодействия галоидполиолефинов с *n*-бутил- и фениллитием нельзя ожидать высокого выхода металлированных продуктов: бутильный и полимерный анионы сравнимы по стабильности, а фенильный анион даже более стабилен, чем полимерный. Действительно, количество лития в полимерной молекуле, определенное прямым титрованием, оказалось невысоким (из хлорированного полиэтилена с содержанием Cl 24,5% был получен литийполиэтилен с содержанием Li 0,85%, т. е. только 22% Cl заместилось на Li). Для повышения степени металлирования необходимо применять избыток литийорганического соединения; кроме того, скорость реакции возрастает

в присутствии сильно сольватирующих растворителей, например тетрагидрофурана (ТГФ).

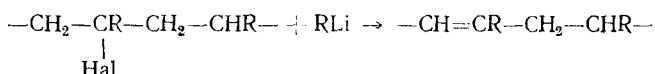
Будучи обратимой, реакция осложняется конкурирующим процессом нуклеофильного замещения Hal на радикал R' литийорганического соединения:



В результате побочной конденсации могут также образовываться сшитые продукты типа:



В результате другой побочной реакции — дегидрохлорирования под влиянием нуклеофильного металлоорганического соединения:



в хлорированном полиэтилене появляются двойные связи. Степень металлирования бромированного полиэтилена *n*-бутиллитием весьма незначительна; преобладающей реакцией в этом случае является дегидробромирование.

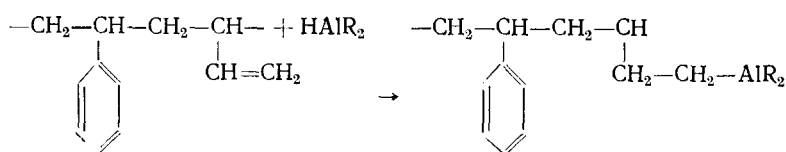
Более однозначно реагирует хлорированный полипропилен, при обработке которого фенол- и *n*-бутиллитием имеют место только реакции конденсации и дегидрохлорирования. Это и понятно, поскольку увеличение подвижности атома хлора при третичном углеродном атоме в молекуле хлорированного полипропилена ведет к увеличению доли дегидрогалогенирования за счет металлирования.

Как уже отмечалось ранее (стр. 2261), литийсодержащие полимеры вступают во взаимодействие с различными органическими соединениями типа диалкил(арил)хлорфосфинов, триалкил(арил)хлорсиланов, — станнанов, карбонилсодержащих соединений и т. п.; в результате были получены соответствующие производные<sup>30</sup>.

Высокая реакционная способность металлированных полиэтилена и сополимеров полиэтилена и полипропилена со стиролом позволила использовать их в качестве полимерных инициаторов в анионной полимеризации ряда мономеров: метилметакрилата, акрилонитрила, изопрена, стирола. В результате такой реакции были получены привитые сополимеры с полиолефиновыми основными цепями и боковыми цепями из звеньев прививаемых сомономеров; реакция осложняется гомополимеризацией мономеров на избыточном *n*-бутиллитии<sup>31</sup>.

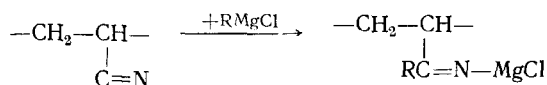
Гидрометаллирование полиуглеводородов и их производных фактически было осуществлено в 50-х годах, когда Мортон и сотр.<sup>32</sup> показали, что алфийные катализаторы наряду с полимеризацией диенов вызывают побочную реакцию металлирования образующейся макромолекулы.

Этот способ металлирования полимеров был реализован в случае присоединения, например, алюминийорганических гидридов к ненасыщенным полимерам, в частности к сополимеру стирола и бутадиена<sup>33</sup>:



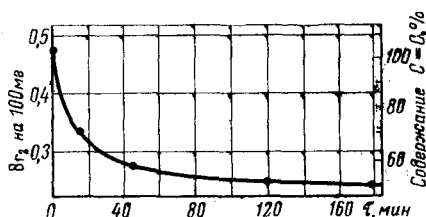
и позволил Греберу и сотр.<sup>33</sup> получить серию алюминийсодержащих полимеров; кинетика металлизации (бромометрия) приводится на рис. 2<sup>33</sup>.

Те же авторы показали<sup>34</sup> промежуточное образование и другого рода металлизированных полимеров — со связью  $\text{C}=\text{N}-\text{M}$ , например:



при действии литийалкилов или алкил(арил)магнийгалогенидов на сополимеры, содержащие нитрильные группы (акрилонитрил — стирол).

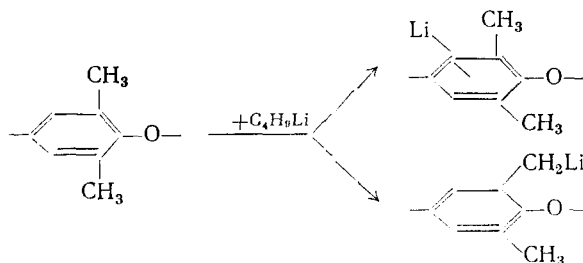
Рис. 2. Кривая падения ненасыщенности сополимера бутадиен — стирол при металлизировании во времени



Металлизированные Al-содержащие полимеры Гребер использовал в качестве макромолекулярных циглеровских катализаторов (в смеси с хлоридами переходных металлов  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_2$  и др.)<sup>35</sup>.

Повторяя и уточняя данные Гребера, Юло и Ландлер<sup>36</sup>, исследовали характер взаимодействия ненасыщенных полимеров (сополимера стирол — бутадиен и полиизопрена) с дибутилалюминийгидридом и  $\text{TiCl}_4$  в зависимости от условий реакции (влияние порядка прибавления и соотношения реагентов, а также температуры). Авторам удалось показать, что растворимый и гомогенный полимерный катализатор типа катализатора Циглера получается только при исчерпывающем металлизировании полиуглеводорода диалкилалюминийгидридом при  $130^\circ$  и последующем взаимодействии с четыреххлористым титаном. Полученный таким образом полимерный инициатор применяли для полимеризации этилена; были получены привитые сополимеры, содержащие 80% сополимера стирол — бутадиен и 20% прививаемого мономера.

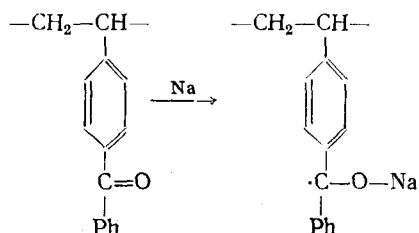
Металлизирование полимеров, содержащих кислород, а именно замещенных полифениленоксидов, выполнили Чок и Хей<sup>37</sup> на примере поли-2,6-диметил-1,4-фенилового эфира:





С помощью бутиллития металлируется как ядро ( $\sim 20\%$ ), так и алкильная группа ( $\sim 80\%$ ). Направление металлирования зависит от времени и температуры реакции. Авторы считают, что использование для этих целей К- или Na-производных приводит к преимущественному металлированию алкильных заместителей (показано с помощью триметилсилилирования). Начальной стадией процесса авторы считают металлирование в ядро, предполагая, что эта стадия сопровождается миграцией заместителя в бензильное положение.

Другие кислородсодержащие металлированные полимеры — полимерные металлкетилы — описали Браун и Лефлунд<sup>38</sup>. Для их получения поли-*p*-винилбензофенон обрабатывали порошком натрия; полученные растворы поли-*p*-винилбензофеноннатрия авторы использовали как полимерные инициаторы радикальной полимеризации виниловых мономеров, например акрилонитрила<sup>38</sup>:



Не вполне ясным типом взаимодействия, хотя и относимым к взаимодействию металл — кислородсодержащий полимер, является реакция неорганических солей с полимерной окисью этилена<sup>39</sup>. Доказательством

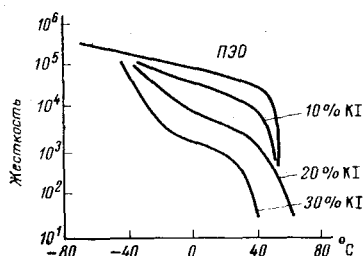
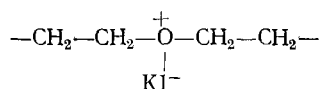


Рис. 3. Зависимость модуля жесткости от различного содержания KI в полиэтиленоксиде

взаимодействия является приводимое авторами заметное падение кристалличности полимера в присутствии 10—30% KI (при их полной совместности) (рис. 3).

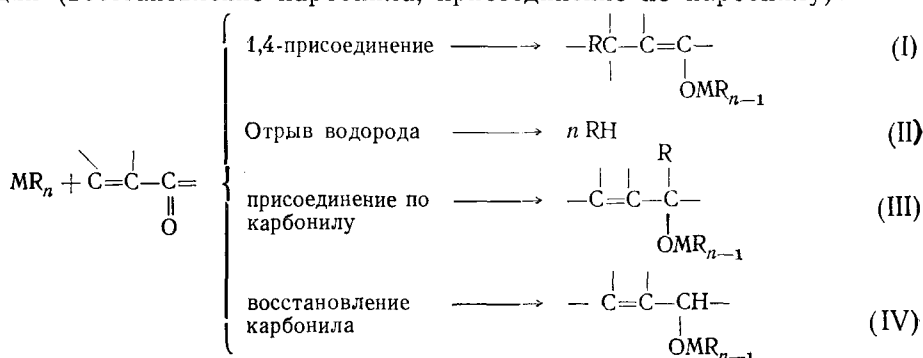
Тот факт, что в исследуемом аддукте одна молекула соли приходится на 9 звеньев полимера, заставляет считать, что имеет место ион-дипольное взаимодействие, причем неясно, какой из ионов непосредственно связан с цепью:



Аналогичную способность проявляют и KF, KCl, KBr, RbF, RbI, но не LiCl и LiBr; по-видимому, и другие полиэфиры, например полиоксипропилен, способны к подобного рода превращениям<sup>39</sup>.

Интересную схему взаимодействия металлоорганических соединений с кетонами (на низкомолекулярном уровне) приводит Цурюта<sup>40</sup>. Большое число металлоорганических соединений (RLi, RMgX, AlR<sub>3</sub>, ZnR<sub>2</sub>, CaZnR<sub>4</sub>) изучено в реакции с  $\alpha,\beta$ -сопряженными кетонами типа винил-

(также изопропенил-,  $\beta$ -стирил, изопропилиден и бензилиден) фенилкетона и метилфенилкетона. Основными актами в случае использования  $(C_4H_9)_2Zn$  и  $(n-C_4H_9)_3Al$ , как было найдено, являются 1,4-присоединение и отрыв водорода; в меньшей степени протекают другие возможные реакции (восстановление карбонила, присоединение по карбонилу):



Вклады реакций (рассчитаны по количеству углеводорода, выделяющегося по той или иной схеме) сильно зависят от характера металлоорганического соединения:

Металлоорганическое соединение	Реакция (I)	Реакция (II)	Реакция (III)	Металлоорганическое соединение	Реакция (I)	Реакция (II)	Реакция (III)
RLi	1	1	1	ZnR <sub>2</sub>	1	2	—
RMgX	1	1	1	CaZnR <sub>4</sub>	1	2	—
AlR <sub>3</sub>	1	3	—				

Реакции металлизации подобного типа, несомненно, могут быть выполнены и на макромолекулярном уровне.

В заключение раздела укажем на другой класс полиметаллированных кислородсодержащих полимеров, а именно на металлосодержащие производные целлюлозы. Алкоголяты ее, не содержащие избыточного щелочного металла, получают обработкой раствором Na в  $NH_3$ <sup>41</sup> или обменной реакцией с алкоголятом натрия<sup>42</sup>; однако механизм взаимодействия целлюлозы с металлами, приводящий к образованию металлосодержащих производных в растворе комплексов этих металлов, выяснен еще недостаточно. Металлированная таким образом целлюлоза проявляет высокую реакционную способность в реакциях алкилирования, этерификации и др.<sup>42</sup>.

В целом приходится констатировать, что реакционная способность полимерных металлоорганических соединений все же ниже, чем их низкомолекулярных аналогов. Это связано, по-видимому, с большими возможностями делокализации заряда в полимерном криптокарбанионе (стр. 2276), а также со специфическими для полимеров, осложняющими течение реакций обстоятельствами, рассматриваемыми на стр. 2277.

### III. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. МЕТАЛЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Введение тяжелых металлов, таких как ртуть, таллий, олово или свинец, в полимеры упоминается в литературе с 1957 г.\*. Достаточно подробно исследовал введение ртути в полимеры Смирнов<sup>43</sup> и позже

\* Явление ассоциации, хорошо известное в химии металлоорганических соединений (типа  $[R_xM]_n$ ), нами не рассматривается.

Трейлор <sup>44</sup>, которые провели меркурирование полистирола ацетатом  $\text{Hg}^{2+}$ ; ртутьсодержащие полимеры были получены при действии бутирата  $\text{Hg}^{2+}$  на полистирол и поли- $\alpha$ -винилтиофен <sup>45</sup>.

Аналогично меркурированию протекает таллирование полистирола и поли- $\alpha$ -винилтиофена изобутиратом  $\text{Tl}^{3+}$  <sup>46</sup>. Меркурирование и таллирование производных целлюлозы изучали Роговин и сотр. <sup>47</sup>; недавно ими были получены соответствующие олово- и свинецпроизводные <sup>48</sup>.

Сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола меркурировали с помощью перхлората  $\text{Hg}^{2+}$  <sup>49</sup>. Полимеры и сополимеры бутадиена

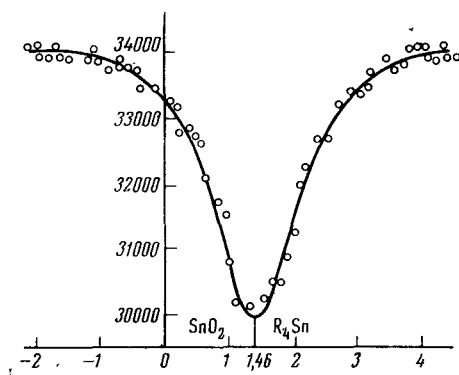
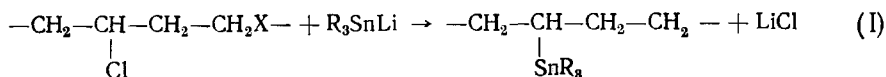


Рис. 4. ГР-спектр трифенилстаннированного хлорполиэтилена

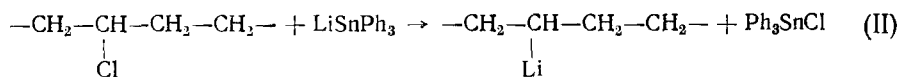
оксимеркурируются ацетатом  $\text{Hg}^{2+}$  по двойной связи, а также в аллильное положение <sup>50</sup>. Реакционная способность меркурированных образцов была изучена в реакции ацилирования хлористым ацетилом и бензолсульфохлоридом.

Для модификации хлорированного полиэтилена и поливинилхлорида авторы обзора и Пуринсон <sup>51</sup> использовали введение оловоорганических группировок, разработав специальные методы синтеза таких станнированных полимеров. Для введения  $\text{R}_3\text{Sn}$ -групп в состав полимерных молекул были выбраны биметаллические литийоловоорганические соединения, способные к взаимодействию с атомами хлора, например трифенилсловалитий или трибутилоловолитий:

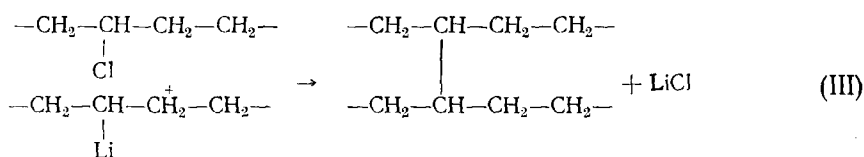


где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{Cl}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  или  $n = \text{C}_4\text{H}_9$ .

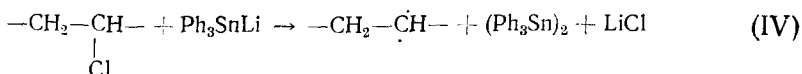
Строение трифенилстаннированного хлорполиэтилена подтверждено данными спектров Мессбауэра — гамма-резонансного (ГР) поглощения без отдачи <sup>52</sup>. Изомерный сдвиг относительно  $\text{SnO}_4$  в ГР-спектрах станнированных полимеров соответствует соединениям типа  $\text{R}_4\text{Sn}$  (рис. 4). Одновременно с реакцией станнирования по схеме (I) имеет место также реакция литирования хлорполиэтилена трифенилоловолитием:



следствием чего является образование нерастворимой фракции, которая получается в результате взаимодействия литированного хлорполиэтилена с исходным хлорполиэтиленом:



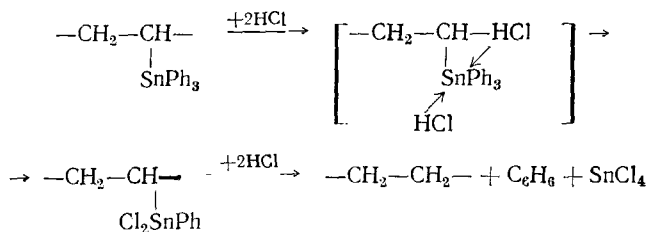
Отметим, что сшивки могут происходить также за счет образования макрорадикалов без промежуточного образования Li-содержащего полимера:



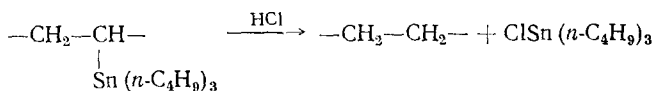
Реакции (II, III, IV), конкурирующие с трифенилстаннированием (I), протекают в незначительной степени в среде гептана (для хлорполиэтилена) или в ТГФ (для поливинилхлорида); в этих случаях образуются полностью растворимые станнированные полимеры<sup>52</sup>.

Из всех возможных химических превращений станнированного поливинилхлорида наибольший интерес представляет его взаимодействие с хлористым водородом, моделирующее механизм стабилизации поливинилхлорида оловоорганическими соединениями. Было исследовано взаимодействие в ТГФ трифенилстаннированного поливинилхлорида с сухим хлористым водородом, подаваемым с постоянной скоростью. Кинетика дегидрохлорирования различных образцов трифенилстаннилполивинилхлорида представлена на рис. 5. Скорость дегидрохлорирования определяли по изменению количества ионного хлора, связываемого полимером (кривая 1), и по содержанию ионного хлора в газообразных продуктах реакции, поглощаемых водой (кривая 2). Деарилрование полимерных оловоорганических соединений изучено также методом ЯГР<sup>30</sup>.

Согласно принятому авторами механизму, заместители при атоме олова отщепляются не по одному, а по два одновременно: сначала две фенильные группы, а затем третья фенильная группа и полимерная цепь вместе; предполагается промежуточное образование шестикординатного комплекса с оловом:



Однако аналогичная реакция три-*n*-бутилстаннированного поливинилхлорида с сухим хлористым водородом протекает практически в одну стадию с образованием хлористого три-*n*-бутилолова и полиэтилена<sup>52</sup>:



Поскольку известно, что алкильные заместители отщепляются от атома олова с большим трудом, чем арильные, и эта трудность возрастает с увеличением длины их цепи, понятно, что фенильные группы отщепляются раньше, чем полимерная цепь; в случае бутильных заместителей такая последовательность уже не соблюдается. В целом исследо-

вание взаимодействия трифенил- и три-*n*-бутилоловопроизводных поливинилхлорида с хлористым водородом позволило авторам сделать некоторые заключения о механизме стабилизации поливинилхлорида низкомолекулярными оловоорганическими соединениями<sup>30</sup>.

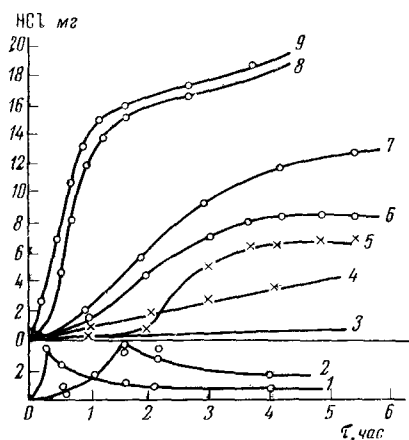
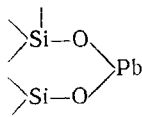


Рис. 5. Кинетика дегидрохлорирования образцов трифенилстаннилполивинилхлорида (СПВХ): 1—0,05 г СПВХ, связанный HCl; 2—0,05 г СПВХ, свободный HCl; 3—смесь 0,05 г СПВХ и 1 г ПВХ, связанный HCl; 4—смесь 0,05 г СПВХ и 1 г ПВХ, свободный HCl; 5—0,05 г СПВХ, суммарное количество HCl; 6—0,05 г ПВХ, свободный HCl; 7—смесь 0,05 г СПВХ и 1 г ПВХ, суммарное количество HCl (экспериментальное); 8—1 г ПВХ, свободный HCl; 9—смесь 0,05 г СПВХ и 1 г ПВХ, суммарное количество HCl (расчетное)

В заключение раздела, посвященного металлизированным тяжелыми металлами полимерам, отметим следующее. Не составляет сомнений, что в акте стабилизации любого полимера соединениями тяжелых металлов имеет место инкорпорирование последних в цепь. Так, недавно<sup>53</sup> было показано, что основные сернокислые соли свинца  $PbO \cdot PbSO_4$ ,  $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$  и  $4PbO \cdot PbSO_4$  вступают в реакцию комплексообразования с двойными связями поливинилхлорида, появляющимися в нем при нагревании, следствием чего является ослабление окраски полимера за счет нарушения цепи сопряжения двойных связей. Было замечено, что введение в полимеры, например, полиорганосилоксаны, различных соединений металлов существенно снижает скорость их деполимеризации и разложения. Поэтому было предложено вводить в полимерные композиции различные соединения металлов; подробный перечень работ такого рода имеется в обзоре Балыковой и Родэ<sup>54</sup>.

Так, Рафиков и сотр.<sup>55</sup> показали, что стабилизирующее влияние добавок ацетилацетонатов, алкоксиацетилацетонатов, а также окислов Ti и Fe на термодеструкцию полидиметилсилоксана обусловлено их взаимодействием с цепями макромолекул, приводящим к образованию новых высокомолекулярных соединений с атомами металлов в силоксановой цепи. Основной ацетилацетонат церия, по-видимому, реагирует с концевыми группами силоксановых цепей с образованием связей  $-Ce-O-Si-$ <sup>56</sup>. Влияние большого числа металлов (окислов металлов) на термическую и термоокислительную стабильность полиалкиларилсилоксанов показали Аткинс, Мэрфи и Саундерс<sup>57</sup>, предположившие, что обработка полимера  $PbO$  приводит к образованию структур типа



К аналогичным примерам металлизирования полимерных цепей можно отнести и взаимодействие с солями, окислами или спиртами металлов ряда групп в процессах переработки полимеров; так, в карбоксилатных каучуках, получаемых сополимеризацией бутадиена с акриловыми

кислотами, при вулканизации окислами или гидроокисями двухвалентных металлов образуются нерастворимые в каучуке кристаллы преимущественно основных солей<sup>58</sup>; перечень примеров подобного рода может быть продолжен.

Если полимерные производные легких металлов могут найти себе применение для введения в цепь самых разнообразных функциональных групп, фактически для целей широкой химической модификации полимеров, то полимерные производные тяжелых металлов, естественно, подходят для этой цели значительно меньше. Поэтому и число работ по химическим превращениям с участием последних существенно меньше. Почти все имеющиеся в литературе работы с полимерными производными тяжелых металлов посвящены в основном, в той или иной форме, вопросам стабилизации полимеров.

#### IV. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Известны два принципиально отличных класса макромолекулярных комплексных соединений<sup>59</sup>. Поликоординацией многовалентных ионов с полидеятельными низкомолекулярными лигандами могут быть получены макромолекулы, основная цепь которых содержит металл и распадается при его удалении. Такого рода полимерные комплексные соединения, независимо от типа лиганда, называют поликоординационными полимерами; они широко описаны в работах Марвелла, Коршака и Виноградовой с сотр.; Бейлара, Берлина и др.<sup>60</sup>.

Координацией ионов переходных металлов с предварительно синтезированными макромолекулярными лигандами могут быть получены макромолекулы, содержащие металл в боковых группах; в этом случае металл легко удаляется или заменяется другим без разрушения основной цепи макромолекулы. К такому типу полимерных комплексов, называемых далее комплексами с макромолекулярными лигандами, относятся фактически и ионообменные смолы, способные к хелатообразованию; последние исследованы в работах Сансони, Херинга и др.<sup>61</sup>.

В принципе все комплексы с макромолекулярными лигандами, обсуждаемые в литературе, были получены путем взаимодействия комплексобразующих групп макромолекулы с ионами металлов<sup>59</sup>. Исключение составляют немногочисленные работы, в которых уже готовое комплексное соединение, например кислотный металлокомплексный краситель, вводят в поливиниловый спирт<sup>62</sup> или в матрицу Вофатита<sup>63</sup>.

Реакционная способность комплексов с макромолекулярными лигандами различных типов определяется тем, что в химических превращениях может принимать участие как связь металл — лиганд, так и полимерный лиганд.

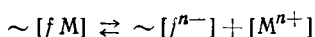
##### 1. Реакции с участием связи металл — лиганд

Реакционная способность координационной связи металл — макромолекулярный лиганд проявляется в катализе ряда органических и неорганических реакций, в участии в так называемых реакциях обмена лигандами, а также в редокс-реакциях, протекающих с участием комплексов с макромолекулярными лигандами.

Чаще всего проблему влияния лиганда на реакционную способность связи  $M-L$  трансформируют как влияние координации с лигандом на каталитическую активность  $M^{n+}$ . Известно, что природа лиганда оказывает существенное влияние на каталитические свойства иона металла; особенно сильное влияние наблюдается для ферментов и их моделей<sup>64</sup>. Природа лиганда может влиять не только на активность металлсодержащего катализатора, но и на направление катализируемой реакции<sup>65</sup>. Объяснение причин влияния лиганда на каталитические свойства комплексов, в том числе и полимерных, следует искать в действии нескольких факторов. Характер связи  $M-L$  влияет на донорно-акцепторные свойства иона металла: увеличение степени ионности этой связи приводит к росту акцепторной и понижению донорной способности металла; образова-

ние дативных связей  $M \rightarrow L$  повышает заряд на  $M$ , увеличивая тем самым его акцепторную способность. Возможно, что в некоторых случаях лиганды участвуют в самом каталитическом процессе. Так, в окислительно-восстановительных реакциях возможен перенос электрона через лигандный мостик; в некоторых случаях координированные лиганды могут образовывать водородные связи с растворителем, влияя таким образом на взаимную ориентацию реагентов<sup>65</sup>.

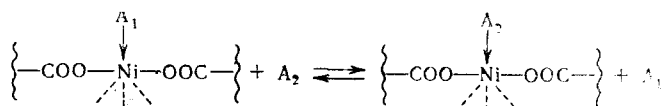
Была сделана попытка использовать комплексы с ионообменниками, например смолами на основе полистирола, содержащими группировки иминодиуксусной кислоты<sup>66</sup> в качестве гетерогенных катализаторов. Преимущества использования полимерных комплексов для целей катализа по сравнению с низкомолекулярными комплексными соединениями авторы видят в легкости отделения катализатора от реакционной среды и, главное, в том факте, что в процессе каталитической реакции устанавливаются очень низкие, но постоянные концентрации иона металла, находящегося в равновесии с полимерным комплексом:



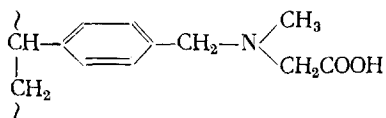
Проблеме использования макромолекулярных комплексных соединений в качестве гетерогенных катализаторов ряда химических реакций был уже посвящен обзор<sup>67</sup>. В целом приходится констатировать, что хотя определенные макромолекулярные комплексные соединения и проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с их низкомолекулярными аналогами, все же использование гетерогенных катализаторов такого типа сильно затрудняется диффузионными явлениями, неоднородностью состава лиганда, неравномерностью содержания металла и тому подобными осложняющими исследование процесса факторами.

Как одно из проявлений реакционной способности координационной связи металл — макромолекула можно рассматривать способность таких комплексов к обмену лигандов, основанную на использовании координационных вакансий у неполностью насыщенного полимерным лигандом переходного металла.

Хельферих<sup>68</sup> практически первым использовал кислотные катионообменники в никелевой форме для лигандного обмена. Далее Латтерель и Уолтон<sup>69</sup> показали, что никелевая форма ионообменников с остатками карбоновых кислот может быть использована для разделения большого числа аминов ( $A_1$  и  $A_2$ ):



Зигель и Дегенс<sup>70</sup> выделяли аминокислоты из их смесей с помощью сорбции-десорбции на медном хелате Хелекса-100<sup>70</sup>, представляющем собой полистирольную матрицу с иминодиуксусными группами. Ими была рассмотрена также реакционная способность  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  — форм Хелекса-100 по отношению к сорбции аминов, фенолов, а также пуриновых и пиримидиновых оснований, ненасыщенных углеводов и сахаров, пептидов и гуминовых кислот и других интересных природных соединений. Количественное разделение глицина и  $\beta$ -аланина выполнили Херинг и сотр.<sup>71</sup> на никелевой и медной формах (были использованы и другие металлы) *N-p*-поливинилбензил-*N*-метиламиноуксусной кислоты:



Рогожин и Даванков получили диссимметрические комплексообразующие ионообменные сорбенты аналогичной структуры с оптически активными  $\alpha$ -аминокислотными группировками. Используя хроматографию лигандов на этих сорбентах в присутствии комплексообразующих ионов металлов, в ряде случаев удалось добиться количественного разделения оптических изомеров. Поскольку в основе их разделения лежат стереоселективные эффекты в комплексообразовании, эта методика представляет собой новый принцип расщепления рацематов<sup>72</sup>. Порядок выхода лигандов из хроматографической колонны непосредственно связан с устойчивостью комплексов, образуемых ими с участием полимерного стационарного лиганда. Поэтому хроматография лигандов может быть использована при изучении кинетически лабильных смешанных комплексов<sup>73</sup>.

Подробнее остановимся на таком проявлении реакционной способности комплексов с макромолекулярными лигандами, как их редокс-свойства. Все металлсодержащие редокс-полимеры получают сочетанием полимерной матрицы с определенными окислительно-восстановительными веществами. Различают три основных класса таких соединений<sup>61</sup>, в которых 1) сочетание идет с образованием ковалентных связей и, таким образом, по существу является необратимым; 2) реакция сочетания до некоторой степени обратима и может быть отнесена к какой-нибудь форме комплексообразования; 3) вещество, являющееся окислителем или восстановителем, связано с полимерной матрицей силами адсорбции, образованием соединений включения и т. п. Поскольку в последнем классе соединений атомы металла связаны с полимерной цепью силами более слабыми, чем ковалентная или координационная связь, мы будем рассматривать только первые два класса металлсодержащих редокс-полимеров.

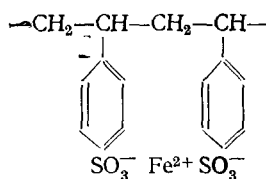
Сансони и Зигмунд<sup>74</sup> сочетанием ферроцена с диазотированным поли-*n*-аминостиролом получили полимер, кажущийся нормальный потенциал которого равен 0,415 в, а редокс-емкость 5,4 мэкв/г. О поливинилферроцене  $\text{Fe}^{2+}$  и поливинилферроцене  $\text{Fe}^{3+}$  сообщалось в работе<sup>75</sup>. Аримото и Хавен<sup>76</sup> окисляли полимер (*M* порядка 50 000) суспендированием его в растворе сульфата церия, при этом полимер медленно переходил в водорастворимую голубую  $\text{Fe}^{3+}$ -форму, которую можно восстановить любыми восстанавливающими агентами до нерастворимой желтой формы, содержащей  $\text{Fe}^{2+}$ . Частично сульфированный поливинилферроцен растворим в воде и может быть окислен, однако сульфированная молекула в окисленном состоянии нестабильна и быстро теряет ионы железа. Ферроценовые полимеры Сансони и Зигмунда<sup>74</sup> — это, по существу, пример необратимого связывания окислительно-восстановительной молекулы с предварительно синтезированным полимером.

Примеры образования поликоординационных соединений с целью получения редокс-полимеров с обратимыми свойствами можно найти в исследованиях, в которых ионообменные смолы насыщали неорганическими катионами. Так, тот же Сансони<sup>74</sup> получил окислительно-восстановительные катионообменники насыщением Амберлита IR-120, Дауэкса-50 и Вофатита следующими редокс-системами:  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ . Миллс и Дикинсон обрабатывали Дуолит А-3 раствором сульфата меди до полного насыщения смолы и затем избытком гидросульфита натрия до полного восстановления ионов Cu до металла.

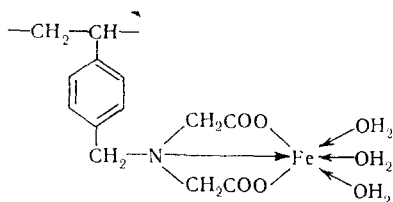


Аналогично ионы серебра на смоле Дуолит А-2 восстанавливали тем же реагентом до металлического Ag; после такой обработки смола реагирует с кислородом и удаляет его из жидких сред<sup>77</sup>.

Окислительно-восстановительные системы  $M^n/M^{n+1}$ , зафиксированные соответствующим образом на высокомолекулярной матрице (так называемые редокситы) или ионогенно связанные с ионообменной смолой (так называемые редокс-ионообменники), представляют существенный интерес для препаративной и аналитической химии, поскольку при их использовании восстановленные (окисленные) вещества не загрязняются продуктами превращения соответственно восстановителя (окислителя). Промышленное использование такого рода систем тормозилось долгое время тем, что обычные восстановители  $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и др. не обладают на ионообменных смолах высокой восстановительной способностью. Херинг<sup>78</sup> впервые использовал для комплексообразования на полимерном уровне известный из неорганической химии принцип изменения окислительно-восстановительного потенциала иона металла при добавке комплексообразующих реагентов или при изменении величины pH (что в большинстве случаев тоже объясняется комплексообразованием с гидроксил-ионами). Комплексообразованием соответствующих макромолекулярных лигандов с ионами металлов могут быть получены как восстановители, так и окислители, реакционная способность которых значительно превосходит таковую для свободных ионов металлов. Приведем конкретный пример изменения нормального потенциала окислительно-восстановительной системы  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  при ее сочетании со смолой, содержащей иминодиуксусные группировки. По Херингу<sup>78</sup> значительное усиление восстанавливающей способности  $Fe^{2+}$  происходит, если ионы железа фиксируются не на сильно кислотных катионообменниках, которые способны связывать  $Fe^{2+}$  лишь в ионной форме, как например,



а на способных к комплексообразованию смолах типа Дауэкс-А-1 или Давэкс-50W:



Известно, что окислительно-восстановительная система  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , нормальный потенциал которой составляет +0,78 в, является слабым окислителем. Исходя из уравнения Нернста, можно вычислить нормальный потенциал системы  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  на смоле, содержащей иминодиуксусные группировки:

$$E = E_0 + RT/nF \lg C_{ок}/C_{вос} = +0,78 + (0,058 \cdot \lg 10^{-11}/10^{-6}) = +0,49в$$

Из приведенных данных очевидно, что при использовании полимерной матрицы слабый окислитель — система  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  — становится

сильным восстановителем. Особого внимания заслуживает тот факт, что восстановительная способность  $\text{Fe}^{2+}$ -формы иминодиуксусной смолы достаточна для того, чтобы восстановить растворенный в воде кислород <sup>78</sup>. При комплексообразовании ионов  $\text{Ag}^{1+}$  с той же смолой Дауэкс А-1 нормальный потенциал окислительно-восстановительной системы  $\text{Al}^0/\text{Ag}^{1+}$  сдвигается до положительных значений; таким образом  $\text{Ag}$  — форма Дауэкс А-1 является более сильным окислителем, чем система  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^{1+}$ .

## 2. Реакции координированной макромолекулы

Опубликовано небольшое число сведений о реакциях координированного макромолекулярного лиганда; реакционная способность координированных низкомолекулярных соединений исследована к настоящему времени достаточно широко. Так, большое число конкретных примеров влияния координации на реакционную способность молекул, например, бидентатных однозарядных лигандов типа ацетилацетона, ацетоуксусного эфира, эфиров аминокислот, салицилальдиминов и т. д., приведено в обзоре Джонса и О'Коннора <sup>79</sup>.

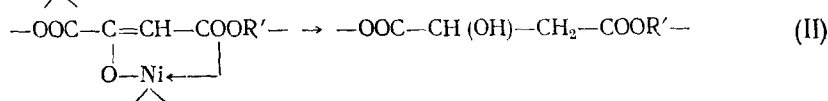
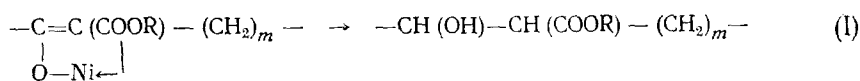
Поскольку координация приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле лиганда, к изменению межатомных расстояний и валентных углов, следствием чего является изменение полярностей и прочностей связей, то, естественно, что в общем случае она не может не влиять на реакционную способность лиганда. Известно, что координация обычно, хотя и не всегда, приводит к ослаблению связей (часто соседних с координационной) внутри молекулы и к понижению частот соответствующих валентных колебаний. Такое понижение частот  $\Delta\nu$  определяется акцепторной способностью катиона-комплексообразователя; это подтверждается наблюдаемым параллелизмом между  $\Delta\nu$  и акцепторными свойствами катионов, определенными независимым путем <sup>80</sup>. При комплексообразовании координация за счет взаимодействия несвязанных электронов лиганда и свободных орбиталей металла смещает электронную плотность лиганда по направлению к металлу, вследствие этого лиганд становится более электрофильным. Положение осложняется, если в образование связи  $\text{M} \leftarrow \text{L}$  заметный вклад вносит дативное взаимодействие с обратным переносом отрицательного заряда к лиганду; при образовании такой связи  $\text{M} \rightarrow \text{L}$  влияние координации распространяется на большее число электронов и в связывание вовлекаются разрыхляющие орбитали лиганда, что имеет своим следствием ослабление связей в последнем.

Силинг и Гельбштейн <sup>65</sup> приводят следующие источники информации о реакционной способности лигандов в комплексе: а) сведения о химических реакциях координированных органических молекул (см., например, <sup>79</sup>); б) ИК-спектроскопия (см., например, <sup>80</sup>); в) данные о константах кислотной ионизации комплексов и свободных лигандов (см., например, <sup>81</sup>); г) сведения о каталитической активности в реакциях с участием координированных органических молекул (см., например, <sup>82</sup>) или макромолекул <sup>67</sup>.

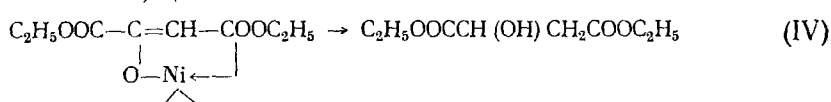
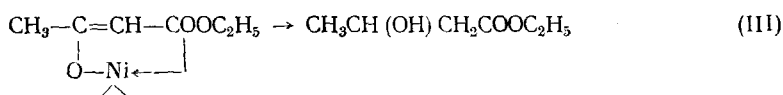
Первые попытки исследования реакций координированного макромолекулярного лиганда относились к переэтерификации и гидрированию. Изучение в работе <sup>83</sup> кинетики переэтерификации ацетоуксусного эфира и его медного комплекса показало, что переэтерификация бутанолом проходит как в среде полярного, так и неполярного растворителей; были определены константы скоростей реакции, энергии и энтропии активации. Однако полимерный лиганд (I) и полученный на его основе медный комплекс имеют очень низкие скорости превращения.

В качестве примера реакции координированной макромолекулы, протекающей более эффективно, можно привести реакцию гидрирования полимерных кетозэфиров на скелетном никелевом катализаторе <sup>84</sup>.

В работе <sup>85</sup> показано, что макромолекулярные лиганды  $\beta$ -кетозфирного типа (I и II) способны вступать в реакцию гидрирования в координированном ( $\text{Ni}^{2+}$ ) состоянии, превращаясь в поли- $\beta$ -оксифиры; реакция идет с освобождением  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов, по-видимому, вследствие нарушения резонанса в квазиароматическом кольце координационного центра:



Никелевые комплексы ацетоуксусного (III) и щавелевоуксусного (IV) эфиров, которые можно рассматривать как низкомолекулярные аналоги макромолекулярных комплексов (I) и (II), тоже вступают в реакцию гидрирования с образованием эфиров β-оксимасляной и яблочной кислот<sup>86</sup>:



Было установлено, что гидрирование комплексов (I, II, III, IV) в асимметризирующих условиях Акабори (скелетный никелевый катализатор, предварительно модифицированный асимметрическим соединением) приводит к оптически активным продуктам реакции (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Асимметрическое гидрирование координированных лигандов кетоэфирного типа

Исходные комплексы кетоэфиров и поликетоэфиров	Модификатор, 0,5 час. рН 5,1; 0°	Выход окси- эфира или полиоксиэфира, %	$[\alpha]_{589}^{20}$
$(\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5)_2\text{Ni}$	—	95	0,0
	<i>L</i> -глутаминовая к-та или <i>d</i> -винная к-та	92	−2,0
	—	100	0,0
$[\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—COCH(COOC}_2\text{H}_5\text{)}]_2\text{Ni}$	<i>L</i> -глутаминовая к-та или <i>d</i> -винная к-та	96	+4,2
	—	100	0,0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCHCOCHCOOC}_2\text{H}_5)_2\text{Ni}$	<i>L</i> -глутаминовая к-та	98	−1,3
	—	100	0,0
$(\text{—OOCCHCOCHCOOR'})_2\text{Ni}$	<i>L</i> -глутаминовая к-та	92	+8,6

Можно предположить, что при гидрировании никелевых комплексов водородом под давлением при высокой температуре происходит распад исходного комплекса с одновременной (или последующей) координацией субстрата, содержащего способные к хелатообразованию группы, с поверхностью гетерогенного катализатора; при этом образуется промежуточный хелат смешанного типа субстрат — металл — модификатор. Подобная фиксация конформации переходного состояния и стерические ограничения доступности ненасыщенных связей водороду приводят к преимущественному образованию одного из оптических антиподов полиокси- (соответственно окси-) эфиров<sup>87</sup>. Напротив, гидрирование медных ком-

плексов поли- $\beta$ -кетозэфиров или ацетоуксусного эфира не приводит к идентифицированным продуктам реакции, наблюдается распад комплексов с выделением металла на поверхности катализатора<sup>88</sup>. Применение синтетических полимеров в качестве носителей активной фазы катализаторов для нестереоспецифических случаев гидрирования описано в работах Сокольского и сотр.<sup>89</sup>. Так, Pd и Pt наносили на полиэтилентерефталат для дальнейшего использования в реакции гидрирования непредельных спиртов (активность катализаторов такого рода возростала по сравнению с палладиевой чернью в 5—6 раз). В работе<sup>84</sup> мы попытались использовать в качестве полимерного модификатора в реакции асимметрической индукции с полимера на полимер продукты асимметрического гидрирования (I) и (II) (стр. 2274).

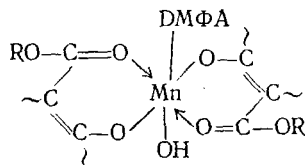
Показано, что полимерный металлсодержащий катализатор, подобно катализатору Акабори (см.<sup>90</sup>), осуществляет определенный стереоспецифический контроль в реакции гидрирования полимерных кетозэфиров.

В заключение раздела о синтезе комплексов с макромолекулами и их химических превращениях отметим, что при изучении интерпретации этих процессов возникают известные трудности.

При комплексообразовании с макромолекулами и их превращениях важную роль играет пространственный фактор. Для расчета энергии образования комплексных низкомолекулярных соединений используют формулы, в которых учитываются радиусы иона-комплексообразователя и лиганда<sup>91</sup>, при этом допускают, что лиганды подходят к иону металла вплотную. При комплексообразовании же с макромолекулярными лигандами из-за больших размеров и разнообразия их конформаций атомы металла не могут во всех случаях приблизиться к лиганду. Соотношения радиусов  $r_M/r_L$  или  $r_L/r_M$ , называемые критическими, позволяют для низкомолекулярных соединений судить о том, какое самое высокое значение координационного числа  $n$  допускают данные пространственные факторы<sup>91</sup>, а для макромолекулярных лигандов не всегда ясно, что принимать за величину  $r_L$ .

Характерной чертой низкомолекулярного комплексного соединения является строгое геометрическое расположение функциональных групп лиганда относительно металла. Для полимерных же комплексов геометрические и стехиометрические соотношения могут быть существенно изменены, что, естественно, влечет за собой изменение в реакционной способности как связи, координирующий металл — лиганд, так и координированной макромолекулы. Для полимерных комплексных соединений возможно образование в одной и той же макромолекуле координационных центров различной симметрии, часто весьма напряженных и, как показали Толмачев и сотр.<sup>92</sup>, с различными магнитными характеристиками. Кроме того, у комплексов с би- (и более)-денатными макромолекулярными лигандами часть ионов металлов может удерживаться обычными кулоновскими силами, не образуя координационных связей и сохраняя частично свои протонированные или образуя координационные центры состава 1:1 (например, вместо 1:2), такие случаи приводят Маринский и сотр.<sup>93</sup> для полимерных аналогов иминодиуксусных кислот.

Для комплексообразующих металлов, как известно, чаще всего реализуется координационное число  $n=6$ . В случае образования с макромолекулярными бидентатными лигандами координационных центров состава 1:2 остаточные вакансии у иона-комплексообразователя могут насыщаться, например, молекулами растворителя или другими лигандами (на этом принципе основан упомянутый лигандный обмен, стр. 2270). В качестве примера образования смешанного комплекса макромолекула — металл — растворитель приведем координационный центр марганцевого комплекса поли- $\beta$ -кетозэфира<sup>59</sup>:



Естественно, что координационная насыщенность центров не может не сказываться существенным образом на реакционной способности рассматриваемого класса полимерных соединений.

Даже эти немногочисленные примеры показывают, что переносить понятия, принятые в химии низкомолекулярных комплексных соединений, на макромолекулярные объекты можно только с учетом тонкой структуры макромолекулы-лиганда и образующегося из нее полимерного комплекса. Поэтому одной из задач настоящего этапа исследования синтеза и химических превращений комплексов с макромолекулами является накопление и систематизация фактического материала с целью выявления специфики этой области.

#### У. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ПОЛИМЕР — МЕТАЛЛ

Для оценки реакционной способности любого типа соединений было использовано<sup>94</sup>: а) рассмотрение различных плотностей зарядов, порядков связей, их поляризуемости и т. п.; б) определение разности энергий реагентов и переходного состояния. Законным является только второй путь, поскольку всякие рассмотрения без учета переходного состояния недостаточно корректны. Все же до настоящего времени в химии металлоорганических соединений используют в основном путь сравнительной полуколичественной оценки реакционной способности различных соединений.

Рассматривая вопросы реакционной способности металлоорганических соединений, концентрируют внимание на поведении химической связи С—М. Хотя понимание характера этой связи и наиболее существенно для понимания свойств металлоорганического соединения, другие факторы тоже играют известную роль. Сюда относятся некоторые стерические характеристики органического заместителя, возможности внутри- и межмолекулярной координации с участием металла, влияние используемого растворителя и т. п.<sup>94</sup>. Указанные факторы, естественно, играют существенную роль и для полимерных металлоорганических соединений, в которых многообразие конформаций цепи, сольватация макромолекул и мецепная координация могут стать даже определяющими при течении той или иной реакции. Для суждения о свойствах и реакционной способности металлоорганических соединений иногда пользуются<sup>95</sup> концепцией электроотрицательности; в настоящее время считают, что это критерий, не являющийся ни качественной, ни количественной характеристикой химической связи<sup>96</sup>.

Главными общими факторами, определяющими реакционную способность металлоорганических соединений с  $\sigma$ -связью металл — углерод, в том числе и полимерных металлоорганических соединений, являются природа металла и стабильность органического криптокарбаниона.

Одним из способов, позволяющих судить о природе металл-углеродной связи в металлосодержащих соединениях, является определение величины эффективных зарядов связанных атомов. Эффективные заряды можно вычислять по рентгеновским спектрам поглощения, часто для суждения об эффективных зарядах и электроотрицательности привлекаются дипольные моменты; иногда эффективные заряды определяют из отношения момента связи к произведению элементарного заряда и длины связи<sup>96</sup>.

Для выяснения вопроса об относительной устойчивости карбанионов насыщенных низкомолекулярных углеводородов были использованы различные методы<sup>97</sup>. Так, было использовано изучение равновесий  $RX + R'M \rightleftharpoons RM + R'X$  или  $RMg + R'Hg \rightleftharpoons RHg + R'Mg$ ; была предложена полярографическая шкала определения СН-кислотности по уравнению  $\alpha E_{1/2} = f(pK_a)$ , константа равновесия ионизации СН-кислоты была использована для суждения об относительной устойчивости соответствующего карбаниона<sup>97</sup>. В целом можно считать, что чем выше кислотность углеводорода, тем больше рассредоточение заряда в соответствующем ему карбанионе и тем меньше нуклеофильность соответствующего металлоорганического соединения.

К сожалению, работы по определению эффективных зарядов металлов в полимерных металлосодержащих соединениях или по определению стабильности макромолекулярных карбанионов в литературе отсутствуют.

В общем случае в комплексных соединениях может быть два предельных варианта образования связей<sup>98</sup>: а) образование ковалентных связей за счет использования неподеленных пар, например кислородсодержащего лиганда; если два электрона обобществляются поровну между двумя атомами, например О и М, то это приводит к переносу на металл отрицательного заряда (так, что его результирующий заряд может стать даже отрицательным) и к образованию на атоме кислорода некоторого положительного заряда; б) молекулы лиганда удерживаются около иона металла только силами ион-дипольного взаимодействия.

Истинное положение как для низкомолекулярных, так и для макромолекулярных комплексных соединений является промежуточным между этими двумя предельными схемами, и в молекулах комплексных соединений реализуется некая степень ковалентности связи металл — лиганд с неравным обобществлением электронов.

Известно<sup>98</sup>, что большинство комплексов переходных металлов относится к типам  $ML_4$  или  $ML_6$ ; первый имеет обычно квадратную или тетраэдрическую форму, комплексы второго практически всегда октаэдрические (в полимерных комплексах указанные положения могут и нарушаться, см. стр. 2275).

Когда непреходный металл образует октаэдрический комплекс, например  $SnR_4X_2$  в процессе взаимодействия трифенилстигнированный поливинилхлорид — хлористый водород (стр. 2267), то олово использует одну  $s$ -, три  $p$ - и две  $d$ -орбитали валентной оболочки, из которых составляется шесть  $Sp^3d^2$ -гибридных орбиталей, ориентированных вдоль трех координатных осей. При образовании октаэдрического комплекса переходного металла происходит аналогичная гибридизация, однако используются  $d$ -орбитали внутренней оболочки. Так, у переходных металлов первого периода (Fe, Ni, Co, Mn)  $d^2sp^3$ -гибридизация возникает за счет двух  $3d$ , одной  $4s$ - и трех  $4p$ -орбиталей. Многие характерные особенности комплексных соединений переходных металлов обусловлены именно тем, что у атома металла имеются еще остаточные  $3d$ -орбитали, не участвующие в гибридизации и образовании валентных связей.

Можно считать, что реакционную способность как металлоорганических, так и комплексных соединений, в том числе и макромолекулярных, определяют одни и те же факторы — природа металла и природа органической части молекулы. По-видимому, при рассмотрении свойств координационных соединений на передний план выступает координационная ненасыщенность металла, обусловленная, как уже говорилось выше, вакансиями  $3d$ - или  $4f$ -орбиталей.

## VI. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИХ ПОЛИМЕРНОЙ ПРИРОДОЙ

Область химических превращений в полимерных цепях в настоящее время — это не просто область синтеза новых высокомолекулярных соединений, которые трудно или даже невозможно получить полимеризацией или поликонденсацией низкомолекулярных веществ. Область химических превращений тесно связана с проблемой реакционной способности макромолекул, и она далеко выходит за рамки тех представлений, которые ей были отведены в классической схеме отдельных глав химии высокомолекулярных соединений.

Рассмотрим применительно к кругу полимерных металлсодержащих соединений влияние макромолекулярной природы на реакционную способность; при этом будем следовать предложенной одним из нас классификации особенностей реакций на полимерах<sup>99</sup>.

Как уже говорилось на стр. 2262, химическая модификация полимерной цепи литированием приводит к возможности осуществления ионной прививки ряда мономеров на полилитийполиэтилен и полилитийстирол. Изучение<sup>100</sup> кинетики анионной полимеризации стирола и изопрена на этих макромолекулярных инициаторах показало, что в полярных сре-

дах скорость полимеризации выше, чем на соответствующем низкомолекулярном инициаторе (бутиллитии): для полимеризации стирола на полилтийполистироле (ПЛПС) отношение эффективных констант скоростей роста  $k_{\text{ПЛПС}}/k_{\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}}$  при  $25^\circ$  равно 2,5 и при  $10^\circ$  — 3,9. Увеличение скорости полимеризации стирола при иницировании макромолекулярным инициатором — «живым полистиролом» можно объяснить как эффект ассоциации растущих цепей полистирола за счет межмолекулярного взаимодействия между ними, поскольку образование их происходит в непосредственной близости друг от друга из-за наличия активных цент-

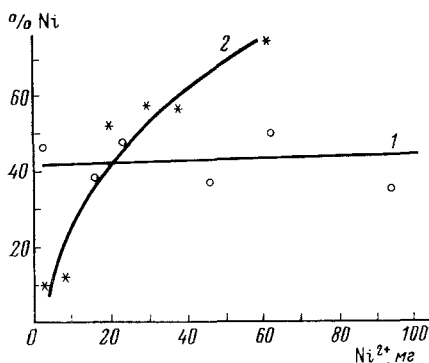
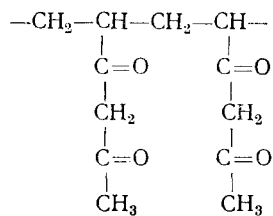


Рис. 6. Эффективность связывания  $\text{Ni}^{2+}$  (в %) полилигандами типа (I) (кривая 1) и типа (II) (кривая 2)

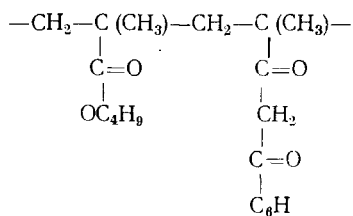
ров в одной и той же цепи литированного полимера. В такой микрофазе из растущих полимерных цепей локальная концентрация мономера может оказаться выше, чем средняя концентрация его в объеме (концентрационный эффект); реакция осуществляется внутри такого агрегата, обладающего повышенной селективной проницаемостью по отношению к молекулам мономера <sup>16</sup>.

Влияние полимерной природы объекта металлизации сказывается на реакции литирования полистирола сравнительно с его низкомолекулярным аналогом — толуолом <sup>17</sup> (стр. 2259). В этом случае определяющим является так называемый эффект цепи, а именно стерическая недоступность бензильного положения в цепи полистирола.

Удобным объектом для демонстрации изменения реакционной способности функциональной группы из-за проявления эффекта цепи является реакция комплексообразования макромолекулярных лигандов поли- $\beta$ -дикетонного типа с  $3d$ -переходными металлами. Оказалось, что эффективность образования координационных центров зависит от распределения комплексообразующих групп в цепи. Так, на рис. 6 приведена эффективность связывания  $\text{Ni}^{2+}$  (в %) для двух полилигандов: (I), полученным полимеризацией метилвинилкетона с одновременным ацетилированием и содержащим дикетонные группировки в каждом звене, и (II), полученным сложноэфирной конденсацией полибутилметакрилата с ацетофеноном и содержащим дикетонные группировки далеко не в каждом звене макромолекулы:



(I)



(II)

В полилиганде (I) на связывание  $\text{Ni}^{2+}$  используется только 45% функциональных групп, и это количество остается постоянным независимо от избытка ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в среде<sup>99</sup>. Напротив, в полилиганде (II) используется до 70% комплексообразующих групп; при малом избытке ионов эффективность комплексообразования мала и возрастает с увеличением концентрации металла в растворе.

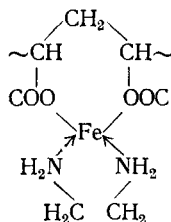
При рассмотрении моделей Стюарта — Бригглебба видно, что в данном случае эффект цепи проявляется в пространственной затрудненности процесса комплексообразования; естественно, что в случае низкомолекулярных аналогов образуются комплексы при стопроцентном использовании функциональных групп лиганда.

Эффект цепи проявляется довольно заметно при сравнительном изучении устойчивости ( $\beta_2$ ) комплексов поли- $\beta$ -кетоэфиров (I) и ацетилацетонатов (II) тех же металлов<sup>101</sup>:

$\lg \beta_2$ для (I)	$\lg \beta_2$ для (II)	$\lg \beta_2$ для (I)	$\lg \beta_2$ для (II)
$\text{Mn}^{2+}$ 7,40	$\text{Mn}^{2+}$ 10,50	$\text{Ni}^{2+}$ 7,55	$\text{Ni}^{2+}$ 13,50
$\text{Co}^{2+}$ 7,35	$\text{Co}^{2+}$ 12,60	$\text{Cu}^{2+}$ 8,00	$\text{Cu}^{2+}$ 18,40

Дефектность образующихся координационных центров, искажение геометрии координационных центров, смешанное комплексообразование с участием растворителя (стр. 2275) — все это приводит к большей лабильности связи L—M по сравнению со стехиометрическими, геометрически правильными комплексами ацетилацетона. Не исключена возможность, что именно это свойство макромолекулярных комплексов Co и Mn делает их активными\*, например, при полимеризации бутадиена<sup>67</sup>; соответствующие ацетилацетонаты обнаруживают в тех же условиях незначительную активность.

Интересный пример влияния концентрационного эффекта, являющегося прямым следствием наличия полимерной цепи, на каталитическую активность полимерных комплексных соединений в реакции разложения перекиси водорода показали Кабанов, Пшежецкий и Капанчан<sup>102</sup>. Эти авторы обнаружили, что благодаря локальному концентрированию  $\text{H}_2\text{O}_2$  вблизи координационных центров смешанного хелата  $\text{Fe}^{2+}$  с полиакриловой кислотой и этилендиамином:



катализная активность последнего превышает активность низкомолекулярного аналога ( $\text{Fe}^{2+}$ , малоновая кислота, этилендиамин) на несколько порядков.

Исследование взаимодействия солей  $\text{Cu}^{2+}$  и полиметакриллизина Моравцем<sup>103</sup> показало, что полимер обнаруживает склонность к комплексообразованию даже при сравнительно низких значениях pH, при которых

\* Естественно, что прямой зависимости между величиной констант термодинамической устойчивости комплексных соединений и их каталитической активностью, обусловленной гомолитическим разрывом связи L—M, нет, здесь правильнее было бы сравнивать термостабильность комплексов и их активность; однако и приводимые данные по  $K_{\text{уст}}$  тоже могут представлять определенный интерес.



в растворах мономерного аналога содержание комплекса невелико. Это явление можно понять, если рассматривать каждую спираль макромолекулы-лиганда как определенный объем концентрированного раствора полиаминокислоты, эффективно комплексообразующей по этой причине независимо от факта образования 20-членных циклов (концентрационный эффект). Концентрационный эффект проявляется в том, что макромолекулярный лиганд выступает в роли как бы более сильного комплексообразователя, чем его низкомолекулярный аналог.

Другим следствием наличия полимерной цепи является конформационный эффект. Так, исследование дисперсии оптического вращения в

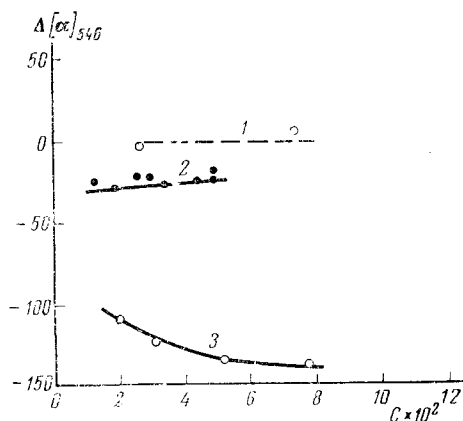


Рис. 7. Зависимость изменения  $\Delta[\alpha]$  реакционной смеси триэтилдиамината  $\text{Co}^{3+}$  и полимерного аниона от концентрации последнего: 1 —  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 2 —  $\text{Na-полиакрилат}$ , 3 —  $\text{Na-полиметакрилат}$ .

системе полимерный анион (полиакрилат, изо-, синдио- или атактический полиметакрилат, полифосфат, полистиролсульфонат) — оптически активный катион  $[\text{Co-eph}_3]^{3+}$  или  $[\text{Ni-phen}_3]^{2+}$  показало, что в такой системе большое значение имеет природа полилиганда. Из рис. 7 видно, что с повышением концентрации полиметакрилата  $\Delta[\alpha]$  падает, а с увеличением концентрации полиакрилата незначительно увеличивается, оставаясь неизменной для ацетата. Это, по-видимому, связано с разным типом внешнесферного взаимодействия  $\text{M}$  — полилиганд, зависящего от плотности зарядов вдоль цепи и, как следствие, от конформационных переходов цепь — клубок<sup>104</sup>.

Конфигурационный эффект изменения реакционной способности функциональных групп в макромолекуле по сравнению с низкомолекулярными лигандами, согласно классификации, приведенной в работе<sup>99</sup>, можно разделить на несколько подтипов. Отчетливым случаем, когда наличие рядом с комплексообразующей группой соседней, уже закомплексованной группы, сказывается (неблагоприятно) на образовании следующего по цепи координационного центра, является рассмотренный выше (стр. 2278) пример с  $\text{Ni}$ -комплексами полиакриллацетона (так называемый «эффект соседа»).

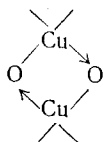
Другой подтип конфигурационного эффекта проявляется во влиянии электростатических взаимодействий в макромолекуле на скорости химических превращений и на равновесные концентрации образующихся комплексов из-за дополнительного притяжения (отталкивания) реагирующих групп. Приведенный выше пример взаимодействия оптически активного комплексного катиона и полианиона показывает, что важна не только природа ионизованных групп, но и степень их нейтрализации<sup>104</sup>.

Лейте и сотр.<sup>105, 106</sup> наблюдали образование моноядерных или биядерных медных комплексов в растворах полиметакриловых кислот в за-

висимости от степени нейтрализации полилиганда; связывание  $\text{Cu}^{2+}$  полимерной кислотой дано в терминах отношения

$$f = \frac{\text{эквивалентная концентрация ионизованной поликислоты}}{\text{эквивалентная концентрация } \text{Cu}^{2+}}$$

При низком заряде полиэлектролита ( $f=1,3$ ) с помощью спектральных данных и данных статического магнетизма было показано образование биядерных комплексов



в которых, подобно ацетату Cu, медные ионы образуют структуры  $D_{4h}$ -симметрии с двумя полилигандами по оси  $C_4$ .

С увеличением заряда полианиона до  $f=3,3$  биядерные комплексы диссоциируют на моноядерные, в которых центральный ион окружен в деформированном октаэдре полилигандами, имеющими отрицательные заряды. Интересно, что аналогичную зависимость характера комплексообразования с медью от степени нейтрализации макромолекулярного лиганда наблюдали японские исследователи<sup>107</sup> для полиглутаминовой кислоты.

Еще одним проявлением конфигурационного эффекта можно считать влияние различной микроструктуры полимерной цепочки на скорость химической реакции с участием макромолекулы, подобно тому как это имеет место при образовании диастереоизомеров в химии низкомолекулярных органических соединений.

Влияние микроструктуры цепи в принципе сводится к реализации благоприятного (или, наоборот, неблагоприятного) расположения соседних звеньев для переходного состояния известной геометрии. Наиболее изучены реакции комплексообразования с полимерными лигандами акрилового и метакрилового типов, для которых одновременно существуют надежные способы получения полимеров различной микротаكتичности. Моравец и сотр.<sup>103</sup> одни из первых обратили внимание на зависимость хелатообразующей способности полиметакриловой кислоты по отношению к ионам меди или магния от ее стереорегулярности. Авторы исходили из предположения, что если комплексообразование происходит с соседними участками цепи, то пространственная конфигурация последней должна влиять на стабильность образующихся комплексов; если же комплексообразование происходит с удаленными  $\text{COOH}$ -группами, то равновесие комплексообразования должно быть мало чувствительно к конфигурации макролиганда.

Оказалось, что по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  изотактический полимер в три раза более реакционноспособен, чем синдиотактический; для  $\text{Mg}^{2+}$  соотношение обратное.

$k_b$ (изотактический)	$k_b$ (синдиотактический)
13,4—18,0	1,6—6,1
$\text{Cu}^{2+}$ (степень ионизации 0,5—0,9)	(степень ионизации 0,3—0,9)
9—14	15—24
$\text{Mg}^{2+}$ (степень ионизации 0,25—0,75)	(степень ионизации 0,25—0,75)

$$k_b = [\text{M}_b^{2+}] / [\text{M}_f^{2+}] (\text{COO})_p,$$

где  $M_b$  и  $M_f$  — концентрации связанных ( $b$ ) и свободных ( $f$ ) катионов, а  $(\text{COO})_p$  — концентрация ионизованных карбоксильных групп в полимере.

Это и понятно, поскольку медные ионы образуют комплексы с определенной геометрией координационного центра, особенно устойчивые с изотактическим полимером, а ионы магния — малоустойчивые комплексы с менее определенной геометрией координационного центра; в последнем

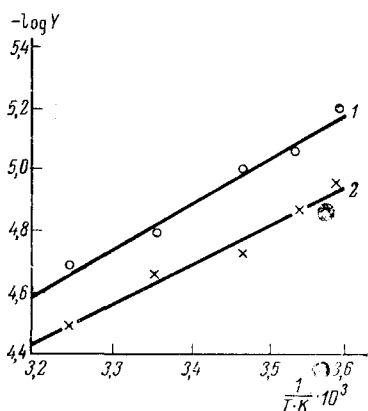


Рис. 8. Кинетика комплексообразования изотактической (1) и синдиотактической (2) полиметакриловых кислот с  $\text{Cu}^{2+}$

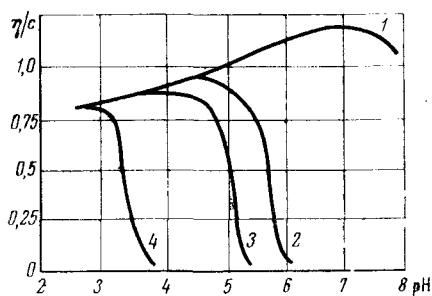
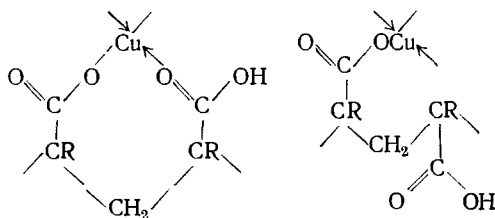


Рис. 9. Изменение вязкости растворов поливиниламина при комплексообразовании с ионами переходных металлов: 1 — поливиниламин, 2 —  $\text{Zn}^{2+}$ , 3 —  $\text{Ni}^{2+}$ , 4 —  $\text{Cu}^{2+}$

случае комплексы с синдиотактическим полимером даже несколько устойчивее, чем с изотактическим.

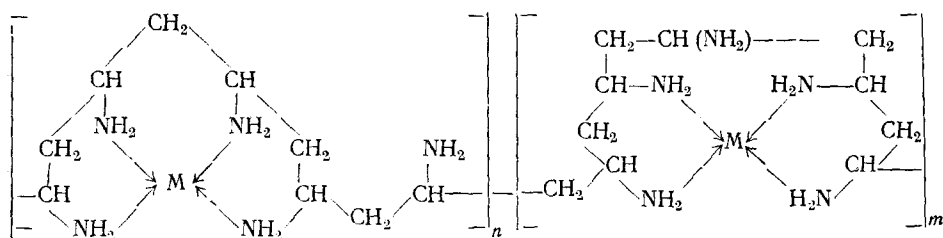
Гейскенс, Дэвид и Депо<sup>108</sup> еще раз рассмотрели различия в реакционной способности полиметакриловой кислоты по отношению к ионам меди в зависимости от микротактичности цепи полилиганда:



Из данных кинетических исследований (рис. 8) видно, что в интервале температур (5—35°) изотактическая полиметакриловая кислота активнее своего синдиотактического изомера: скорость комплексообразования с первой в 1,5 раза выше, чем со второй; энергии активации реакции 6 и 7 ккал/моль соответственно.

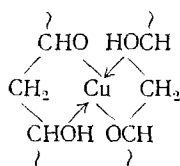
Полимерная природа макромолекул-лигандов особенно четко проявляется на так называемых «моделях синтетических мышц»; в химии низкомолекулярных комплексных соединений аналогии просто отсутствуют. Тесси и сотр.<sup>109</sup> исследовали в реакции комплексообразования с переходными металлами поливиниламин и получили растворимые в воде в широком интервале значений pH и ионной силы растворов водорастворимые комплексы; с помощью самых различных методов исследования ими

было показано, что комплексообразование с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  сильно влияет на размеры и форму молекул полимерных лигандов:



Получение вследствие комплексообразования трех конденсированных циклических структур сопровождается очень сильным сокращением молекулы макролиганда, что было наглядно показано методом вискозиметрии (рис. 9). Колоссальное падение вязкости растворов поливиниламина в присутствии ионов  $3d$ -переходных металлов авторы объясняют изменением конформации цепи в акте комплексообразования.

Еще более своеобразным примером влияния полимерной цепи на комплексообразование является работа Куна<sup>110</sup>. Используя известный из биохимии принцип построения обратимо сокращающихся волокон, Кун и сотр. показали, что частично нейтрализованный и сшитый сополимер поливинилового спирта и полиакриловой кислоты сокращается под действием ряда солей ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и обратимо растягивается под действием ЭДТУК; при этом обратимый сдвиг системы определяется наличием конкурирующих лигандов поливиниловый спирт — ЭДТУК. Здесь же отметим, что нуклеопротенды ДНК и РНК тоже сокращают свои нити при добавлении в окружающую среду указанных солей и удлиняют их при добавлении подходящего комплексообразователя. Весьма интересны также «сокращающиеся полимерные системы» Куна<sup>110</sup>, работающие по принципу комплексообразования и окисления-восстановления одновременно. Набухший в воде гель поливинилового спирта (100%  $\text{H}_2\text{O}$  и 10% полимера) при обработке ионами  $\text{Cu}^{2+}$  образует окрашенный комплекс, что сопровождается сильным сокращением волокон геля (регистрируется динамометрически):



Если затем на систему действовать  $\text{H}_2/\text{Pt}$ , то происходит восстановление центрального атома металла до  $\text{Cu}^{1+}$ , распад координационного центра; волокна геля обесцвечиваются и приобретают прежние размеры. Напротив, действие  $\text{O}_2/\text{Pt}$  приводит к окислению иона металла до  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно комплексообразованию, окрашиванию и сокращению волокон геля (рис. 10).

Система Куна не имеет аналогий в химии низкомолекулярных комплексных соединений и является ярким примером влияния цепочечной природы на реакционную способность комплексообразующей молекулы. Отметим, что система Куна имитирует редокс-превращения комплексов ДНК, например с  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , для которых восстановление централь-

ных атомов вызывает ослабление связей между комплементарными цепями, а окисление — стабилизацию двухтяжевой конформации ДНК<sup>111</sup>.

Из всего сказанного в последнем разделе следует, что на полимерных координированных и некоординированных лигандах могут быть осуществлены химические превращения, известные для их низкомолекулярных

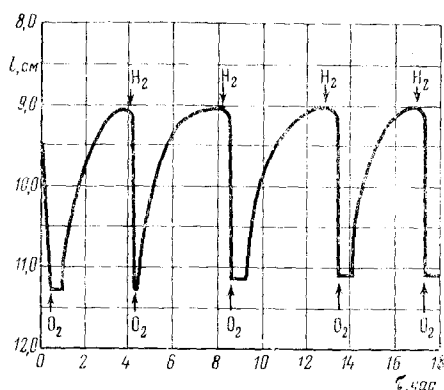


Рис. 10. Изменение длины волокна поливинилового спирта при обратимом окислении-восстановлении в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$

аналогов. В то же время достаточно заметными являются особенности химических превращений макромолекул, обусловленные их полимерной природой, причем наиболее отчетливым эффектом влияния на реакционную способность полимерных соединений такого типа является эффект полимерной цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
2. Е. Л. Гелфтер, Фосфороорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Исследование в области кремнийорганических соединений, Сборник, Изд. АН СССР, М., 1962.
4. D. Braun, E. Seeling, Makromol. Chem., **86**, 124 (1965).
5. G. Greber, J. Toelle, Там же, **53**, 208 (1962).
6. K. Shiina, J. Minoura, J. Polymer Sci., **A1**, 1069 (1966).
7. D. Braun, Angew. Chem., **73**, 197 (1961); Усп. химии, **31**, 769 (1962).
8. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», М., 1967.
9. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Усп. химии, **37**, 1750 (1968).
10. A. Dondos, P. Rempp, Bull. soc. chim., France, **1962**, 2313.
11. K. Ziegler, H. Colonis, Lieb. Ann., **479**, 135 (1930).
12. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочеткова, Изд. АН СССР, М., 1948, т. I, стр. 56.
13. H. Gilman, R. G. Jones, Organic reactions, **6**, 339 [1951].
14. A. Tarbell, M. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1203 (1939).
15. М. А. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Высокомолекуляр. соед., **8**, 771 (1966).
16. М. А. Ямпольская, Синтез и реакции макромолекулярных полилитиевых соединений, Кандид. диссерт., ИХХС АН СССР, М., 1967.
17. A. J. Chalk, J. Polymer Sci., **B6**, 649 (1968).
18. A. J. Chalk, T. Hoogeboom, J. Organometal. Chem., **11**, 615 (1968).
19. A. Morton, J. Teylor, J. Org. Chem., **24**, 1167 (1959).
20. D. Braun, Makromol. Chem., **30**, 85 (1959).
21. D. Braun, Там же, **33**, 181 (1959); **44/46**, 269 (1961).
22. D. Braun, H. Daimond, G. Becker, Там же, **62**, 183 (1963).
23. D. Braun, Chimia, **14**, 24 (1960).
24. F. Leavitt, L. Matternas, J. Polymer Sci., **45**, 249 (1960).
25. H. Staudinger, Helv. chim. acta, **13**, 805 (1930).
26. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod. C. r., **251**, 2356 (1960).
27. Англ. пат. 806422 (1958); С. А., **53**, 11890 (1959).

28. Ам. пат. 2809130 (1957); С. А., 52, 2460 (1958).
29. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, Б. А. Мухитдинова, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, 8, 1562 (1966).
30. N. A. Plate, *European Polymer J. Supplement*, 1969, 173.
31. М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.* **A10**, 152 (1968).
32. A. Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1339 (1943); 67, 1620 (1945); 69, 1675 (1947); 70, 3785 (1948); 71, 487 (1949); 72, 3785 (1950).
33. G. Greber, J. Toelle, W. Burchard, *Makromol. chem.*, 77, 47 (1964).
34. G. Greber, G. Egle, Там же, 64, 68 (1963); 62, 196 (1963).
35. G. Greber, G. Egle, Там же, 53, 206 (1962).
36. H. Hulot, J. Landler, *Preprints JUPAC Intern. Symp. on Makromol. chem.*, 1969, II, 215.
37. A. J. Chalk, A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 105 (1968).
38. D. Braun, J. Löflund, *Makromol. chem.*, 53, 219 (1962).
39. R. D. Lundberg, F. E. Bailey, R. W. Collard, *J. Polymer Sci.*, 4, A1, 1503 (1966).
40. J. Kawakami, J. Jasuda, T. Tsuruta, *Makromol. chem.*, 86, 231 (1965); 98, 262 (1966).
41. P. C. Scherer, R. E. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2344 (1931).
42. R. F. Schwenker, T. Kinoshita, K. Beurling, E. Pascu, *J. Polymer Sci.*, 51, 185, 197 (1961).
43. П. Н. Смирнов, *ДАН*, 119, 508 (1958).
44. T. G. Traylor, *J. Polymer Sci.*, 37, 541 (1959).
45. К. А. Кочешков, В. П. Глушкова, Е. Д. Делинская, *ДАН*, 129, 109 (1959).
46. К. А. Кочешков, В. П. Глушкова, Е. Д. Делинская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1957, 1186.
47. Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник, Н. Н. Землянский, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, 9Б, 597 (1967).
48. Л. А. Назарина, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.* (в печати).
49. H. F. Walton, J. M. Martinez, *J. Phys. Chem.*, 63, 1318 (1959).
50. П. Н. Смирнов, *Высокомол. соед.*, 2, 558 (1960).
51. Ю. А. Пуринсон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, З. С. Нуркеева, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **A10**, 257 (1968).
52. Ю. А. Пуринсон, *Химическая модификация хлорполиэтилена и поливинилхлорида оловоорганическими соединениями*, Кандид. диссерт., ИНХС АН СССР, 1968.
53. Н. Д. Зубков, Т. Н. Плиев, Ю. И. Турский, А. И. Динцес, *Высокомол. соед.*, **A11**, 1544 (1969).
54. Т. Н. Балыкова, В. В. Родэ, *Усп. химии*, 38, 662 (1969).
55. С. Р. Рафикова, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, К. А. Андрианов, *ДАН*, 171, 1352 (1966).
56. H. R. Baker, R. E. Kagarse, *J. Chem. Eng. Data*, 11, 110 (1961).
57. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1395 (1947).
58. Б. А. Долгополоск, Е. И. Тинякова, *Хим. промышл.*, 1961, 719.
59. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **A10**, 1004 (1968).
60. В. В. Родэ, *Хелатные полимеры*, в сб. *Прогресс полимерной химии*, «Наука», М., 1968/1969, стр. 347.
61. Г. Д. Кассиди, К. А. Кун, *Окислительно-восстановительные полимеры*, «Химия», М., 1967, стр. 142.
62. Л. А. Дергачева, А. А. Хархоров, И. Я. Калантаров, Н. И. Капция, Н. И. Ракитин, *ДАН Тадж. ССР*, 12, 32 (1969).
63. М. Л. Хидекель, В. А. Авилов, Е. И. Чепайкин (в печати).
64. Л. А. Николаев, *Биокатализаторы и их модели*, «Высшая школа», М., 1968, стр. 134.
65. М. И. Силинг, А. И. Гельбштейн, *Усп. химии*, 38, 479 (1969).
66. L. Wolf, R. Hering, *Chem. Technol.*, 10, 661 (1958).
67. С. Л. Давыдова, Б. А. Платэ, В. А. Каргин, *Усп. химии*, 37, 2223 (1968).
68. F. Heffferich, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3237, 3242 (1962); *Nature*, 189, 1001 (1961).
69. J. J. Lattarel, H. F. Walton, *Anal. Chem. Acta*, 32, 101 (1965).
70. A. Siegel, E. T. Degens, *Science*, 151, 1098 (1966).
71. R. Hering, K. Heilmann, *Prakt. Chem.*, 32, 59 (1966).
72. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, *ДАН*, 1970 (в печати).
73. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, Там же, 1970 (в печати).
74. B. Sansoni, O. Sigmund, *Angew. Chem.*, 73, 299, 763 (1961).
75. V. Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3009 (1955).
76. F. S. Arimoto, A. C. Haven, Там же, 77, 6295 (1955).

77. G. F. Mills, B. N. Dickinson, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2842 (1949).
78. R. Hering, *Ztschr. Chem.*, **5**, 113 (1965).
79. M. Jones, M. C. Connor, *Chem. Ind.*, **55**, 14 (1963).
80. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганич. и координац. соединений, «Мир», М., 1966.
81. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексн. соединений, «Химия», М.—Л., 1966.
82. В. Лаугенбек, Органический катализ, «Химия», М., 1961.
83. С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, А. В. Аблов (в печати).
84. Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, В. А. Каргин, Тезисы докладов на Междунар. симп. по полимерам, Будапешт, 1969, 10/4.
85. С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, Н. А. Платэ, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2844.
86. С. Л. Давыдова, Н. В. Добровольская, Н. А. Платэ, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 475.
87. S. L. Davydova, N. A. Platé, E. D. Alieva, V. A. Kargin, *Proc. XII ICCC, Sydney*, 1969, стр. 39.
88. С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **A11**, 1495 (1969).
89. Д. В. Сокольский, С. Ф. Лонкин, О. А. Тюренкова, *ЖФХ*, **40**, 732 (1966); **43**, 150 (1969).
90. Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 932 (1959).
91. Э. Ю. Янсон, Комплексные соединения, «Высшая школа», М., 1968, стр. 42.
92. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. С. Пивненко, *Укр. хим. ж.*, **32**, 334 (1966).
93. J. A. Marinsky, W. M. Anspach, *Proc. X ICCC, Japan*, 1967, 75; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1899, 1911 (1968).
94. О. Ю. Охлобystин, *Усп. химии*, **36**, 34 (1967).
95. E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, 1961, стр. 28.
96. Я. К. Сыркин, *Усп. химии*, **31**, 394 (1962).
97. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, Там же, **37**, 1946 (1968).
98. Д. Спайс, Химич. связь и строение, «Мир», М., 1967, стр. 68, 157.
99. Н. А. Платэ, в Сб. Кинетика и механизм синтеза и хим. превращений макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 250.
100. М. А. Ямпольская, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **7**, 1946 (1965).
101. В. А. Барабанов, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, *ЖФХ*, **42**, 990 (1968).
102. А. Т. Копанчан, В. С. Пшежецкий, В. А. Кабанов, *Высокомол. соед.*, **B11**, 5 (1969).
103. H. Moravetz, J. J. O'Neil, E. M. Loeble, A. J. Kondanian, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4201 (1965).
104. V. Grescenzi, B. Pispisa, Там же, **6**, A2, 1093 (1968); *J. Chem. Soc.*, 1968, (A), 2175.
105. J. C. Leyte, L. H. Zuiderweg, M. Van Reisen, *Phys. Chem.*, **72**, 1127 (1968).
106. J. C. Leyte, M. Mandel, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1879, 2883, 3771 (1964).
107. H. Takesada, H. Jamasaki, *Biopolymers*, **4**, 713 (1966).
108. G. Geuskens, C. Davyd, A. Depow, *J. Polymer Sci.*, **C**, 319 (1968).
109. P. Teyssie, C. Decoene, M. Teyssie, *Macromolec. Chem.*, **84**, 51 (1965).
110. W. Kuhn, A. Kamel, D. H. Walters, G. Ebner, H. J. Kuhn, *Fortschritte der Hochpolymeren Forschung*, **1**, 540 (1960).
111. S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2238 (1952).

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