

Пространственная организация макромолекулярных металлохелатов

А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд, Э.Ф.Вайнштейн

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Черноголовка, Московская область, факс (096) 515–3588

Ростовский педагогический университет

344082 Ростов-на-Дону, ул. Энгельса, 33

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

117947 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 265–5174

Анализируется пространственная организация металлополимеров — макромолекулярных металлохелатов на трех уровнях: локальном, молекулярном и надмолекулярном. Рассмотрены термодинамические особенности образования хелатов с полимерными лигандами и приведены сведения о зависимости строения хелатных узлов от различных факторов. Рассмотрены основные изменения, которые претерпевает макроцепь при образовании металлохелатных центров. На молекулярном уровне сопоставлено поведение макромолекулярных лигандов и их низкомолекулярных аналогов. Перечислены основные закономерности формирования внутри- и межмолекулярных комплексов и рассмотрены причины устойчивости таких образований.

Библиография — 125 ссылок.

Оглавление

I. Введение	913
II. Локальный уровень структурной организации металлополимеров	914
III. Молекулярный уровень структурной организации металлополимеров	918
IV. Надмолекулярный уровень структурной организации металлополимеров	927
V. Заключение	931

I. Введение

В последние годы проблемы химии макромолекулярных металлохелатов (ММХ)[†] привлекают повышенное внимание исследователей.^{1–9} Благодаря усилиям специалистов разных направлений (полимерная, координационная, биоинорганическая, аналитическая химия, катализ и т.д.) в области химии ММХ к настоящему времени достигнуты значительные успехи. Так, получено большое число ММХ, содержащих практически любые металлы Периодической системы, изучены их физико-химические свойства и выявлены основные структурные особенности строения. Однако количественные параметры процесса хелатообразования с

участием макромолекулярных лигандов до настоящего времени изучены недостаточно,¹¹ в отличие от низкомолекулярных металлохелатов[‡] (НМХ). Это объясняется необходимостью учета целого ряда дополнительных факторов, в первую очередь обусловленных цепочечной природой лиганда. Целесообразно рассматривать три уровня пространственной организации ММХ:

— локальный уровень, который отражает химическое строение единичного хелатного узла в цепной молекуле (природа металла-комплексобразователя и донорных атомов, размеры цикла, его пространственное строение и т.д.);

— молекулярный уровень, определяемый химическим строением полимерной цепи (длина цепи, элементный состав повторяющихся звеньев, форма, конформация цепи и т.д.);

— надмолекулярный уровень, отражающий характер межмолекулярного взаимодействия макромолекул и степень их взаимной упорядоченности.

С учетом трех уровней пространственной организации ММХ изменение свободной энергии при образовании хелатов с макролигандами можно представить (в предположении об аддитивности ее составляющих) в виде уравнения¹²

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3, \quad (1)$$

[†] Характерным признаком, позволяющим достаточно надежно идентифицировать этот класс химических соединений, является наличие полимерной цепи и металлохелатных циклов.

[‡] Хелатный эффект в НМХ относят к числу наиболее интересных явлений в термодинамике межмолекулярных взаимодействий.¹⁰

А.Д.Помогайло. Доктор химических наук, заведующий лабораторией металлополимеров ИХФЧ РАН. Область научных интересов: химия макромолекулярных комплексов и катализ металлополимерными системами.

И.Е.Уфлянд. Кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии Ростовского педагогического университета. Область научных интересов: синтез и физическая химия комплексных соединений.

Э.Ф.Вайнштейн. Доктор химических наук, заведующий группой кинетики и термодинамики кооперативных процессов ИХФ РАН. Телефон 121–0942. Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений.

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

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (2)$$

С учетом этого в настоящей работе проведен анализ особенностей пространственного строения ММХ на каждом уровне.

II. Локальный уровень структурной организации металлополимеров

Вначале рассмотрим разбавленные растворы полимеров, т.е. растворы, в которых ассоциацией цепей можно пренебречь. Тогда $\Delta G_3 \rightarrow 0$ и, соответственно, уравнение (1) можно представить в виде

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2. \quad (3)$$

В случае бесконечно длинных цепей ($l \rightarrow \infty$) и малых степеней превращения[†] по цепной молекуле ($\alpha \rightarrow 0$) процесс хелатообразования может не оказывать существенного влияния на форму и конформацию макромолекулы, поэтому $\Delta G_2 \rightarrow 0$ и, соответственно,

$$\Delta G = \Delta G_1. \quad (4)$$

Таким образом, в случае разбавленных растворов при $l \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow 0$ хелатирующий макролиганд ведет себя подобно низкомолекулярному аналогу, и в этом случае выполняется известный принцип Флори: при правильном выборе компонентов модельной реакции реакционная способность связывающих центров не зависит от того, принадлежат ли они полимерной цепи или низкомолекулярному аналогу. Это позволяет исключить из рассмотрения молекулярный и надмолекулярный уровни, а анализировать только локальные хелатные узлы. Энтропийная и энтальпийная составляющие ΔG в случае ММХ будут определяться в основном теми же вкладками, что и в случае НМХ. Поскольку природа металла-комплексобразователя и донорных групп в обоих случаях одинакова, то энтальпия хелатообразования будет мало изменяться при переходе от НМХ к ММХ. Так, например, значения ΔH процессов хелатообразования ионов меди(II) с поли(амидоаминами) типа **1** и **3** и их низкомолекулярными аналогами типа **2** и **4** близки (табл. 1),¹³ что свидетельствует о сходном пространственном строении хелатных узлов в этих соединениях. Поэтому для ММХ, как и для НМХ, изменение ΔG будет определяться энтропийной составляющей. На это указывают однотипность зависимостей величин ΔG и ΔS в процессах хелатообразования от степени превращения (рис. 1), а также независимость ΔH от α (табл. 1).

Формально реакцию хелатообразования можно разбить на несколько гипотетических элементарных стадий, а изменение энтропии всего процесса можно представить следующим образом:

$$\Delta S_1^0 = \Delta S_{\text{solv}} + \Delta S_4^0 = \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 + \Delta S_5^0 + \Delta S_4^0,$$

где ΔS_1^0 — экспериментально определяемая энтропия реакции в растворе, ΔS_4^0 — рассчитанная теоретически энтропия реакции в газовой фазе, ΔS_{solv} — энтропия сольватации (ΔS_2^0 — иона металла, ΔS_3^0 — лиганда, ΔS_5^0 — формирующегося комплекса), которая определяется как разность между энтропией в растворе и газовой фазе.

[†] Степень превращения (α) — отношение действительного числа ионов металла, связанных с одной цепью, к максимально возможному.

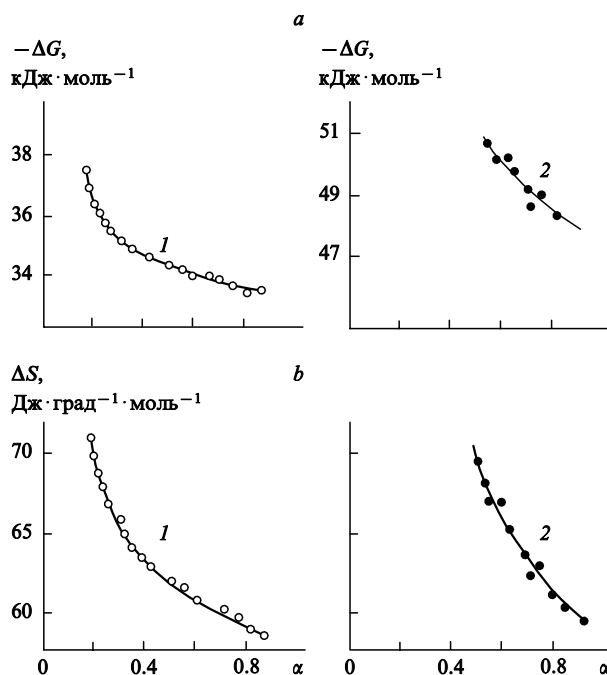
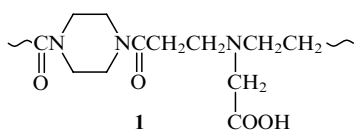
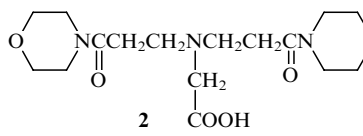
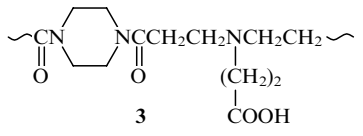
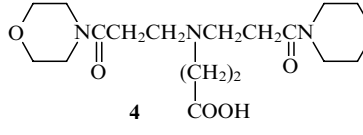


Рис. 1. Зависимость величин ΔG (a) и ΔS (b) процессов образования хелатов меди(II) с поли(амидоаминами) типа **1** (1) и **3** (2) от степени превращения

В свою очередь, ΔS_4^0 представляет собой сумму изменений энтропий переноса (ΔS_t), внутреннего вращения ($\Delta S_{\text{int.rot}}$), симметрии (ΔS_{sym}), изомерии (ΔS_{isom}), колебания (ΔS_{vib}) и вращения (ΔS_{rot}).¹⁴

$$\Delta S_1^0 = \Delta S_{\text{solv}} + \Delta S_t + \Delta S_{\text{int.rot}} + \Delta S_{\text{sym}} + \Delta S_{\text{isom}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{rot}}.$$

Таблица 1. Термодинамические функции образования комплексов меди(II) (в кДж·моль⁻¹ и Дж·град⁻¹·моль⁻¹)

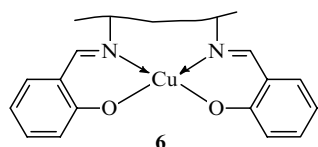
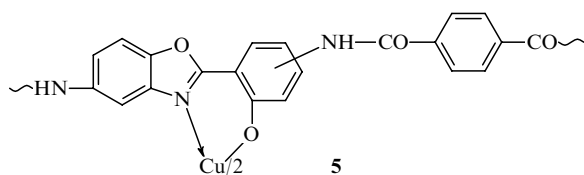
Лиганд	ΔG	$-\Delta H$	ΔS
 1	51.5–47.3 ^a	30	72–58 ^a
 2	57.0	30	90
 3	37.2–33.1 ^b	16	71–58 ^b
 4	34.5	17	58

^a Степень превращения $\alpha = 0.45 \div 0.85$.

^b Степень превращения $\alpha = 0.18 \div 0.88$.

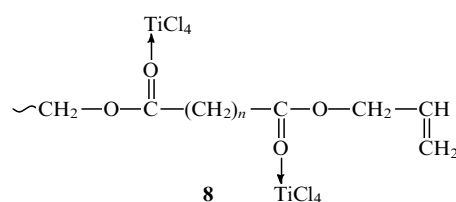
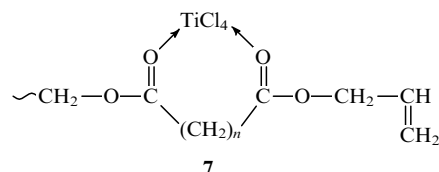
Считается,¹⁴ что положительные вклады в энтропийную составляющую ΔG дают ΔS_t , ΔS_{rot} , ΔS_{sym} и ΔS_{isom} . По-видимому, вклад ΔS_t , обусловленный изменением числа частиц при хелатообразовании, будет мало меняться при переходе от НМХ к ММХ. Следовательно, величины энтропии хелатообразования в обоих случаях будут близки, так как вклад переноса является основным. Определенную долю в энтропийную составляющую будет вносить ΔS_{rot} , которое в случае ММХ будет меньше, чем в реакции с монодентатными лигандами, поскольку исходный макролиганд и образующийся ММХ представляют собой невращающиеся частицы. Группы симметрии для низко- и высоко-молекулярных соединений существенно различны, а число возможных изомеров у полимерных хелатов может быть меньше, поэтому вклад изомерии в этом случае снижается. Так, хелаты никеля(II) с салицилальдиминовыми лигандами существуют в двух изомерных формах: планарной (зеленый цвет) и тетраэдрической (коричневый цвет). На полимерной основе получена только парамагнитная псевдотетраэдрическая форма,¹⁵ причем даже в тех условиях, когда в низкомолекулярных системах предпочтительно образуется диамагнитный изомер.¹⁶

Отрицательные вклады в энтропийную составляющую ΔG дают ΔS_{vib} , $\Delta S_{int,rot}$ и ΔS_{solv} .¹⁴ Предполагается, что вклады колебания и внутреннего вращения в случае высокомолекулярной системы значительно ниже, чем в случае НМХ. Если мономерный и полимерный хелатирующие лиганды образуют структурно одинаковые хелатные узлы, то вклад сольватации в обоих случаях будет примерно одинаков. Однако, как правило, такие случаи редки, и полимерная цепь оказывает существенное влияние на строение локального хелатного узла, причем могут образовываться как менее, так и более искаженные по сравнению с НМХ пространственные структуры. В качестве примера можно привести хелат меди(II) с поли(гидроксифенилбензоксазол-терефталамидом) (5), который имеет искаженное тетраэдрическое строение, как и его низкомолекулярный аналог. Однако для ММХ характерно несколько большее значение A и меньшая величина g в спектрах ЭПР по сравнению с НМХ, что указывает на меньшую величину диэдрального угла.¹⁷ В то же время, в случае салицилальдиминовых лигандов строение хелатного узла в НМХ и ММХ различно: плоское — в НМХ и искаженное тетраэдрическое — в ММХ (комплекс 6).¹⁵ В соответствии с изменением стереохимии хелатного узла будет наблюдаться увеличение или уменьшение вклада сольватации.



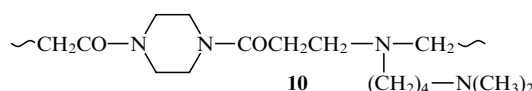
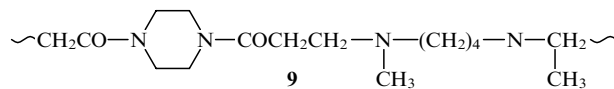
Так же как и для НМХ, величина ΔG в случае полимерных лигандов будет в значительной степени зависеть от размеров хелатного цикла. При этом в отношении ММХ выполняется известное правило циклов Чугаева: наиболее стабильными оказываются пяти- и шестичленные циклы. Влияние размера цикла на механизм связывания ионов металла полимерами можно проиллюстрировать на примере образования комплексов $TiCl_4$ с сополимерами стирола и диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот.¹⁸ При $n = 1$ или 2 образуется

смесь комплексов с *цис*- (7) или *транс*-расположением (8) карбонильных групп. И в исходном лиганде, и в ММХ имеются две неравноценные карбонильные группы, однако различие в частотах колебаний $\Delta\nu(C=O)$ для *цис*- и *транс*-форм увеличивается с 10–15 до 40–45 cm^{-1} . Это свидетельствует о более жесткой фиксации изомеров при комплексообразовании. Увеличение разделительного мостика ($n > 3$) делает невозможным образование хелатов.



Изучение комплексов меди(II) с поли(амидоаминами) показало, что увеличение хелатного цикла от пяти- до шестичленного приводит к существенному понижению констант устойчивости или даже к невозможности хелатирования меди(II) с образованием устойчивых комплексов. В этом случае падение устойчивости объясняется в основном уменьшением энтальпии, так как в полимерах конформационная свобода понижается значительно больше, чем в низкомолекулярных соединениях.^{19,20}

Лиганды 9 и 10, которые должны образовывать семичленные хелатные циклы, не дают устойчивых комплексов. Таким образом, удлинение алифатической цепи, связывающей атомы азота мономерного звена, сильно уменьшает комплексообразующую способность поли(амидоаминов).¹⁹



Однако поскольку полимерная цепь определяет пространственное строение хелатирующего фрагмента, а ион металла выбирает участки с наиболее предпочтительной конформацией на макромолекулярной цепи, то возможно образование отличных от низкомолекулярных аналогов металлоциклов. Так, например, при взаимодействии ионов меди(II) с виниловыми полимерами, содержащими аминокламмидные звенья в боковой цепи, образуются семичленные хелатные циклы 11, и в координации с металлом участвуют аминный атом азота и амидная $C=O$ -группа.²¹ В то же время в низкомолекулярной системе медь(II)–глицилглицин образуются пятичленные циклы.²² Таким образом, зная конформацию локального хелатирующего фрагмента, можно прогнозировать формирование ММХ с металлоциклами определенных размеров.

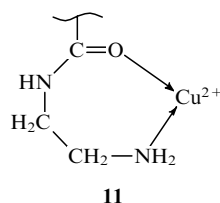
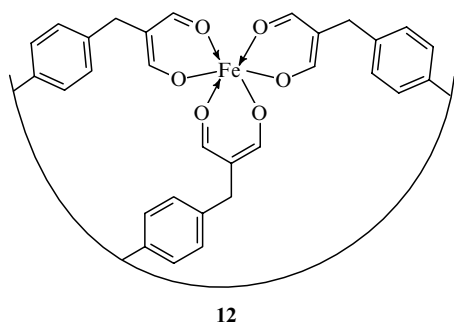


Таблица 2. Спектральные и магнитные характеристики мономерных и полимерных хелатов никеля и кобальта с лигандами типа Dipy и Phen

Комплекс	М	L	ИК-Спектр (основные частоты), см ⁻¹			Dq , см ⁻¹	B' , см ⁻¹	β	$\mu_{\text{эф}}$, М.Б.
			$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{гетероцикл})$	$\nu(\text{COO}^-)$				
Мономер	Ni	Dipy	1635	1605	1565	1134	773	0.743	3.16
Полимер	Ni	Dipy	1639	1606	1560	1028	837	0.804	2.96
Мономер	Co	Dipy	1637	1610	1560	1152	834	0.859	4.53
Полимер	Co	Dipy	1638	1608	1560	1018	883	0.909	4.75
Мономер	Ni	Phen	1637	1600	1565	1166	830	0.797	3.17
Полимер	Ni	Phen	1640	1600	1560	990	857	0.823	2.95
Мономер	Co	Phen	1635	1605	1565	1163	849	0.874	4.75
Полимер	Co	Phen	1639	1608	1565	1016	884	0.911	4.87

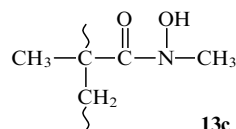
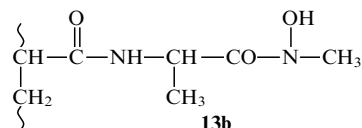
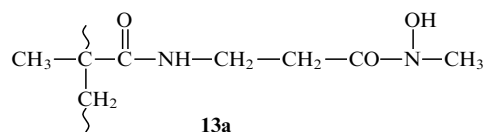
Помимо общих для низко- и высокомолекулярных металлохелатов вкладов в энтропию и энтальпию хелатообразования для ММХ характерен ряд специфических вкладов. В их число входит вклад, отражающий «подстройку» локального хелатирующего фрагмента, поскольку взаимодействие ионов металла с хелатирующим макролигандом сопровождается не только непосредственным химическим актом (образование металлоцикла), но и изменением «локальной жесткости»[†] в месте реакции, которое определяется изменением взаимодействия валентно-несвязанных атомов цепи. Энергия такой «подстройки» для растворимых макролигандов значительно меньше энергии хелатообразования, поэтому обычно структура координационных центров определяется природой металла-комплексообразователя. Так, например, при взаимодействии соли железа(III) с полистиролом, содержащим ацетилацетоновые (асас) группы, «подстройка» полимерной цепи происходит таким образом, что без заметных напряжений образуются октаэдрические структуры **12**.²⁴



Изменение «локальной жесткости» может существенно влиять на стереохимию образующихся хелатных узлов. Так, мономерные и полимерные хелаты никеля(II) и кобальта(II) с лигандами (L) типа 2,2'-дипиридила (Dipy) и 1,10-фенантролина (Phen) имеют близкие спектральные и магнитные характеристики (табл. 2), свидетельствующие об одинаковом пространственном строении хелатных узлов.²⁵ В то же время наблюдается уменьшение параметра расщепления (Dq) и увеличение параметра Рака межэлектронного отталкивания (B') при переходе от НМХ к ММХ. Учитывая,²⁶ что $Dq \sim 1/a$,⁶ можно полагать, что уменьшение параметра расщепления указывает на увеличение расстояния

металл–лиганд (a) в данном ряду. Кроме того, в этом ряду увеличивается нефелоксетический параметр β , что говорит об уменьшении степени ковалентности связи металл–лиганд. Следствием этого, например, является ослабление обменных взаимодействий при переходе от низкомолекулярных биядерных хелатов никеля(II) с *N*-ацилсалициламидами²⁷ к их полимерным аналогам.^{28,29} Известно,³⁰ что длины связей менее подвержены изменению, чем валентные углы, поэтому следует ожидать более сильного искажения валентных углов в ММХ по сравнению с длинами связей.

В случае ММХ появляется также вклад, обусловленный эффектом «соседних групп». Этот вклад связан с влиянием как прореагировавших, так и непрореагировавших звеньев на свободную энергию образования хелатирующего фрагмента и, следовательно, на строение хелатного узла. Этот эффект, объясняющийся в основном стерическими факторами, приводит к отталкиванию хелатных узлов и их деформации, он затрудняет процесс хелатообразования по мере увеличения степени превращения. Так, например, октаэдрические комплексы железа(III) с сополимерами гидроксамовой кислоты **13a–c** без заметного напряжения образуются лишь в том случае, когда хелатирующие фрагменты разъединены 11 атомами (**13a**).³¹ При числе атомов между гидроксамовыми группировками (t), равном 7, возникают небольшие напряжения, а при $t = 1$ (**13c**) комплексы вообще не образуются (рис. 2).



Следует отметить, что в деферриоксамине **14** (низкомолекулярный лиганд с высокой избирательностью к ионам железа(III)) гидроксамовые группировки разделены девятью атомами.

[†] Под «локальной жесткостью» в соответствии с определением, данным в работе²³, понимается сопротивление изгибу однородной прямолинейной нити.

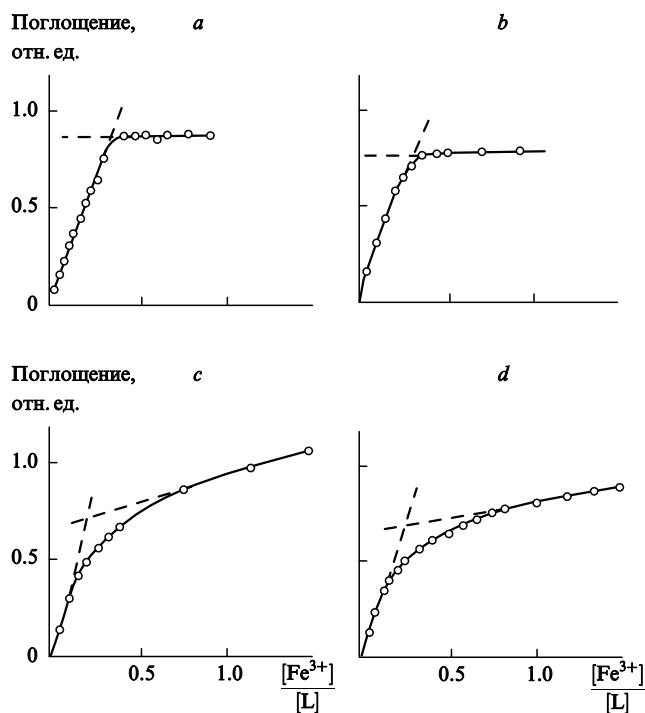
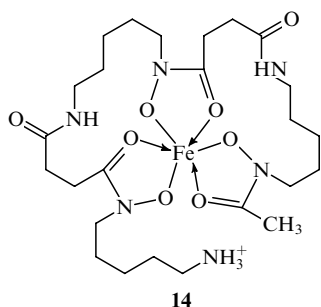
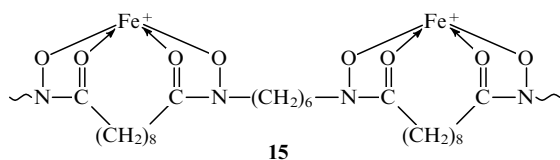


Рис. 2. Определение состава (точка перегиба) комплексов железа(III) с диферриоксиамином (а) и полигидроксамовыми кислотами **13a** (b), **13b** (c) и **13c** (d)



14

В отличие от сополимеров, содержащих гидроксамовые группировки, для гомополимера — поли(гидроксамовой кислоты) — не характерно образование комплексов с $[M]:[L] = 1:3$ (см. ³²). При наличии мостика $-(CH_2)_8-$ предпочтительно получаются комплексы 1:2 (**15**), а если мостик имеет состав $-(CH_2)_6-$, то возникают значительные напряжения, вследствие чего образование октаэдрических комплексов становится невозможным.



15

Объемные хелатирующие лиганды, расположенные рядом в полимерной цепи, препятствуют обменным взаимодействиям между ионами металла даже при их высокой концентрации. Например, увеличение количества ионов меди(II), связанных с поли(гидроксибензилбензоксазолтерифталамидом (комплекс **5**), приводит к уширению линий спектра ЭПР вследствие магнитного диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами (рис. 3),

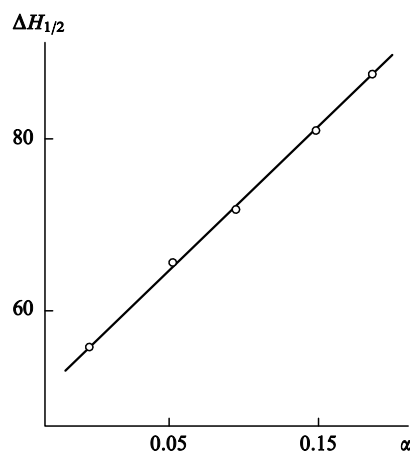
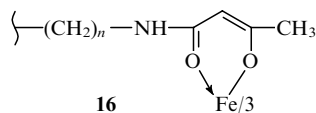


Рис. 3. Зависимость полуширины линии ($\Delta H_{1/2}$) от степени превращения для комплекса меди(II) с поли(гидроксибензилбензоксазолтерифталамидом) (**5**)

обусловленного уменьшением расстояния между ними.¹⁷ Однако даже при наименьшем связывании ионов меди(II) полимером не происходит полной синглетизации спектра, что указывает на обменные взаимодействия между ионами металла. Известно,³³ что кооперативные эффекты начинают проявляться на расстояниях 6–9 Å; следовательно, минимальные расстояния между соседними ионами меди(II) в таких ММХ превышают эту величину. Этим такие комплексы отличаются, например, от комплексов меди с линейным полиэтиленгликолем (ПЭГ), в котором отсутствуют стерические препятствия для обменных взаимодействий между ионами металла.³⁴ В то же время разъединение хелатирующих фрагментов приводит к возникновению неблагоприятных энтропийных факторов. В частности, наблюдается уменьшение константы устойчивости ($\lg K$) при переходе от НМХ на основе пиколиновой кислоты к ее макромолекулярному аналогу (сополимеру стирола и винилпиколиновой кислоты) ($M = Cu, Ni, Co, Zn$ и Mn , табл. 3).³⁵

Если хелатирующий фрагмент находится в боковой цепи, то влияние основной цепи будет зависеть от длины соединительного мостика, и при ее увеличении различие между НМХ и ММХ исчезает. Так, например, для ММХ типа **16**, начиная с $n = 2$ устойчивость комплексов становится практически одинаковой.³⁶



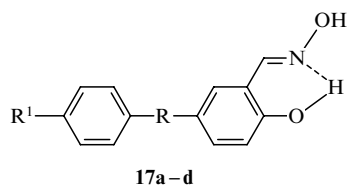
16

На процесс хелатообразования значительное влияние оказывает и природа соединительного мостика между хелатирующим фрагментом и полимерной цепью. Так, например, перенос ионов меди(II) из водной в органическую фазу (хлороформ, толуол) при образовании комплекса с гидрофобным низкомолекулярным лигандом (**17a**) происходит очень легко. В то же время хелатирование его полимерным

Таблица 3. Значения $\lg K$ комплексов металлов с пиколиновой кислотой (А) и ее полимерным аналогом (Б) (диоксан – вода)

Лиганд	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
А	12.80	12.70	12.50	12.72	9.50
Б	9.88	9.56	8.28	8.44	8.44

аналогом (**17b**) протекает плохо, и только замена короткого и гидрофобного метиленового мостика в **17b** на длинные гидрофильные этилендиаминовые (**17c**) или метиламиновые (**17d**) звенья придает значительную гидрофильность и пространственную подвижность хелатирующим фрагментам, что способствует диффузии ионов в полимерной среде, и делает более подвижными связанные с полимером лиганды.³⁷



17a–d

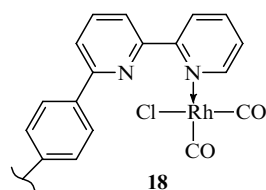
$R = CH_2, R^1 = CH_3$ (**a**)

$R = CH_2, R^1 = \text{полистирол}$ (**b**)

$R = NHCH_2CH_2NH, R^1 = \text{полистирол}$ (**c**)

$R = CH_2NH, R^1 = \text{полистирол}$ (**d**)

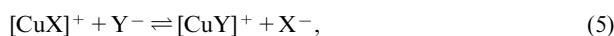
Если же полимерная цепь создает препятствия для образования хелатных комплексов, как в случае полистирола с закрепленными в положении 4 бензольного кольца Dipu-группами,³⁸ то наблюдается монодентатное связывание металла с образованием соединения **18**.



18

Другими словами, подбор макролиганда позволяет проследить стадийный механизм образования ММХ, выделить промежуточные продукты и стабилизировать неустойчивые (в случае низкомолекулярных аналогов) комплексы.

Таким образом, на локальном уровне изменения свободной энергии при правильном выборе компонентов модельной реакции с участием НМХ и ММХ будут близкими. Однако при этом необходимо учитывать полимерный характер хелатирующего лиганда и обусловленные этим вклады в энтропию хелатообразования. Если рассмотреть реакцию



где Y^- — поли(амидоамин), а X^- — его низкомолекулярный аналог, то вклад переноса будет равен нулю (число частиц остается неизменным). Тогда изменение свободной энергии может быть найдено по уравнению

$$\Delta G = -2.303 RT \lg K = -A_{es} - TS_{st}, \quad (6)$$

где A_{es} — потеря электростатической энергии при перемещении положительно заряженного катиона от отрицательно заряженного гетероатома на полимере в бесконечность, S_{st} — статистический фактор, а величина $\lg K$ определяется выражением

$$\lg K = \lg K_{[CuY]^+} - \lg K_{[CuX]^+}. \quad (7)$$

Для оценки изменений энтальпии и энтропии процесса лигандного обмена (5) используют уравнения

$$\Delta H = -A_{es} \left[1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right], \quad (8)$$

Таблица 4. Термодинамические функции реакции лигандного обмена (5)

$\Delta(\lg K)$	$-\Delta G,$ кДж·моль ⁻¹	$TS_{st},$ кДж·моль ⁻¹	$S_{st},$ Дж·град ⁻¹ ·моль ⁻¹
0.65	3.72	3.72	12.5
0.45	2.55	2.55	8.6
0.31	1.76	1.76	5.9
0.22	1.26	1.26	4.2
0.06	0.33	0.33	1.1
0.01	0.74	0.04	0.1
-0.02	-0.13	-0.13	-0.4
-0.10	-0.59	-0.59	-2.0
-0.13	-0.75	-0.75	-2.5
-0.20	-1.13	-1.13	-3.8
-0.40	-2.30	-2.30	-7.7
-0.49	-2.80	-2.80	-9.4
-0.73	-4.18	-4.18	-14.0

$$\Delta S = -A_{es} \left[\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right] + S_{st}, \quad (9)$$

где ε — эффективная диэлектрическая проницаемость. Как и следовало ожидать, величина ΔH этого процесса равна нулю,^{39,40} что свидетельствует об однотипном лигандном окружении ионов меди(II) в НМХ и ММХ. В то же время энтропийная составляющая изменяется с ростом степени превращения от положительных к отрицательным величинам (табл. 4). Она достигает нуля (т.е. величины ΔG для НМХ и ММХ равны), когда половина отрицательных зарядов на полимере связана с ионами меди (II), или, другими словами, когда наблюдается равенство положительных и отрицательных зарядов на полимере. Дальнейшее же добавление ионов меди приводит к тому, что на полимере сосредотачиваются преимущественно положительные заряды.

III. Молекулярный уровень структурной организации металлополимеров

При увеличении степени превращения и/или уменьшении длины полимерных цепей необходимо уже учитывать молекулярный уровень пространственной организации ММХ. Вначале проанализируем влияние степени превращения на процесс хелатообразования при фиксированной длине полимерных цепей.

Наиболее часто проявляется эффект изменения конформации цепи, который наблюдается при достижении определенной степени превращения и затрагивает различное число мономерных звеньев. При этом возможен как переход спираль–клубок, характерный для заряженных цепей, так и изменение преимущественной конформации статистического клубка.⁴¹ Конформационные переходы зарегистрированы в линейных поли(амидоминах) при протонировании и комплексообразовании.¹⁹ Так, вискозиметрическое титрование показало, что вязкость линейного полимера **19** монотонно уменьшается с повышением pH (рис. 4). Анализ наложения кривой распределения на зависимость вязкости от pH свидетельствует о том, что отношение удельной вязкости к концентрации ($\eta_{уд}/c$) уменьшается вплоть до завершения образования комплекса CuL и затем остается практически постоянным, пока не закончится депротонирование лиганда. Второй небольшой скачок соответствует образованию HL_2^+ и объясняется конформационным пере-

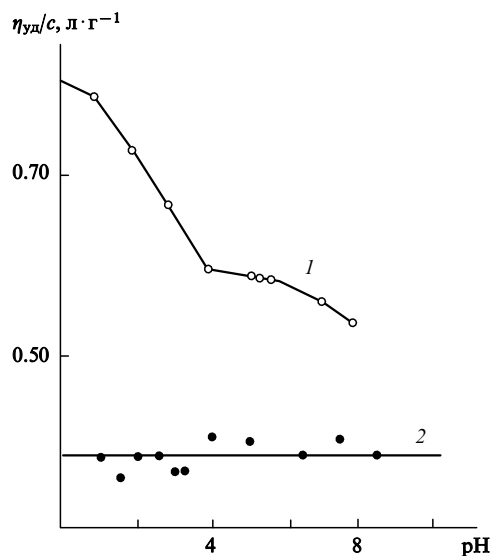
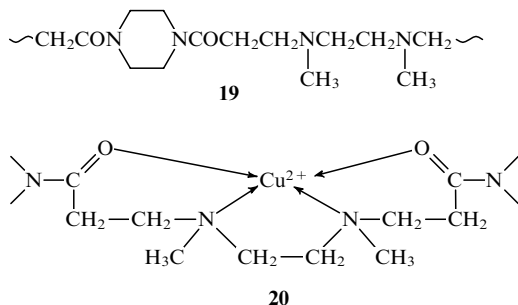
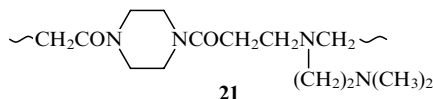


Рис. 4. Вязкость и кривые распределения в зависимости от pH для комплексов меди(II) с линейным **19** (1) и разветвленным **21** (2) поли(амидоаминами)

ходом.³⁹ Другими словами, участие в реакциях атомов азота главной цепи сопровождается конформационными переходами, влияющими на свойства всей макромолекулы, так как места соединений различных мономерных звеньев (шести-членные хелатные диацетилпиперазиновые циклы в комплексе **20**) являются очень жесткими.



В случае разветвленного полимера **21** во всем интервале pH не наблюдается значительных отклонений $\eta_{уд}/c$ от некоторой постоянной величины (см. рис. 4).⁴⁰ Слабая зависимость вязкости от pH и степени превращения для этого полимера является необычной и, вероятно, обусловлена тем, что конформационный переход, связанный с комплексообразованием, затрагивает только боковые заместители и не влияет существенно на характеристики основной цепи.



Установлено,⁴² что для комплексов поли-L-лизин · гем и поли-L-лизин · гемин при низких степенях превращений доля α -спиральной структуры и вязкость раствора на изменяются. Этот результат говорит о том, что полученный ММХ является внутримолекулярным, и спиральную структуру схематически можно представить в виде комплекса **22**. Если степень превращения превышает 0.1, то доля спиральной структуры уменьшается, что свидетельствует о стерических

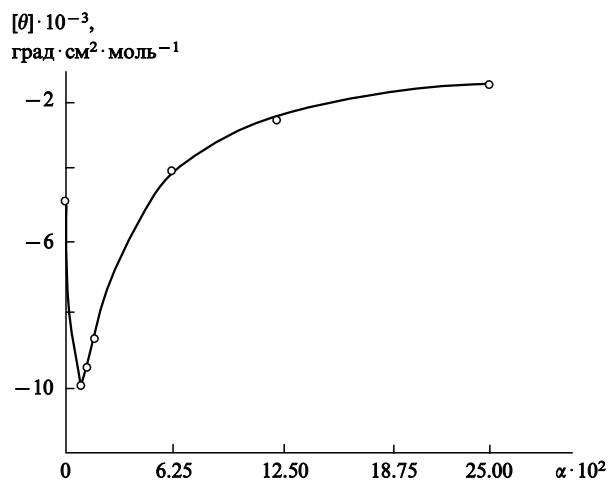
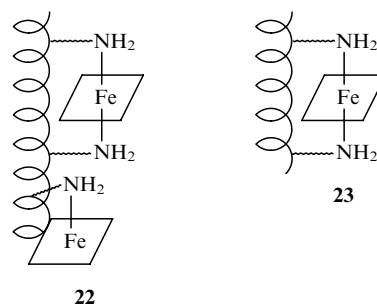


Рис. 5. Зависимость эллиптичности (θ) поли-N(5)-(3-гидроксипропил)-L-глутамин от степени превращения ионов Cu^{2+}

наличия затруднений для ее реализации из-за координации объемных комплексов (**23**).



При взаимодействии ионов меди(II) с поли-N(5)-(3-гидроксипропил)-L-глутамином до степени превращения $6.25 \cdot 10^{-2}$ превалирует α -спиральная конформация, а выше

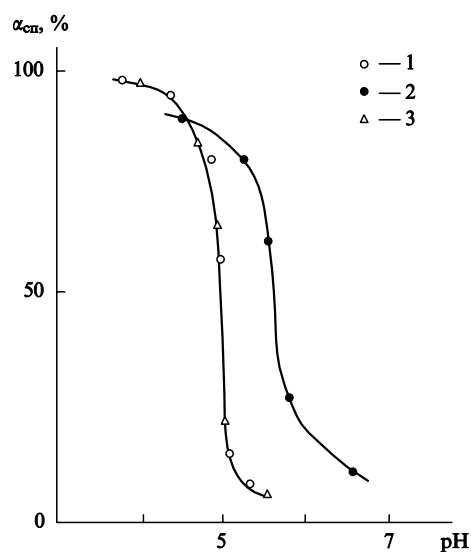


Рис. 6. Зависимости содержания α -спирали (α) поли-L-глутаминовой кислоты (1) и в ее медном комплексе от pH при $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}] = 0.1$ (2) и 0.02 (3)

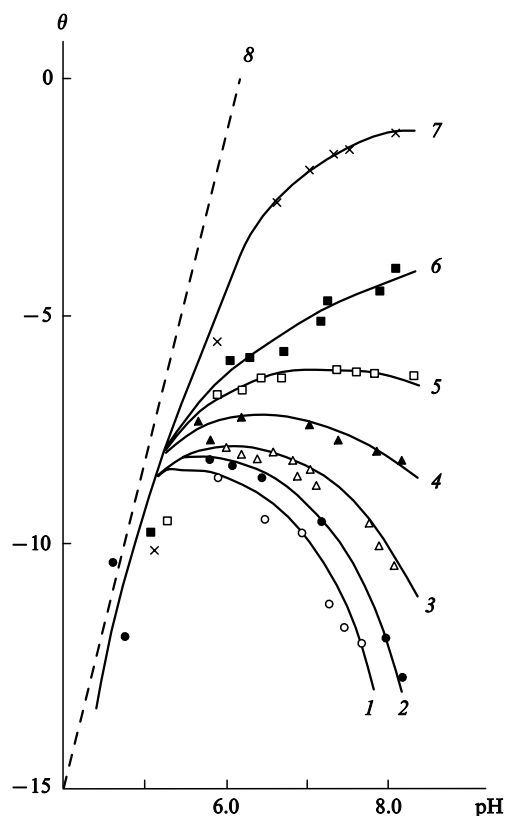


Рис. 7. Взаимосвязь между молярной эллиптичностью при 222 нм и pH растворов Cd^{2+} – полиглутаминовая кислота при отношениях $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{L}]$: 1.5 (1), 1.0 (2), 0.77 (3), 0.5 (4), 0.4 (5), 0.3 (6), 0.15 (7) и 0.0 (8)

этого значения происходит изменение конформации цепи (рис. 5).⁴³

Переход спираль – клубок может наблюдаться в системе медь(II) – поли-L-глутаминовая кислота как при изменении соотношения $[\text{M}^{2+}]/[\text{L}]$ (рис. 6), так и при изменении pH раствора при фиксированном соотношении $[\text{M}^{2+}]/[\text{L}]$ (рис. 7).⁴⁴ Если степень нейтрализации меньше 0.2, т.е. полиаминокислота обладает спиральной структурой, то ионы Cu^{2+} почти не связываются полимером. В то же время взаимодействие этих ионов с поли-L-лизин приводит к образованию комплексов, содержащих полимер в α -спиральной конформации.^{45,46} Интересно отметить, что при добавлении ионов Cu^{2+} поли-D-лизин претерпевает конформационный переход, в то время как добавление других ионов, например, Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , не оказывает на конформацию полимера никакого воздействия.⁴⁷

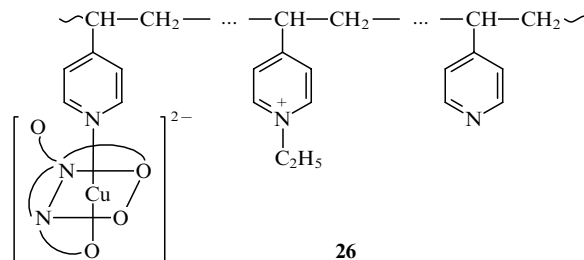
Значительное влияние на хелатирование ионов металлов могут оказывать электростатические, гидрофобные или гидрофильные взаимодействия между компонентами. При образовании заряженных цепей в результате реакции с ионом металла по мере возрастания степени превращения макромолекула вытягивается. Так, введение катионов металлов в полость макроциклов гомополимеров винилкраун-эфиров может существенным образом изменить конформацию полимерной цепи. В исходном состоянии такие полимеры представляют собой типичные мицеллы, в которых неполярные углеводородные «хвосты» собраны в клубок, а полярные «головы» (краун-эфиры) выходят в окружающий мицеллу раствор. При комплексообразовании полимерные краун-эфиры превращаются в полиэлектролиты, что приводит к электростатическому отталкиванию мономерных звеньев. Результатом такого взаимодействия является раскручива-

ние клубка и принятие полимером конформации вытянутой цепи.⁴⁸

Образование комплекса незаряженного поливинилпирролидона с хлорофиллином меди(II) сопровождается формированием водородных связей, что приводит к резкому повышению вязкости раствора.⁴⁹

Важное значение имеет также гидрофобное взаимодействие НМХ с макролигандом. Это наглядно было показано на примере образования комплексов гема с водорастворимыми полимерами — полиэтиленоксидом, поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном.⁵⁰ Оказалось, что равновесие между моно- и димерной формами гема, имеющимися в водном растворе, полностью смещается в сторону мономерной формы при высокой концентрации полимерного лиганда. Этот эффект возрастает при увеличении гидрофобности полимера в ряду поливинилпирролидон > полиэтиленоксид > поливиниловый спирт, на основании чего был сделан вывод о наличии гидрофобного взаимодействия гема с полимером.

Макролиганд может содержать положительно или отрицательно заряженные атомы, которые либо способствуют, либо мешают его взаимодействию с ионами металлов (хотя и не оказывают существенного влияния на образование непосредственной химической связи с ними). Это было отмечено при изучении взаимодействия CuX^{n-} , где X — этилендиаминтетраацетат (комплекс 24) или N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N',N'-триацетат (комплекс 25), с кватернизованным поли-4-винилпиридином (КП4ВП) при образовании комплексов типа 26.⁵¹ Константы устойчивости этих комплексов (табл. 5) повышаются с увеличением степени кватернизации, несмотря на то что стерические препятствия в этом случае должны возрастать. Очевидно, это обусловлено электростатическим эффектом: локальная концентрация CuX^{n-} должна увеличиваться с повышением степени кватернизации благодаря кулоновскому взаимодействию между поликатионом и CuX^{n-} . При этом повышение заряда исходного НМХ увеличивает его сродство к поликатиону, в том же ряду повышаются и константы устойчивости.



Степень превращения металлохлорофиллинов ($\text{M} = \text{Co}^{3+}$, Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) при взаимодействии с КП4ВП оказалась равной единице.⁵² Константа устойчивости этих комплексов составляла $\sim 10^3 \text{ л} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. была

Таблица 5. Константы устойчивости комплексов 26

CuX^{n-}	Лиганд				
	4-этил- пиридин	П4ВП	КП4ВП (20) ^a	КП4ВП (25) ^a	КП4ВП (61) ^a
24	72	60	123	—	240
25	70	48	—	870	1100

Примечание. Условия проведения реакции: водный метанол (1:1 по объему), ионная сила раствора — $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH = 8, $T = 298 \text{ К}$.

^a Здесь и в табл. 6 цифры в скобках обозначают степень кватернизации.

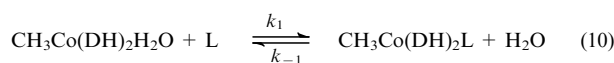
Таблица 6. Константы устойчивости и скорости образования комплексов по реакции (10)

Константа (метод определения)	Лиганд			
	4-этил пиридин	П4ВП	КП4ВП (25)	КП4ВП (61)
K , л·моль ⁻¹ (а)	$3.5 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^2$	95
K , л·моль ⁻¹ (б)	$3.3 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^3$	$4.9 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^2$
k_1 , л·моль ⁻¹ (а)	20	18	8.4	2.5
k_{-1} , с ⁻¹ (б)	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
k_{-1} , с ⁻¹ (а)	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Метод: а — кинетический (водный метанол (3:7 по объему), ионная сила раствора — 0.05 моль·л⁻¹, рН = 8, $T = 298$ К; б — спектрофотометрический.

больше, чем для низкомолекулярных аналогов. По всей видимости, стабильность комплексов металлохлорофиллинов с КП4ВП определяется электростатическим связыванием карбоксилат-аниона НМХ с четвертичным катионом пиридиния в цепи полимера.

Аналогичные выводы были сделаны⁵¹ и при изучении образования комплексов метилаквакобалоксима с пиридин-содержащими лигандами (реакция (10)). В этом случае константа устойчивости уменьшается в ряду 4-этилпиридин > П4ВП > КП4ВП(25) > КП4ВП(61). В таком же порядке повышаются стерические препятствия полимерного лиганда и плотность положительного заряда.

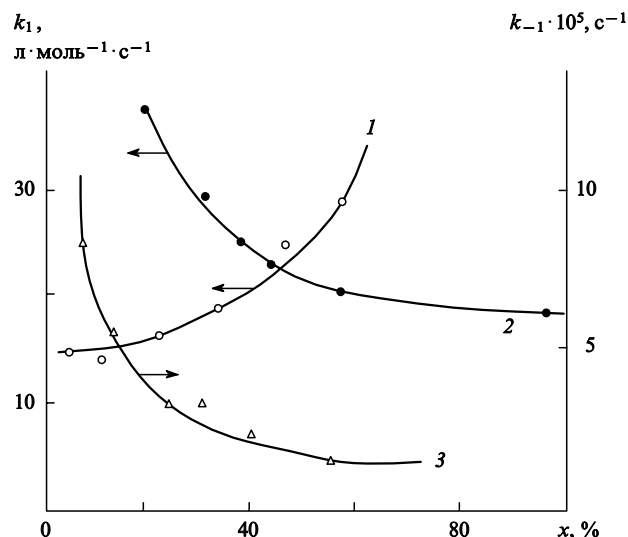
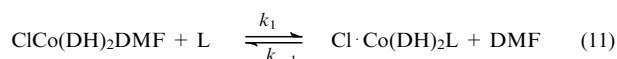


(DH — диметилглиоксим)

Сравнительно часто хелатообразование позволяет стабилизировать нехарактерные для исходного полимера конформационные и таутомерные формы. Так, добавление ионов [железо(2,2',2'',2'''-тетрапиридил)]³⁺ к растворам поли(L-глутамата) натрия увеличивало содержание α -спиральной формы при тех значениях рН, при которых обычно доминирует клубок.⁵³ Другими словами, ион металла выбирает наиболее предпочтительную для него конформацию полимерной цепи.

Конформация цепи определяется многими факторами (например, природой растворителя), которые оказывают существенное влияние на весь процесс хелатообразования. Так, при взаимодействии поли(N-винил-2-метилимидазола) в системе $\text{CoCl}_2(\text{en})_2$, где en — этилендиамин, в смеси H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по мере повышения содержания этанола от 0 до 10 мас.% происходит уменьшение термодинамических параметров: ΔG — с 46.5 до 43.6 кДж·моль⁻¹, ΔH — с 97.2 до 41.5 кДж·моль⁻¹, ΔS — с 164.3 до 47.3 Дж·град⁻¹·моль⁻¹ (см.⁵⁰). Растворитель оказывает существенное влияние и на величины констант скорости прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакций лигандного обмена (реакция (11)) (рис. 8).⁵⁴ Это объясняется изменением конформации полимерного лиганда в зависимости от природы растворителя; поэтому скорость реакции лигандного обмена кобалоксимо с полимерными лигандами, такими как сополимер стирола и 4-винилипиридина, можно контролировать, изменяя конформацию макролиганда.

$$K = \frac{[\text{ClCo}(\text{DH})_2\text{L}][\text{DMF}]}{[\text{ClCo}(\text{DH})_2\text{DMF}][\text{L}]}$$

**Рис. 8.** Зависимость констант скорости прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакций от содержания (x) звеньев 4-винилипиридина в сополимере: 1 — в бензоле; 2, 3 — в ДМФА

Константа скорости фоторазложения ($k_{\text{разл}}$) комплекса кобалоксима с сополимером стирола и хлорметилстирола оказалась в 4 раза меньше, чем для низкомолекулярного бензилкобалоксима (табл. 7).⁵⁵ Это объясняется тем, что диффузия комплексов двухвалентного кобальта, образующихся при гомолитическом фоторазложении, протекает менее легко вследствие стерических препятствий полимерной цепи. Кроме того, возникающие алкильные радикалы задерживаются полимерами; таким образом, повышается вероятность их рекомбинации по сравнению с мономерными аналогами. Однако подобный эффект не был обнаружен в диметилсульфоксиде (см. табл. 7), поскольку в этом

Таблица 7. Константы скорости фоторазложения алкилкобалоксимо^а

$\text{RCo}(\text{DH})_2\text{L} \xrightarrow{h\nu} \text{R}^\cdot + \text{Co}(\text{DH})_2\text{L}^a$			
R	Растворитель	Область облучения, нм	$k_{\text{разл}} \cdot 10^2$, с ⁻¹ (см. б)
Бензил	Бензол	Вся область	4.6
	ДМСО	То же	1.0
	ДМСО	> 350	1.1
	ДМСО	> 450	1.1
	ДМСО	> 550	< 0.1
Полимер ^с	Бензол	Вся область	1.1
Полимер ^д	ДМСО	То же	1.4
	ДМСО	»	1.4
	ДМСО	> 350	1.0
	ДМСО	> 450	0.9
	ДМСО	> 550	< 0.1

^а L = Py, C₆H₆ или ДМСО.

^б $k_{\text{разл}}$ измеряли при облучении вольфрамовой лампой с постоянной фотоинтенсивностью.

^с Содержит 8.1 мол.% кобалоксима.

^д Содержит 2.1 мол.% кобалоксима.

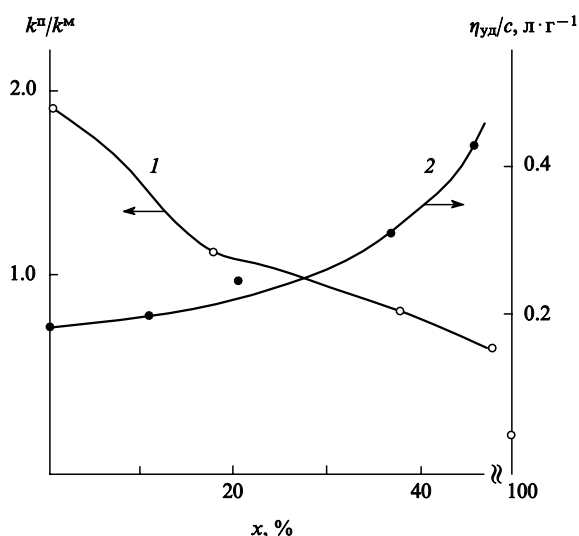


Рис. 9. Изменение относительной константы скорости фоторазложения (k^n/k^m) алкилкобалооксимов (1) и отношения $\eta_{уд}/c$ (2) для ММХ в зависимости от содержания бензола в растворителе

растворителе кобалооксими локализованы на поверхности клубка полимера и не испытывают стерических препятствий полимерной цепи. В смешанных растворителях (ДМСО–бензол) отношение величин констант скоростей разложения полимера (k^n) и мономера (k^m) уменьшается с повышением содержания бензола (рис. 9). Как следует из измерений вязкости полимера, на котором закреплен кобалооксим, с повышением содержания бензола в растворителе полимерная цепь «растягивается». Таким образом, уменьшение константы скорости фоторазложения полимерсвязанного кобалооксима с повышением содержания бензола в растворителе обусловлено, по-видимому, растяжением полимерной цепи.

Одной из особенностей реакции хелатообразования с участием полимерных лигандов на молекулярном уровне является эффект «соседних групп», обусловленный как взаимодействием соседних хелатирующих фрагментов, так и

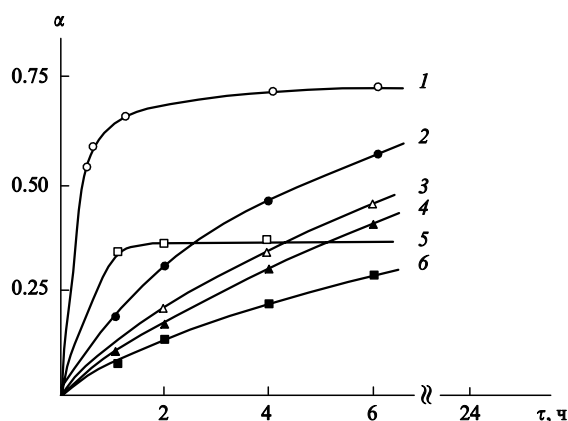
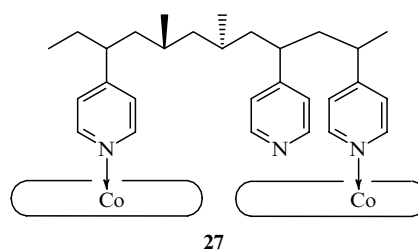


Рис. 10. Кинетические кривые образования ММХ ($[\text{хелат}] = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{хелат}]:L = 1$, растворитель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, 353 К): 1 — $\text{Co}(\text{асас})_2(\text{П4ВП})\text{NO}_2$; 2 — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ПЭИ})\text{Cl}]_2$; 3 — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{П4ВП})\text{Cl}]_2$; 4 — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{КП4ВП})\text{Cl}]_2$ ($R = \text{CH}_3$); 5 — $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{П4ВП})\text{Cl}]_2$; 6 — $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{КП4ВП})\text{Cl}]_2$ ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

статистическим характером всего процесса хелатообразования.⁵⁶ Если при хелатообразовании остались непрореагировавшие блоки, содержащие меньшее число активных центров (функциональных групп), чем это требуется для хелатообразования с участием иона металла, то эти блоки уже не будут участвовать в координации, т.е. концентрация непрореагировавших центров не равна активной концентрации реагирующих частиц. При этом нужно учитывать, что доля мономерных звеньев, способных к координации, среди всех непрореагировавших мономерных звеньев зависит от степени превращения. Возможны различные способы связывания металла с макролигандом.⁴¹ Так, если на цепи, содержащей m активных центров, находится q ионов металлов, то число образующихся комплексов, различающихся строением, равно c_m^q (число сочетаний q молекул по m центрам цепи).

Низкомолекулярные хелаты кобальта(II), например с этилендиамином, имеют довольно большой объем (диаметр около $10 \text{ \AA}$), поэтому при их координации, даже в случае образования плотной упаковки, некоторые звенья П4ВП остаются некоординированными по стерическим причинам (комплекс 27).



Вычисленная максимальная степень превращения П4ВП в данном случае составляет 0.63, что близко к экспериментальным значениям (рис. 10). Подобный комплекс имеет жесткую стержнеобразную структуру, и поэтому подвижность хелатов Co^{2+} будет значительно меньше, чем у мономерных аналогов. Уменьшение g -фактора в спектре ЭПР комплекса $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{П4ВП})\text{Cl}]_2$ с возрастанием степени превращения указывает на понижение симметрии комплекса Cr^{3+} (D_{4h}) (см.⁸). Такое нарушение анизотропии обусловлено стерическими препятствиями, которые создают как П4ВП-лиганды, так и закрепленные хелаты.

Для сополимеров винилимидазола число аксиально координированных с гемом лигандов составляет около двух

Таблица 8. Параметры образования комплексов гема с гомополимером поливинилимидазола и сополимером винилимидазола и винилпирролидона

Лиганд	α	K , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔH , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔS , $\text{Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Гомополимер	1.6	$1.6 \cdot 10^4$	—	—
Сополимер(50) ^a	1.3	$3.1 \cdot 10^4$	−16.8	30.7
Сополимер(20) ^a	1.2	$3.2 \cdot 10^4$	—	—
Сополимер(10) ^a	0.9	$4.1 \cdot 10^4$	−22.6	13.0
1-Этил-имидазол	1.3	4.8	−23.0	−42

^a Цифры в скобках обозначают содержание винилимидазола в сополимере.

Таблица 9. Константы равновесия реакции лигандного обмена (11) в зависимости от состава лиганда

Лиганд	$K \cdot 10^{-5}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Пиридин	0.68
Сополимер стирола и 4-винилпиридина с содержанием 4-винилпиридиновых звеньев, %	
9.8	0.45
13	1.0
24	1.2
32	1.4
41	1.9
53	1.5
100	0.085

Примечание. Растворитель — ДМФА (при $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

и убывает с уменьшением содержания в сополимере 1-винилимидазола (табл. 8). Наблюдается благоприятный вклад энтропийного фактора, связанный, по мнению авторов,⁵⁷ с высокой кажущейся концентрацией функциональных групп в полимерной матрице. Поэтому в большинстве случаев константа устойчивости ММХ в 10^2 – 10^4 раз больше соответствующей величины для низкомолекулярных аналогов.

По величине рассчитанной константы равновесия (табл. 9) реакции лигандного обмена (уравнение (11)) пиридинсодержащие лиганды располагаются в ряд: сополимер стирола и 4-винилпиридина (13–53% 4-винилпиридина) > Ру > сополимер стирола и 4-винилпиридина (10% 4-винилпиридина) > поли-4-винилпиридин.⁵⁴ В П4ВП расстояние между пиридиновыми фрагментами столь мало, что не все 4-винилпиридиновые группы могут выступать в качестве лигандов из-за стерических препятствий координированных кобалооксидов. В случае сополимера, содержащего 13–53% 4-винилпиридиновых фрагментов, когда стерическими препятствиями между кобалооксидными можно пренебречь, константа равновесия больше, чем для низкомолекулярного аналога (Ру). Об этом же свидетельствуют рассчитанные термодинамические параметры реакции лигандного обмена (табл. 10).

Скорость образования комплексов хелатов кобальта с частично кватернизованным П4ВП уменьшается в ряду R (радикал кватернизирующего агента): $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (рис. 10), что обусловлено стерическими препятствиями полимерных лигандов.⁵⁸

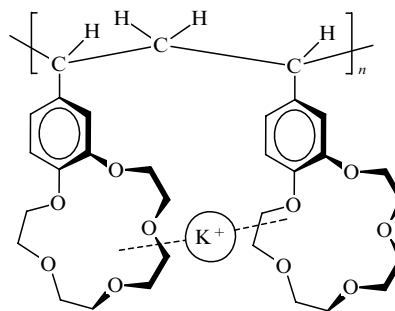
Эффективным оказалось использование полимерных краун-эфиров для образования 2:1-комплексов ($[\text{L}]:[\text{M}]$) сэндвичевой структуры (рис. 11), т.е. в тех случаях, когда размер полости макроцикла слишком мал для образования

Таблица 10. Термодинамические параметры реакции лигандного обмена (11)

Лиганд	$\Delta G,$ кДж · моль ⁻¹	$\Delta H,$ кДж · моль ⁻¹	$\Delta S,$ Дж · град ⁻¹ · моль ⁻¹
Пиридин	–27.2	–14.2	42
П4ВП	–22.2	–8.0	50.4
Сополимер стирола и 4-винилпиридина ^a	–29.3	–6.3	79.8

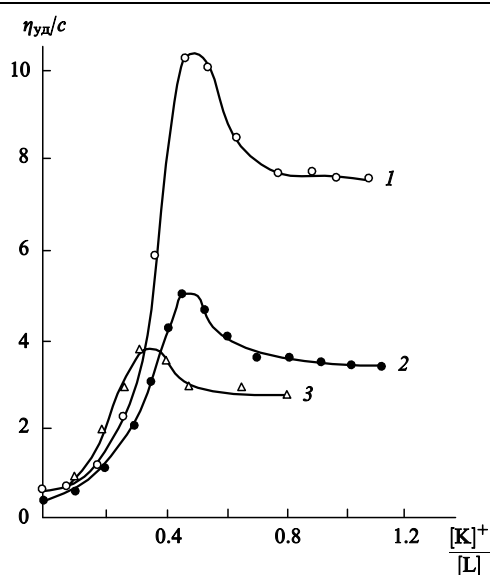
Примечание. Растворитель — ДМФА (при $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

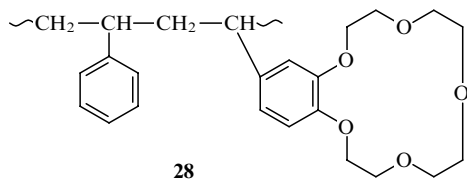
^a Содержание 4-винилпиридиновых звеньев — 32%.

**Рис. 11.** Структура комплекса сэндвичевого типа, образованного ионом K^+ и поливинилбензо-15-краун-5

комплексов состава 1:1. Это наглядно видно на примере взаимодействия иона калия с эфиром 15-краун-5 (константа экстракции пикрата калия равна $0.42 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-2}$) и его полимерным аналогом (константа экстракции — $2.3 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-2}$). Большая эффективность полимерных краун-эфиров для образования комплексов 2:1 обусловлена высокой локальной концентрацией макроциклов в полимерной цепи, вследствие чего протекает одностадийное связывание иона металла двумя соседними фрагментами (см. рис. 11). Следует, однако, отметить, что рассмотрение молекулярных моделей таких комплексов указывает на предпочтительность участия в комплексообразовании не соседних, а чередующихся мономерных звеньев.⁵⁹

Как свидетельствуют результаты вискозиметрических измерений (рис. 12), в системах ионы калия – сополимеры 28 максимальное значение $\eta_{\text{уд}}/\text{с}$ приходится на комплекс 2:1, причем содержание краун-эфирных звеньев не превышает 20%. Другими словами, формирование внутримолекулярных металлохелатов происходит только в том случае, если хелатирующие фрагменты разделены менее чем четырьмя (в среднем) стирольными звеньями.⁶⁰

**Рис. 12.** Зависимость вязкости сополимера стирола и винилбензо-15-краун-5 от соотношения $[\text{K}^+]:[\text{L}]$ при содержании хелатирующих фрагментов 18 (1), 11.8 (2) и 5.8% (3)



При формировании ММХ первый акт присоединения можно рассматривать как реакцию второго порядка (первого по каждому из компонентов), а все последующие реакции (образование хелатных циклов) — как реакции первого порядка. Суммарная реакция образования хелатов ионов металлов с одной цепью является реакцией второго порядка. Так как скорости реакций комплексообразования обычно велики, экспериментально трудно выделить последовательные стадии процесса. Однако в тех сравнительно редких случаях, когда это удавалось сделать, последовательные константы устойчивости K_i , как правило, увеличивались со степенью превращения. Низкомолекулярные лиганды ведут себя иначе. Так, в случае низкомолекулярных пивалоил-ацетона и метакрилоил-ацетона отношение K_1/K_2 равно 1.08 и 1.12 соответственно (рассматриваются комплексы меди). В то же время для полиметакрилоил-ацетона⁶¹ аналогичное отношение равно 0.84, т.е. константы устойчивости увеличиваются со степенью превращения. Это является следствием кооперативного «эффекта цепи», который заключается в изменении формы макромолекулы без изменения контурной длины при комплексообразовании.^{41, 59} В частности, взаимодействие ионов металлов с растворимыми полимерами приводит к уменьшению гибкости полимерных цепей по мере повышения степени превращения. Особенно заметно этот эффект проявляется в случае полимеров, содержащих звенья *Diру* в основной цепи.^{62, 63} Значительные изменения формы макромолекул поли-2-винилпиридина наблюдаются⁶⁴ при его взаимодействии с ацетилацетонатом кобальта. Константу устойчивости ММХ в случае полимерных лигандов можно представить в виде

$$K = \prod_{i=1}^{i=N} K_i = \sigma K_j,$$

где $\sigma = K_i/K_{i-1}$ — параметр кооперативности, показывающий, во сколько раз возрастает константа устойчивости в результате каждого последующего присоединения по сравнению с предыдущим значением. Постулируется, что все последующие константы устойчивости, кроме первой, одинаковы (так как практически вся энтропия теряется при первом акте присоединения, последующие стадии представляют собой внутримолекулярную циклизацию). «Эффект цепи» проявляется в высокой локальной концентрации функциональных групп, поэтому константа устойчивости определяется не средними концентрациями компонентов, а их локальными концентрациями в клубках (как в микрореакторах).⁶⁵ Ион металла, попадая в область высокой локальной концентрации функциональных групп, сразу образует координационно-насыщенные комплексы, а группы, оставшиеся свободными, участвуют в формировании небольшого числа координационно-ненасыщенных структур.

Постоянство состава комплексов при различных соотношениях реагирующих компонентов (в широких пределах) является отличительным признаком реакций макролигандов по сравнению с низкомолекулярными аналогами: макромолекуле термодинамически выгоднее образовывать координационно-насыщенные комплексы (пусть даже в меньшем количестве), чем ненасыщенные. Так, при изучении комплексов меди(II) с полимером, аминированным этилендиамином, диэтилентриамином и триметилендиамином, были установлены⁶⁶ небольшие различия величин $A_{||}$ и $g_{||}$, а также α^2 (плотности неспаренного электрона на координирующем

Таблица 11. Параметры спектров ЭПР комплексов меди с полимером, аминированным соединениями олефинового типа, и его низкомолекулярных аналогов при 77 К

Комплекс	$A_{ } \pm 3$, Гс	$g_{ } \pm 0.005$	$g_{\perp} \pm 0.005$	α^2
ММХ	180	2.214	2.050	0.79
ММХ ^a	175.5	2.205	2.049	—
Cu(en)	184	2.235	—	0.81
Cu(en) ₂	190	2.201	2.045	0.80

^a Температура — 298 К.

ионе), относящихся к НМХ и ММХ (табл. 11). Эти различия свидетельствуют о наличии некоторых стерических затруднений для образования тетракоординированного комплекса CuN_4 в случае полимера. При содержании ионов меди в ММХ < 0.05 ммоль $\cdot$ г⁻¹ спектр ЭПР хорошо разрешен и соответствует изолированным моноядерным комплексам одинакового состава. При повышении концентрации меди спектр ЭПР представляет собой суперпозицию анизотропной мультиплетной линии (от изолированных комплексов и синглетной линии) с g -фактором около 2.08–2.10, амплитуда последней возрастает с увеличением содержания меди в ММХ. Этот синглет обусловлен, очевидно, существованием областей с высокой локальной концентрацией ионов меди, где расстояние между соседними ионами не превышает 7–9 Å и где между ними происходит сильное спин-обменное взаимодействие. По-видимому, состав комплексов меди в таких областях соответствует формулам CuN_4 , CuN_3 , CuN_2 или CuN , т.е. в ходе хелатообразования по мере повышения степени превращения вначале образуются координационно-насыщенные, а затем координационно-ненасыщенные комплексы.

В случае сополимера акриловой кислоты, содержащего фенантролиновые звенья, с увеличением степени превращения последовательно образуются комплексы состава 1:1 (этот комплекс имеет наибольшую константу устойчивости), а затем 1:2.⁶⁷ При переходе от первого комплекса ко

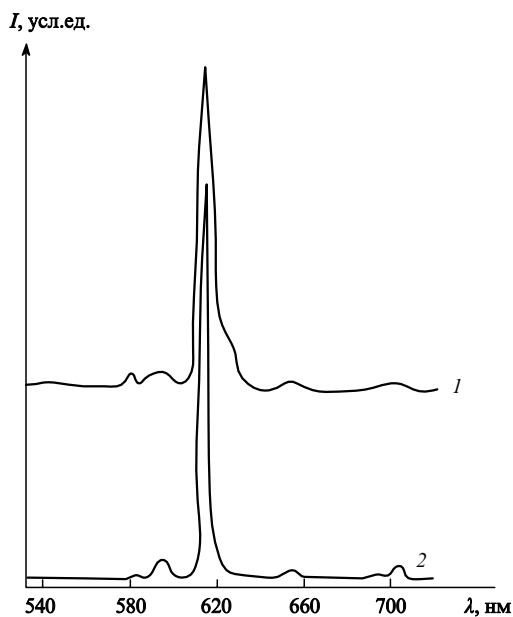


Рис. 13. Эмиссионные спектры комплексов европия(III) с поли-*n*-бензоилацетилстиролом (1) и дибензоилметаном (2)

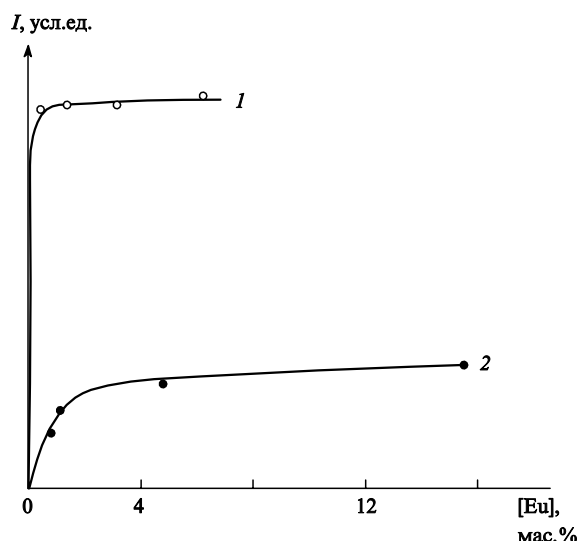
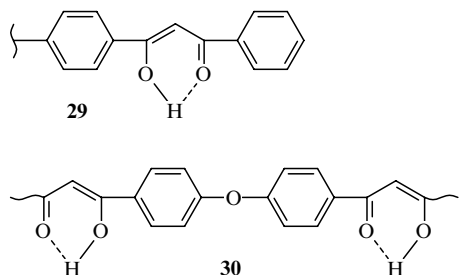


Рис. 14. Зависимость интенсивности флуоресценции при $\lambda = 613$ нм от содержания европия в макрокомплексах **29** (1) и **30** (2)

второму наблюдается незначительное увеличение $A_{\parallel}$ и заметное уменьшение α^2 (на 0.05), что указывает на небольшие тетраэдрические искажения координационного узла. Это объясняется стерическими препятствиями, возникающими при размещении четырех координированных атомов азота в одной плоскости.

В эмиссионном спектре комплекса Eu^{3+} с поли(*n*-бензоил-ацетилацетиленом) (**29**) (рис. 13) наряду с основным пиком при 613, обусловленным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (как и в низкомолекулярном аналоге дибензоилметане), появляется дополнительный пик при 580 нм, относящийся к запрещенному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (см.⁶⁸). Появление этого пика связано с понижением симметрии вокруг иона Eu^{3+} (из-за стерических препятствий, возникающих при образовании полициклического комплекса). Повышение степени превращения в данном случае приводит к образованию наряду с комплексом $[\text{M}]:[\text{L}] = 1:3$ еще и комплексов 1:2 и 1:1. Интенсивность флуоресценции остается практически постоянной после достижения максимума при низких концентрациях Eu^{3+} (рис. 14). Другими словами, максимальная интенсивность соответствует комплексу состава 1:3. При введении β -дикетонного фрагмента в основную цепь (лиганд **30**) образование комплексов состава 1:3 затрудняется, поэтому основным становится комплекс 1:2, характеризующийся низкой интенсивностью флуоресценции.



При взаимодействии ионов железа(III) с низкомолекулярным лигандом *Dipr* получена равновесная смесь комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3, в то время как для поли(6-винил-2,2'-дипиридила) характерно образование только хелатов 1:1.⁶⁹ Таким образом, полимерный лиганд позволяет стабилизировать комплексы определенного состава.

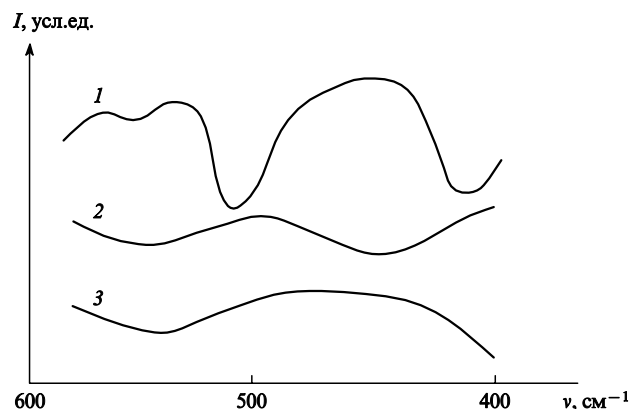


Рис. 15. ИК-Спектры комплексов меди(II) с метилгидроксамовой кислотой (1) и полигидроксамовыми кислотами с $M_n = 640$ (2) и 17000 (3)

Одним из проявлений эффекта цепи в металлополимерных системах является также независимость термодинамических параметров процесса хелатообразования от длины цепи (молекулярной массы) полимерного лиганда.⁷⁰ Так, при образовании комплексов поли(гидроксамовых кислот) с ионами меди(II) с повышением молекулярной массы полимера (от 3000 до 15000) константы устойчивости комплексов уменьшаются.⁷¹ На рис. 15 представлены спектры комплексов меди с метилгидроксамовой кислотой и ее полимерными аналогами в дальней ИК-области. В данном случае полоса поглощения при 550 cm^{-1} в ИК-спектре НМХ относится к колебаниям связей $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$. Эта полоса смещается в низкочастотную область с увеличением молекулярной массы полимера. В том же направлении смещается и полоса при 516 cm^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям кольца и групп $\text{O}=\text{C}-\text{C}-$. Учитывая, что порядок, в котором изменяются частоты валентных колебаний и их силовые постоянные, соответствует порядку изменения констант устойчивости комплексов β -дикетонных, можно полагать, что стабильность комплексов меди с поли(гидроксамовой кислотой) уменьшается с повышением молекулярной массы.⁷²

Образование низкомолекулярных хелатов с участием кобальта(II) и П4ВП с меньшей степенью полимеризации также протекает легче.

В образовании макромолекулярных металлохелатов могут участвовать хелатирующие фрагменты одной (внутримолекулярные металлохелаты) или двух полимерных цепей (межмолекулярные металлохелаты). Типичным проявлением эффекта цепи является внутри-, а не межмолекулярная циклизация в разбавленных растворах. Например, при взаимодействии поли-5-винил-6,6'-диметил-2,2'-дипиридила с хлоридами кобальта(II), меди(II) и цинка(II) в этаноле при 298 К формируются комплексы состава 1:1 со связями $\text{M} \leftarrow \text{N}$ (см.⁷³). Увеличение вязкости растворов ММХ в ДМФА при разбавлении (рис. 16) свидетельствует об их полиэлектролитном характере. Растворимость этих соединений указывает на отсутствие межмолекулярного сшивания, т.е. дипиридилные группы ведут себя как обычные хелатирующие лиганды в боковой цепи полимера. Аналогичные результаты были получены и для комплексов VO^{2+} и Co^{2+} с полимочевинами, включающими дипиридинную группировку.⁷⁴

Отмеченные выше особенности образования хелатов с участием полимерных лигандов могут приводить как к появлению новых реакций, не характерных для низкомолекулярных соединений,⁷⁵ так и к изменению направления известных для НМХ реакций комплексообразования.⁷⁶ Так,

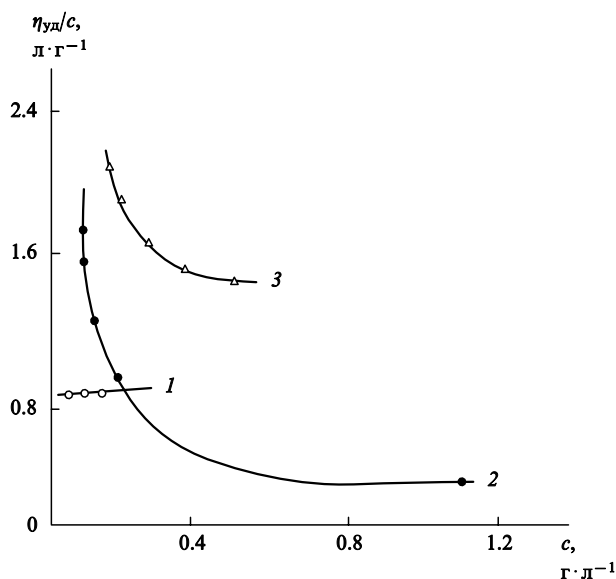
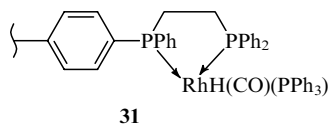


Рис. 16. Концентрационные зависимости величин $\eta_{уд}/c$ для поли-4-метил-4'-винил-2,2'-дипиридила (1) и его комплексов с $ZnCl_2$ при $[Zn]:[L] = 0.3$ (2) и 0.6 (3)

показано, что полимер, модифицированный 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном, образует мооядерный комплекс **31** при взаимодействии с $RhH(CO)(PPh_3)_3$,⁷⁷ в то время как низкомолекулярные аналоги — 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан и 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан — димерные комплексы родия.



Низкомолекулярные хелатирующие лиганды — *N*-ацилсалициламида — дают мооядерные металлохелаты при взаимодействии с ионами меди(II), причем из двух возможных центров координации в комплексообразовании принимает участие диацетиламинный фрагмент (комплекс **32**).²⁷ Однако *N*-ацилсалициламид на полимерной основе сразу же образует биядерные комплексы меди **33**.⁷⁸

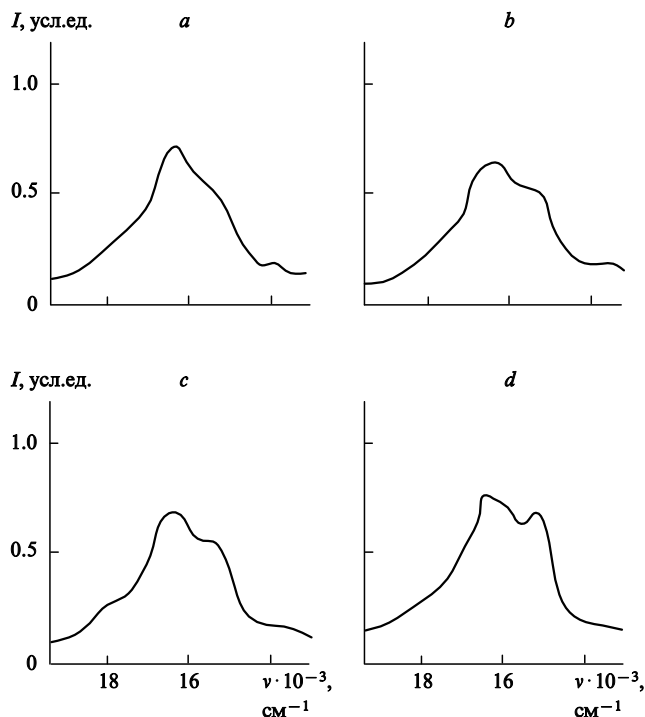
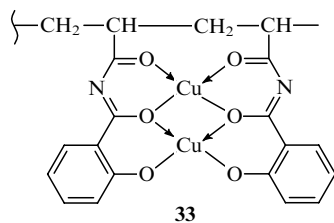
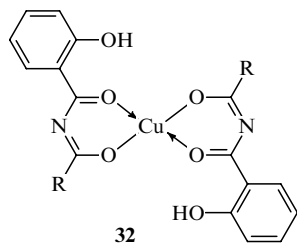


Рис. 17. Спектры поглощения в видимой области комплексов тетра-сульфоталлоцианина кобальта (концентрация $2.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) с ПВА при концентрациях последнего, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$: 2.5 (a), 5.9 (b), 10.0 (c) и 25.0 (d)

Другим характерным примером является смещение равновесия мономер $\rightleftharpoons$ димер в растворах металлофталлоцианинов в сторону мономерной формы при образовании комплексов с полимерными лигандами, о чем свидетельствует, например, повышение интенсивности пика мономера при одновременном снижении интенсивности пика димера в УФ-спектре металлофталлоцианинов (рис. 17).⁷⁹ Это показывает, что большие размеры полимерной цепи препятствуют агрегации металлофталлоцианиновых звеньев. Очевидно, что димер не может возникнуть, если в каждом клубке полимера присутствует только одна молекула металлохелата. Молярную долю металлохелата (X_i), связанного с полимерными цепями, каждая из которых содержит k молекул металлохелата, можно рассчитать по уравнению⁷⁹

$$X_i = \frac{k(1-p^2)(p\alpha)^{k-1}}{(1-p+p\alpha)^{k+1}}, \quad (12)$$

где $p = 1 - 1/P_n$ (P_n — среднечисленная степень полимеризации). Расчет показывает (табл. 12), что в случае полимера с относительно низкой молекулярной массой ($P_n = 50$) для изолированных ($k = 1$) молекул металлохелата весьма

Таблица 12. Рассчитанное количество (в мол.%) изолированных молекул металлофталлоцианинов, связанных с поливиниламином

$\alpha \cdot 10^2$	$P_n = 50$	$P_n = 1680$
1	45.04	0.32
0.2	82.95	5.27
0.1	90.88	13.93
0.02	98.07	56.04
0.01	99.03	73.31

велика, и с ростом α величина X_i уменьшается медленно. В то же время в случае полимера с большой молекулярной массой ($P_n = 1680$) доля полимерных цепей, содержащих только одну молекулу металлохелата, достигает высоких значений при малых степенях превращения.

Таким образом, наличие молекулярного уровня пространственной организации является характерным отличием макромолекулярных металлохелатов от их низкомолекулярных аналогов. На этом уровне в полной мере проявляются основные эффекты полимерной цепи: изменения конформации цепи, соседних групп и т.д. В определенных случаях эти эффекты можно разделить, что и позволяет выявить их характерные особенности.

IV. Надмолекулярный уровень структурной организации металлополимеров

При переходе от разбавленного раствора к концентрированному и далее к массивному образцу существенно возрастает межмолекулярное взаимодействие как исходных полимеров, так и металлохелатов на их основе, что приводит к необходимости учитывать третий — надмолекулярный — уровень пространственной организации ММХ. Проведенные исследования показывают, что реакции ионов металлов с концентрированными растворами макролигандов, сшитыми или привитыми полимерами отличаются прежде всего большими изменениями свободной энергии в процессе. В концентрированных растворах полимерный характер рассматриваемых лигандов должен проявляться более сильно, чем в разбавленных, при этом в большей мере должны быть выражены присущие ему особенности хелатообразования. Поэтому при рассмотрении кинетических и термодинамических особенностей процесса хелатообразования на надмолекулярном уровне следует принимать во внимание все основные эффекты полимерной цепи.

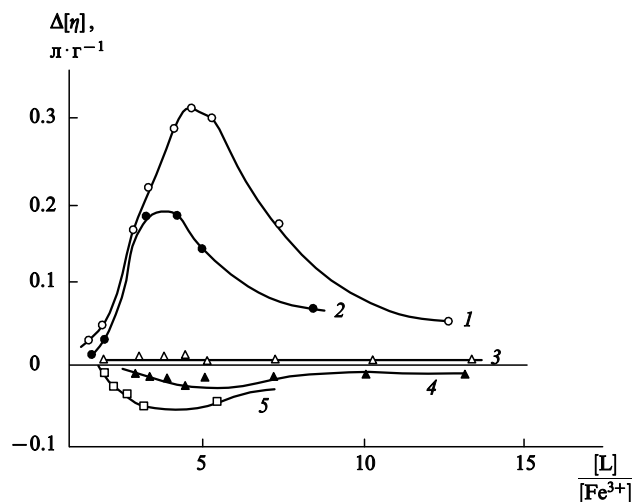
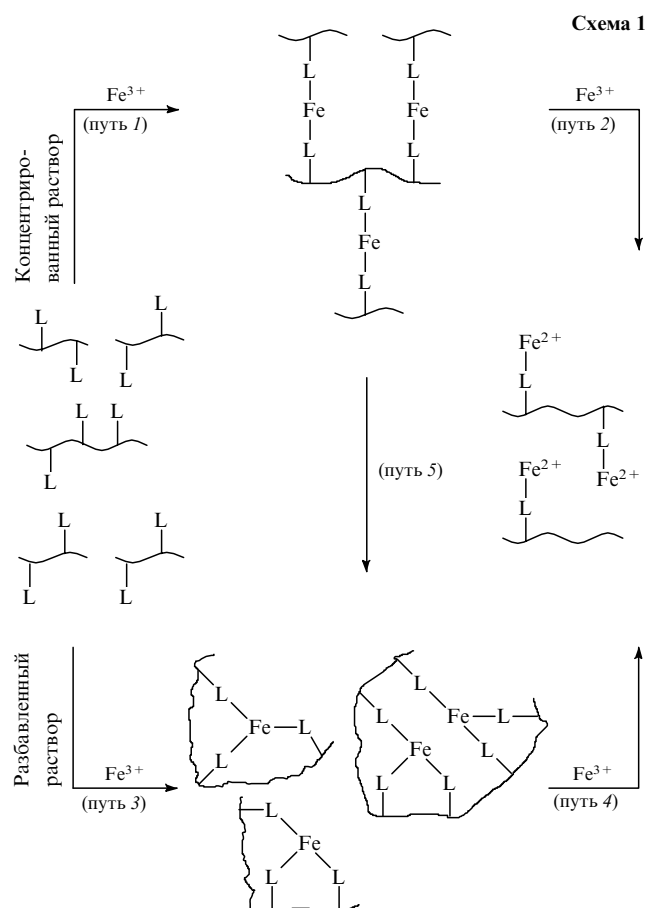


Рис. 18. Зависимость изменения характеристической вязкости полимера, содержащего 0.749 мол.% гидроксамовых звеньев от соотношения $[L]:[Fe]$ при концентрациях полимера, $г \cdot л^{-1}$: 4.90 (1), 3.25 (2), 1.0 (3), 0.75 (4) и 0.50 (5)

С повышением концентрации раствора макролиганда значительно повышается вероятность образования меж-, а не внутримолекулярных металлохелатов.^{80, 81} Варьируя степень превращения, можно наблюдать обратимый переход между внутри- и межмолекулярными металлохелатами. Продemonстрируем это с помощью приводимой схемы образования комплексов ионов железа(III) с полигидроксамовыми кислотами (схема 1).⁸² При высоких концентрациях полимера гидроксамовые группы из различных полимерных цепей располагаются ближе друг к другу, чем хелатирующие фрагменты в одной и той же цепи. Это повышает вероятность образования межмолекулярных связей (путь 1 на схеме 1), при этом сшивки становятся существенной особенностью процесса. Сшивание полимерных цепей сопровождается повышением вязкости раствора (рис. 18). Повышение вязкости благодаря межмолекулярной сшивке через образование хелатов металлов наблюдалось⁶⁰ при добавлении солей щелочных металлов к стирол-краун-эфирным сополимерам. В результате дальнейшего добавления ионов железа(III) сшитые комплексы состава $[L]:[M] = 3:1$ превращаются в комплексы состава 1:1 (путь 2), причем благодаря разрушению сшивок каждый ион железа связывается только с одной группой гидроксамовой кислоты (к тем же продуктам приводит и путь 4).

При низких концентрациях хелатирующего макролиганда, когда соседние гидроксамовые группы одной и той же цепи расположены ближе друг к другу, чем группы из различных полимерных цепей, комплекс железа образуется внутримолекулярно (путь 3, рис. 18), что уменьшает предельные размеры беспорядочного клубка полимера и соответственно уменьшает вязкость. С повышением концентрации полимера изменение вязкости становится более значительным, так как возрастает плотность сшивок. Следует отметить, что молекулярная масса полимера оказывает большее влияние на вязкость, чем содержание хелатирующих фрагментов.⁸²

Образующиеся при высоких концентрациях сшитые полимеры являются «кинетическими» продуктами, которые с течением времени превращаются в термодинамически более устойчивые внутримолекулярные комплексы (путь 5). Переход между внутримолекулярными и межмолекулярными комплексами является обратимым.

Поскольку химическая связь в обоих случаях является одной и той же, то разность ΔH должна быть равна нулю и,

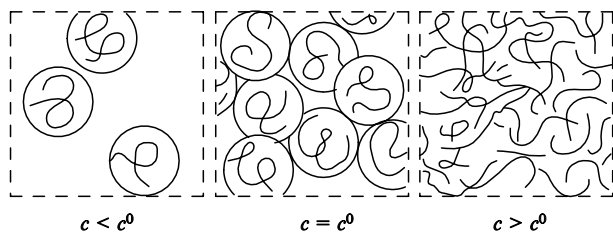


Рис. 19. Схематическое изображение полимера при его различных концентрациях

следовательно, превращение обусловлено энтропийными факторами. Переход межмолекулярных хелатов во внутримолекулярные является реакцией первого порядка, константы скорости которой составляют $5.21 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 303 К и $49.7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 333 К. Энергия активации и изменение энтропии составили $63.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $4.2 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Для процессов образования межмолекулярных металлохелатов наиболее важное значение имеют следующие два параметра: c^0 — критическая концентрация полимера; T_i — температура перехода жидкость $\rightleftharpoons$ гель.

Величина c^0 представляет собой концентрацию, выше которой межмолекулярное взаимодействие становится существенным (рис. 19).⁸³ Следует отметить, что критическая концентрация полимера обратно пропорциональна его молекулярной массе.⁸⁴ Выше критической концентрации температура перехода T_i практически не зависит от концентрации и молекулярной массы полимера (рис. 20). Для расчета T_i предложено использовать соотношение (13), полученное исходя из классической теории гелеобразования.⁸⁵ Это уравнение показывает, что величина T_i определяется главным образом термодинамическими характеристиками, связанными с образованием металл-полимерных связей (т.е. ΔH и ΔS).

$$T_i = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \ln[(c - c^0)/c^0]} \quad (13)$$

Расстояние между хелатирующими фрагментами при образовании внутри- (r_c) и межмолекулярных (r_i) металлохелатов (рис. 21) можно определить путем статистического анализа, приняв модель соприкасающихся сфер. Расстояние r_i определяют по уравнению

$$r_i = \frac{S}{(N_c/2)^{1/3}}, \quad (14)$$

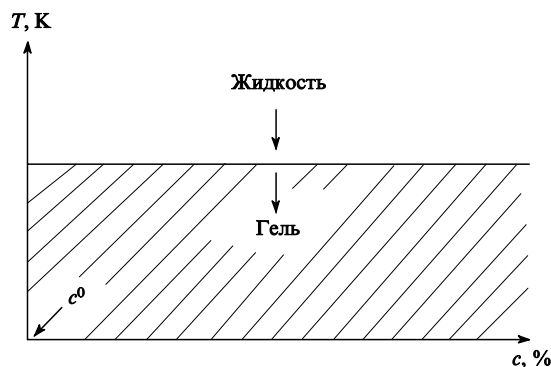


Рис. 20. Диаграмма состояния жидкость $\rightleftharpoons$ гель

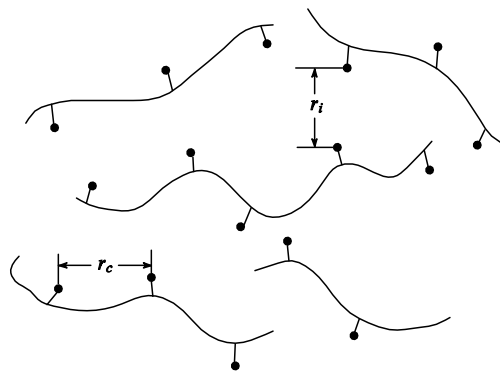


Рис. 21. Схема образования внутри- (r_c) и межмолекулярных (r_i) хелатов

где S — длина стороны ящика из плотноупакованных сфер (1 см); N_c — число хелатирующих фрагментов в 1 см^3 . Последнюю величину рассчитывают следующим образом:

$$N_c = \frac{c_p}{100 M_s} X N, \quad (15)$$

где c_p — концентрация полимера в точке гелеобразования ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$); M_s — средняя молекулярная масса элементарного звена; X — мольная доля хелатирующих фрагментов в полимере; N — число Авогадро.

Расстояние между хелатирующими фрагментами одной цепи (r_c) является функцией мольной доли хелатирующих звеньев в полимере и размеров полимера, определяемых растворителем. Предполагая, что полимер в растворе представляет собой беспорядочный клубок, величину r_c можно вычислить по уравнению

$$r_c = r_0 \beta, \quad (16)$$

$$r_0^2 = c_\infty t l^2, \quad (17)$$

где r_0^2 — средний квадрат расстояния между соседними хелатирующими фрагментами; t — среднее число химических связей, разделяющих хелатирующие фрагменты; l — длина связи (0.154 нм); c_∞ — характеристическое отношение, учитывающее возрастание размеров полимера в результате эффектов ближнего действия в модели беспорядочного клубка; β — фактор расширения, учитывающий увеличение размеров полимера благодаря его взаимодействию с растворителем.

В качестве примера можно привести результаты расчета величин r_c и r_i для сополимеров гидроксамовой кислоты (табл. 13).⁸² Анализ этих данных свидетельствует, что гидроксамовые группы полимеров реагируют «беспорядочно» и образуют бесконечные сетки только тогда, когда вероятность межмолекулярного связывания металла превышает 50%.

При анализе кинетики реакций с участием нерастворимых полимеров следует учитывать как диффузионные (перенос функциональных групп после перехода системы через точку стеклования), так и топологические (практически полное отсутствие трансляционной диффузии функциональных групп, привитых к остоу полимера) трудности. Уже в сравнительно ранних работах⁸⁶ было показано, что лимитирующей стадией процесса хелатирования шитыми макролигандами является диффузия. Вследствие этого в первую очередь реагируют поверхностные хелатирующие группы, а доступ ионов металлов внутрь блока ограничен. В частности, изучение кинетики хелатирования ионов металлов шитыми полиаминными лигандами подтвердило значительное влия-

Таблица 13. Сравнение величин r_c и r_i для сополимеров гидроксамовой кислоты

Содержание гидроксамовых фрагментов в сополимере, мол. %	r_c , нм	r_i , нм	Различие, %
0.259	12.8	11.2	13
0.749	6.8	6.4	6
1.80	4.2	4.9	15

ние диффузии на этот процесс: для частиц полимера с размерами до 0.1 мм лимитирующей является внешняя диффузия, а для частиц с размерами больше 0.1 мм — внутренняя диффузия в глубинные слои.⁸⁷ В случае линейных полимеров скорость комплексообразования значительно выше, чем в случае сшитых полимеров, поскольку она определяется скоростью диффузии ионов металлов к функциональным группам. Образованию хелатов предшествует формирование внешнесферных комплексов и их трансформация во внутрисферные с последующей диффузией металла ко второму лиганду полимера и т.д. Вследствие более низких концентраций металла в месте реакции, брутто-состав комплекса может быть иным, чем в случае линейных полимеров и низкомолекулярных аналогов. Существенное различие в связывании ионов металлов растворимыми и сшитыми макролигандами заключается и в том, что в последних общая концентрация макролиганда является величиной постоянной и не зависит от разбавления суспензии растворителем.

Незначительное различие констант устойчивости гидроксифинолиновых низко- и высокомолекулярных металлохелатов свидетельствует об однотипном пространственном окружении металла в этих соединениях. Полимеры с 8-гидроксифинолиновыми группами были получены методом полимеризации⁸⁸ или поликонденсации.⁸⁹ Состав комплексов в данном случае отвечает отношению $[M]:[L] = 1:(1.5-2.0)$, что близко к отношению 1:2, отвечающему стехиометрии комплексов двухвалентных металлов. В то же время для сшитых полимеров характерно образование комплексов 1:1.⁹⁰ Кроме того, константы устойчивости комплексов на основе сшитых полимеров меньше констант устойчивости их низкомолекулярных аналогов (табл. 14).⁹¹

По устойчивости комплексов с 8-меркаптохифинолиновым полимером двухвалентные металлы располагаются в ряд $Hg > Cu > Ni > Co > Zn > Pb$, совпадающий с рядом устойчивости внутрикомплексных соединений этих металлов с 8-меркаптохифинолином. Однако, в отличие от низкомолекулярных аналогов, макролиганды образуют комплексы состава 1:1, причем селективность 8-меркаптохифинолина по отношению к ионам некоторых металлов сохраняется при введении этой группировки в полимер.⁹²

На состав и устойчивость образующихся ММХ влияет также физическое состояние макролиганда. Как правило,

Таблица 14. Константы устойчивости 8-гидроксифинолиновых комплексов

Металл	ММХ			НМХ		
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
Cu	7.45	6.65	14.10	13.49	12.73	26.22
Ni	5.60	5.35	10.96	11.44	9.94	21.38
Mg	3.18	2.82	6.00	6.38	5.43	11.81

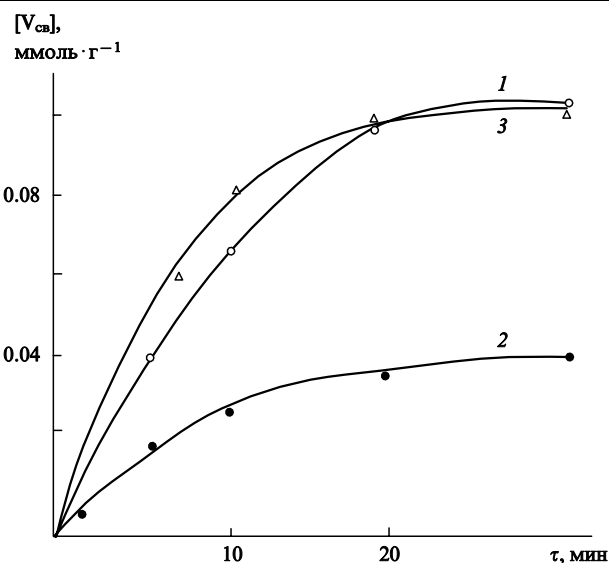
переход от непористой (гелевой) к пористой структуре сопровождается уменьшением общей константы устойчивости комплексов, что обусловлено более плотной упаковкой цепей и меньшей подвижностью функциональных групп, а это приводит к значительным потерям в свободной энергии при комплексообразовании.

Интересно отметить, что с возрастанием размера гранул макролиганда значительно увеличивается время насыщения его металлом.⁹³

Повышение степени сшивания приводит, с одной стороны, к снижению стабильности макрокомплексов вследствие роста напряженности скрученной цепи при образовании второго и последующих центров координации, а с другой — к изменению характера межмолекулярного взаимодействия. В частности, скорость взаимодействия ацетилацетоната ванадила с хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола, модифицированного группами катехола, при степени сшивки полимера 20%, намного меньше, чем при 2%-ной сшивке. Скорость будет увеличиваться, если полимер со степенью сшивки 20% подвергнуть размолу (рис. 22).⁹⁴ Отношение начальных скоростей поглощения ионов ванадила из раствора полимеров со степенями сшивки 2 и 20% составляет ~ 3.9 .

Повышение степени сшивки полимерного лиганда может приводить к изменению пространственной конфигурации хелатного узла: так, в никелевых комплексах она изменяется от плоскостной до тетраэдрической.¹⁵

Известно,⁹⁵ что в полимере межмолекулярное взаимодействие выражено значительно сильнее, чем в аналогичных низкомолекулярных соединениях. По-видимому, в ММХ оно еще сильнее, чем в исходных лигандах. Это происходит как вследствие уменьшения гибкости цепи при образовании комплекса, так и из-за увеличения энергии локального межмолекулярного взаимодействия. На параметры межмолекулярного взаимодействия в ММХ влияют донорная способность функциональных групп, их удаленность от основной цепи, а также наличие и размеры других, не участвующих в комплексообразовании заместителей. Эти факторы приводят к тому, что часто полимерные комплексы образуют более совершенные морфологические структуры, чем исходные макролиганды. Так, детально выявлены⁹⁶ структурные изме-

**Рис. 22.** Поглощение ванадил-ионов из раствора полимером, содержащим группы катехола: 1 — степень сшивки полимера 2%; 2 — полимер со степенью сшивки 20%; 3 — размолотый полимер со степенью сшивки 20%

нения в сополимере стирола и дивинилбензола при его алкилировании 5-хлорметил-8-гидроксинолином в нитробензоле в присутствии AlCl_3 . На стадии прикрепления комплекса к полимеру происходит его реорганизация — микросетчатые перегруппировки и скручивание полимера. Структурные изменения в полимере подчиняются стерическим требованиям металла-комплексобразователя (минимальная потеря свободной энергии), при этом во всех случаях способность к скручиванию цепных молекул зависит от жесткости цепи, природы растворителя и т.д. Опираясь на эти факторы, можно ослабить или, наоборот, усилить скручивание или растяжение цепи. При этом необходимо учитывать увеличение жесткости цепи в местах связывания, которая возрастает с повышением степени превращения.

В частности, изменение жесткости цепи, зависящее от количества связанных функциональных групп, влияет на стабильность комплексов: наиболее прочные комплексы образуются при небольших степенях превращения, наименее прочные — при больших. При увеличении степени превращения величины констант устойчивости хелатов меди(II) с поли(акрилгидроксамовой кислотой) проходят через максимум (табл. 15): они возрастают с увеличением η в области малых степеней превращения и понижаются в области больших η .⁹⁷

На устойчивость ММХ существенное влияние оказывает и валентность металла. Так, стабильность поли(енол-кетонных)хелатов на основе окисленных пленок поливинилового спирта увеличивается в ряду ионов $\text{M}^+ > \text{M}^{2+} > \text{M}^{3+}$ (см.⁹⁸). Важно, что окисление пленок способствует проникновению ионов металлов в их глубинные слои.

Для ММХ на основе сшитых макролигандов характерна зависимость свойств образующихся комплексов и степени превращения от метода их получения.^{99–101} Как и следовало ожидать, если полимер не набухает в данном растворителе, то реакция хелатообразования либо не идет, либо протекает с очень небольшим процентом связывания металла.¹⁰² Этот вывод был еще раз подтвержден исследованием взаимодействия соединений переходных металлов с полимерами на основе 2,2'-дипиридилметана.¹⁰³ Состав комплексов, образующихся с участием этого полимера, также зависит от природы металла и связанных с ним лигандов.

Влияние температуры на процесс хелатообразования можно продемонстрировать на примере взаимодействия K_2PdCl_4 с 2,6-производными пиридина¹⁰⁴ в присутствии П4ВП или сополимера стирола и 4-винилпиридина. В результате взаимодействия образуется комплекс **34** (схема 2).

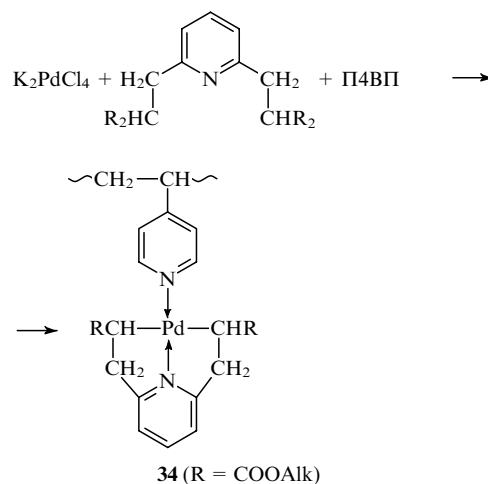
Макромолекулярные металлохелаты были получены при температурах 298 и 360 К. Оказалось, что ММХ на основе П4ВП, полученные при 298 К, имеют ярко-желтый цвет и хорошо растворяются в этаноле, а полимер, полученный при 360 К, является темно-желтым и незначительно растворяется в этаноле. Это объясняется различной конформацией П4ВП в этаноле при разных температурах. В то же время палладиевый хелат на основе сополимера стирола и 4-винилпиридина, конформации которого при этих температурах одинаковы,

Таблица 15. Константы устойчивости хелатов меди(II) с поли(акрилгидроксамовой кислотой) ($[\text{NaNO}_3] = 0.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$)

α	B_1	B_2	B
0.087	–1.9	–2.9	–4.8
0.26	–0.75	–1.85	–2.6
0.43	–1.1	–2.4	–3.5
0.69	–1.0	–2.8	–3.8

Примечание. $B_1 = K_1K_a$; $B_2 = K_2K_a$; $B = B_1B_2 = KK_a^2$.

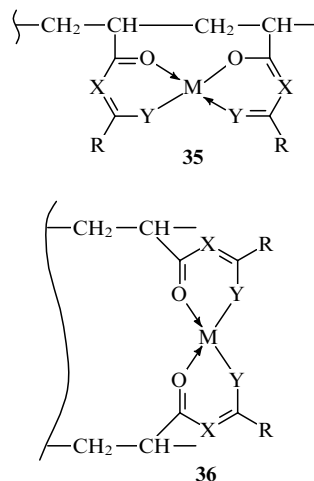
Схема 2



легко растворяется как в этаноле, так и в хлороформе независимо от температуры получения. При этом степень превращения, найденная на основе данных элементного анализа и спектров ЯМР, во всех случаях составляла 25%. Другими словами, варьируя температуру, можно получать комплексы одинакового состава, но различного пространственного строения.

Строение комплексов во многом определяется условиями их получения. По-видимому, необходимо учитывать время релаксации образующихся продуктов, находящихся в стационарном состоянии и, следовательно, динамику изменения нужных свойств. Возникающие в жесткоцепных полимерах межцепные сшивки значительно изменяют их надмолекулярную организацию, что приводит к увеличению жесткости цепей. Это должно проявляться в изменении релаксационных переходов в цепях и сегментах. Очевидно, более всего подвержена такому влиянию α -релаксация, связанная с микроброуновским движением длинных участков цепей вблизи точки стеклования. При малых степенях заполнения макролиганда общее ограничение подвижности цепей является назидательным. По мере увеличения степени заполнения образуется все больше и больше сшивок между соседними цепями, что должно привести к возрастанию температуры стеклования (T_g). В области β -релаксации температура T_g практически не зависит от содержания металла, а межмолекулярное сшивание приводит к ее росту. При циклизации по мере повышения содержания металла T_g должна возрастать вследствие увеличения жесткости отдельных участков и уменьшения подвижности всей цепи.

Промежуточное положение между растворимыми и сшитыми полимерами занимают макролиганды с привитыми к поверхности хелатирующими фрагментами (хорошо набу-



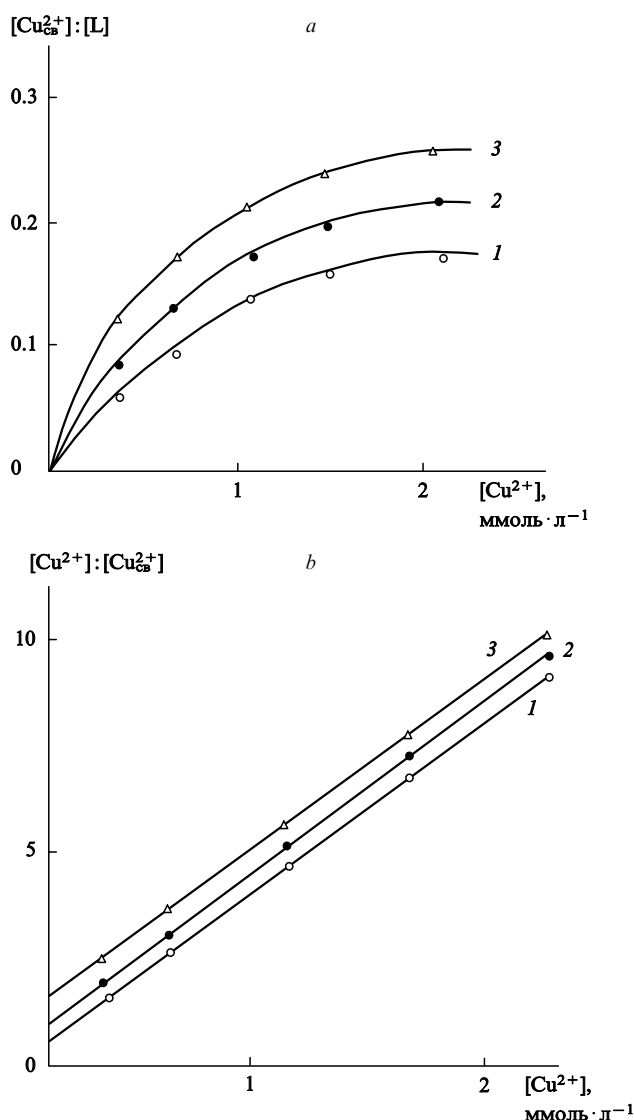


Рис. 23. Зависимость между количеством связанных ионов Cu^{2+} и их концентрацией в растворе (а) и соответствующая лэнгмюровская зависимость (б) при степенях прививки хелатирующих фрагментов 24.4 (1), 31.8 (2) и 40.5% (3)

хающий функциональный покров на нерастворимой подложке).^{1,65} Взаимодействие ионов металлов с такими макролигандами в большей степени имитирует комплексобразование в растворах. Как правило, в обоих случаях изменения свободной энергии близки.^{105,106} Как и для растворимых полимеров, для привитых макролигандов характерна внутри- (35), а не межмолекулярная (36) циклизация.^{28,29,107}

Для оценки взаимодействий в системах ион переходного металла — привитый макролиганд обычно используют модифицированное уравнение Лэнгмюра:

$$\frac{c}{c_b} = \frac{1}{kf_{\text{max}}} + \frac{1}{f_{\text{max}}}, \quad (18)$$

в котором c и c_b — концентрации растворенного и связанного металла, k — константа устойчивости, f_{max} — константа, характеризующая предельное связывание (предельную адсорбцию) металла функциональными группами полимера. Это уравнение справедливо только при небольших степенях превращения, когда концентрацией непрореагировавших и неактивных центров можно пренебречь.

Таблица 16. Параметры уравнения (18) для процесса хелатирования ионов меди(II) полимерами с привитыми группами иминодиуксусной кислоты

Степень прививки	$K \cdot 10^{-4}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	f_{max} , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$
24.0	1.8	0.24
31.8	2.2	0.26
40.5	3.1	0.29

В частности, уравнением Лэнгмюра описывается адсорбция ионов меди(II) полимерными лигандами с привитыми группами иминодиуксусной кислоты (рис. 23).¹⁰⁸ Параметры уравнения Лэнгмюра, вычисленные из представленных на рис. 23 зависимостей, приведены в табл. 16. Константа f_{max} увеличивается с повышением степени прививки до ~ 0.3 . Эта величина предполагает, что число центров, способных связывать ионы Cu^{2+} , возрастает до 30% в зависимости от количества бис(карбоксиметил)аминогрупп. Величина K также увеличивается с повышением степени прививки. Эти результаты показывают, что способность лигандных групп привитых цепей хелатировать ионы Cu^{2+} возрастает с ростом степени прививки. Образовавшиеся комплексы становятся более стабильными, по-видимому, благодаря тому, что как только ион Cu^{2+} координируется к одному лиганду, другие лигандные группы координируются к нему более легко. В то же время адсорбция Cu^{2+} полимером, содержащим такое же количество бис(карбоксиметил)аминогрупп, непосредственно связанных с основной цепью, описывается уравнением Лэнгмюра с параметрами $K = 3.5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $f_{\text{max}} = 0.075 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ при тех же условиях.¹⁰⁹ Таким образом, хелатирующая способность полимеров улучшается при введении привитой цепи в качестве мостика.

V. Заключение

Анализ трех уровней структурной организации ММХ показывает, что закономерности их образования существенно отличаются от закономерностей образования НМХ. Для последних второй и третий уровни, как правило, не рассматриваются. Поэтому и методы оценки термодинамических параметров ММХ и НМХ должны различаться. На наиболее изученном локальном уровне важная информация о механизме образования может быть получена именно путем сопоставления термодинамических параметров.

Рассмотрение второго уровня приводит к выводу о том, что при расчете термодинамических параметров, как и кинетики химических реакций с участием макромолекулярных реагентов, нужно учитывать основные полимерные эффекты. Только такой подход позволяет дать количественную оценку различий процессов образования НМХ и образования комплексов в системах макроцепь — МХ_n. В идеальных случаях можно оценить вклад каждого эффекта (или хотя бы выявить преобладающий) в термодинамику процесса, что поможет понять особенности образования и строения ММХ.

Третий, надмолекулярный уровень является наименее изученным. С одной стороны, это связано с зависимостью его параметров от степени превращения в процессе хелатообразования, а с другой — с возможностью реализации так называемых «стационарных состояний», характерных для длинноцепных молекул. Свойства получаемых ММХ значительно отличаются от равновесных. К сожалению, в настоящее время остаются не изученными не только свойства системы в заданном «стационарном состоянии», но и сами условия возникновения такого состояния.

В общем случае наблюдаемая константа равновесия в первом приближении может быть представлена как произведение констант равновесия для различных уровней. К сожалению, кинетических работ в области исследования ММХ еще недостаточно для более конкретных обобщений.

Здесь же отметим, что важность рассмотренных проблем определяется, во-первых, необходимостью целенаправленного подхода к синтезу ММХ, обладающих конкретными однородными структурами.¹¹⁰ Во-вторых, возможность сознательно формировать ММХ, предназначенные для различных областей практического использования (в первую очередь, в качестве металлополимерных композиционных материалов и металлокомплексных иммобилизованных катализаторов). Из сравнительно новых направлений выделим применение ММХ в «бессеребряных» фотографических процессах¹¹¹ в качестве сенсibilизаторов фотодинамической терапии рака¹¹² и высокотемпературных сверхпроводящих материалов (керамика из полимеров с УВС-хелатами).¹¹³

Структурная организация, рассмотренная в настоящем обзоре в основном на примерах полимеризационных ММХ, характерна и для ММХ координационного и конденсационного типов,^{113–116} для жидкокристаллических полимерных хелатов,^{117–121} а также для ММХ, получаемых методами полимеризации и сополимеризации соответствующих металлосодержащих мономеров.¹²² Образование комплексов металлосодержащего мономера хелатного типа с темплатом во время радикальной (со)полимеризации позволяет регулировать положение иона металла в полимерной матрице, а высокая степень сшивания способствует стабилизации функционального окружения.¹²³ Такая темплатная полимеризационная стратегия перспективна с точки зрения конструирования высокоспецифических катализаторов, сорбентов и синтетических рецепторов для распознавания сложных биомолекул. Другими словами, ММХ — организованные многомолекулярные ансамбли (особенно в тонких металлополимерных пленках Лэнгмюра–Блоджетт)¹²⁴ являются потенциальными объектами бурно развивающейся супрамолекулярной химии¹²⁵ — конструкционной химии межмолекулярных связей.

Литература

- А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Макромолекулярные металлохелаты*. Химия, Москва, 1991
- А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Координац. химия*, **14**, 147 (1988)
- А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Adv. Polym. Sci.*, **97**, 61 (1990)
- А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Plat. Met. Rev.*, **34**, 185 (1990)
- М.Канеко, А.Ямада. *Adv. Polym. Sci.*, **55**, 2 (1984)
- Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Хелатообразующие сорбенты*. Наука, Москва, 1984
- S.K.Sahni, J.Reedijk. *Coord. Chem. Rev.*, **59**, 1 (1984)
- М.Канеко, Е.Тsuchida. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 397 (1981)
- D.Wohrle. *Adv. Polym. Sci.*, **50**, 45 (1983)
- В.Н.Афанасьев, А.В.Агафонова. *Координац. химия*, **16**, 1593 (1990)
- Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, О.В.Ноа. *Макромолекулярные реакции*. Химия, Москва, 1977
- И.Е.Уфлянд, Э.Ф.Вайнштейн, А.Д.Помогайло. *Журн. общ. химии*, **61**, 1790 (1991)
- R.Barbucci, M.J.M.Campbell, M.Casolaro, M.Nocentini, G.Reginato, P.Ferruti. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2325 (1986)
- C.-S.Chung. *Inorg. Chem.*, **18**, 1321 (1979); *J. Chem. Educ.*, **61**, 1062 (1984)
- E.Kalalova, O.Populova, S.Stokrova, P.Stopka. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48**, 2021 (1983)
- A.Takenchi, S.Yamada. *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 225 (1974)
- А.И.Кокорин, В.Н.Колот, Г.В.Кудрявцев, Л.И.Рудая, И.Я.Квитко. *Высокомолекулярные соединения*, **22Б**, 338 (1980)
- А.А.Большов, А.Д.Помогайло, И.Д.Леонов. В кн. *Комплексная переработка мангышлакской нефти*. Т.4. Наука, Алма-Ата, 1972. С.110
- P.Ferruti, R.Barbucci. *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 55 (1984)
- P. Ferruti, E.Ranucci, E.Tempesti. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1923 (1990)
- M.Casolaro, M.Nocentini, G.Reginato. *Polym. Commun.*, **27**, 14 (1986)
- A.Gergely, I.Nagypal. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1104 (1977)
- Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1965
- S.Bhaduri, H.Khwaja, V.Khanwalkar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 445 (1982)
- И.Е.Уфлянд, И.В.Кокорева, А.Г.Стариков, В.Н.Шейнкер, А.Д.Помогайло. *React. Polym.*, **11**, 221 (1989)
- Э.Ливер. В кн. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Т.1. Мир, Москва, 1987. С.199
- И.Е.Уфлянд, Ю.И.Рябухин, Б.Д.Высоцкий, В.Н.Аскалепов, В.П.Курбатов. *Координац. химия*, **8**, 922 (1982)
- И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло, М.О.Горбунова, А.Г.Стариков, В.Н.Шейнкер. *Кинетика и катализ*, **28**, 613 (1987)
- И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 373 (1992)
- А.И.Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, Москва, 1971
- A.Winston, G.R.McLaughlin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2155 (1976)
- P.Desaraju, A.Winston. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 73 (1985)
- К.И.Замараев, Ю.Н.Молин, К.М.Салихов. *Спиновый обмен*. Наука, Новосибирск, 1977
- Н.М.Кабанов, А.И.Кокорин, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения*, **21А**, 209 (1979)
- R.Paton, E.G.Watton, L.R.Williams. *Aust. J. Chem.*, **27**, 1185 (1974)
- M.Palumbo, A.Cosani, M.Terbojevich, G.Bacchion. *Biopolymers*, **15**, 2241 (1976)
- A.Warshawsky, A.Deshe, G.Rossey, A.Patchornik. *React. Polym.*, **2**, 301 (1984)
- R.S.Drago, E.D.Nyberg, A.G.El A'mma. *Inorg. Chem.*, **20**, 2461 (1981)
- R.Barbucci, M.Casolaro, P.Ferruti. *Macromolecules*, **14**, 1203 (1981)
- R.Barbucci, M.Casolaro, P.Ferruti, V.Barone. *Polymer*, **23**, 148 (1982)
- Э.Ф.Вайнштейн. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1981
- E.Tsuchida, K.Honda, E.Hasegawa. *Biochem. Biophys. Acta*, **393**, 483 (1975)
- Chong-Su Cho, Chung-Woo Kang, Jong-Woo Lim. *Polym. Bull.*, **18**, 447 (1987)
- M.Koide, E.Tsuchida, Y.Kurimura. *Makromol. Chem.*, **182**, 359 (1981)
- Metal Ions in Biological Systems. V.6. Biological action of metal ions.* (Ed. H.Siegel). Marcell Dekker, New York, 1976
- Metal Ions in Biological Systems. V.8. Nucleotides and Derivatives: Their Ligating Ambivalency.* (Ed. H.Siegel). Marcell Dekker, New York, 1982
- E.Mochizuki, Y.Inaki, K.Takemoto. *J. Macromol. Sci.*, **24А**, 353 (1987)
- М.Хираока. *Краун-соединения. Свойства и применение*. Мир, Москва, 1986
- K.Enmaji. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1216 (1986)
- E.Tsuchida, K.Shigehara, Y.Kurimura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2207 (1974)
- Y.Kurimura, H.Wakayama, H.Nishikawa, E.Tsuchida. *Makromol. Chem.*, **180**, 339 (1979)
- E.Tsuchida, K.Shigehara, K.Miyamoto. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 911 (1976)
- M.Branca, M.E.Nartini, B.Pispisa. *Biopolymers*, **15**, 2219 (1976)
- E.-I.Terada, H.Nichikawa, J.Cho, E.Tsuchida. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 807 (1979)
- H.Nishikawa, E.-I.Terada, E.Tsuchida, Y.Kurimura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2453 (1978)

56. Э.Ф.Вайнштейн, Ал.Ал.Берлин, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения*, **17Б**, 835 (1975)
57. H.Nishide, M.Kato, E.Tsuchida. *Eur. Polym. J.*, **17**, 579 (1981)
58. E.Tsuchida, Y.Karino, H.Nishide, Y.Kurimura. *Makromol. Chem.*, **175**, 161 (1974)
59. E.F.Vainstein, G.E.Zaikov. In *Polymer Yearbook. V.10*. (Ed. R.A.Pethric). Harwood Acad. Publ., London, 1993. P.231
60. S.C.Shah, S.Kopolow, J.Smid. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2023 (1976); *Polymer*, **21**, 189 (1980)
61. M.T.Teyssie, P.Teyssie. *J. Polym. Sci.*, **50**, 253 (1961)
62. K.Hanabusa, J.Higashi, T.Koyama. *Makromol. Chem.*, **190**, 1 (1989)
63. V.P.Paramaswaran, S.Vancheesam. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 185 (1991)
64. H.Naoki, H.Toshifumi, H.Kunio. *Polym. J.*, **11**, 139 (1979)
65. А.Д.Помогайло. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. Наука, Москва, 1988
66. А.И.Кокорин, В.В.Беренцвейг, В.Д.Копылова, Е.Л.Фрумкина. *Кинетика и катализ*, **24**, 181 (1983)
67. В.В.Шамшинова, А.И.Кокорин, Е.М.Колосова, А.А.Ярославов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2701 (1986)
68. Y.Ueba, E.Banks, Y.Okamoto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2007 (1980)
69. M.Furue, K.Sumii, S.I.Noizakura. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 291 (1982)
70. Э.Ф.Вайнштейн, В.А.Селезнев. *Кинетика и катализ*, **24**, 1085 (1983)
71. R.N.Lowry, R.C.Fay. *Inorg. Chem.*, **6**, 1512 (1967)
72. T.Noizawa, Y.Nose, M.Hatano, S.Kambara. *Makromol. Chem.*, **112**, 73 (1968)
73. G.R.Newkome, A.Yoneda. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 575 (1983)
74. K.Zhang, G.S.Kumar, D.C.Neckers. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1213 (1985)
75. Э.Ф.Вайнштейн. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **36**, 35 (1993)
76. O.F.Shlensky, E.F.Veinstein. *J. Therm. Anal.*, **34**, 645 (1989)
77. C.U.Pittman, Jr., A.Hirao. *J. Org. Chem.*, **43**, 640 (1978)
78. I.E.Uflyand, A.S.Kuzharov, M.O.Gorbunova, V.N.Sheinker, A.D.Pomogailo. *React. Polym.*, **13**, 145 (1990)
79. J.H.Schutten, P.Piet, A.L.German. *Makromol. Chem.*, **180**, 2341 (1979)
80. Л.В.Мирошник, А.М.Дубына, В.Н.Толмачев. *Координационная химия*, **6**, 870 (1980)
81. Л.В.Мирошник, А.В.Александров, В.Н.Толмачев. *Укр. хим. журн.*, **53**, 1148 (1987); *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30**, 81 (1987)
82. J.W.Rosthauser, A.Winston. *Macromolecules*, **14**, 538 (1981)
83. W.W.Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974)
84. J.A.Menjivar. *Structure and Properties of Ionomers*. (Eds M.Pineri, A.Eisenberg). Reidel, Dordrecht, 1987
85. T.Tanaka, G.Swislow, I.Ohmine. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 23; 1556 (1979)
86. Т.Б.Варшавская, Э.Ф.Вайнштейн. В кн. *Термодинамика органических соединений*. Изд-во ГГУ, Горький, 1986. С.81; 1989. С.66
87. F.Svec, J.Kalal, E.Kalalova, M.Marek. *Angew. Makromol. Chem.*, **87**, 95 (1980)
88. В.М.Кулбертсон. *Tokyo Seminar on Makromolecule-metal Complexes*. Preprints, 1987. P.95
89. B.S.Patel, S.R.Patel. *Makromol. Chem.*, **180**, 887 (1979)
90. Б.А.Уткелов, Е.Е.Ергожин, С.Р.Рафиков. *Докл. АН СССР*, **303**, 1413 (1988)
91. Е.Е.Ергожин, Е.Н.Нурахметов, С.Р.Рафиков, Б.А.Уткелов. *Докл. АН СССР*, **305**, 1382 (1989)
92. Т.М.Сейлханов, Е.Е.Ергожин, Б.А.Уткелов. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 504 (1986)
93. Е.Е.Ергожин, Т.М.Сейлханов, Б.А.Уткелов. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 571 (1985)
94. R.H.Fish, A.D.Thormodsen, R.B.Jr.Belser, G.Friedman, J.G.Reynolds. *React. Polym.*, **6**, 255 (1987)
95. Г.Моравец. *Макромолекулы в растворе*. Мир, Москва, 1967
96. A.Warshawsky, R.Kalir. *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1125 (1979)
97. M.Hatano, T.Noizawa, T.Yamamoto, S.Kambara. *Makromol. Chem.*, **115**, 1 (1968)
98. A.Z.El-Sonbati, A.A.El-Bindery, M.A.Diab. *Polymer*, **35**, 647 (1994)
99. X.Wang, W.Gu, L.Lu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 993 (1992)
100. B.Mathew, P.Rajasekharan. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **104**, 43 (1992)
101. S.I.Huang, I.F.Wang. *ACS Polym. Prepr.*, **24**, 320 (1983)
102. A.Warshawsky, R.Kalir. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 32 (1978)
103. B.Elman, C.Moberg. *J. Organomet. Chem.*, **294**, 117 (1985)
104. G.R.Newkome, A.Yoneda. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 77 (1985)
105. Н.М.Бравая, А.Д.Помогайло, Э.Ф.Вайнштейн. *Кинетика и катализ*, **25**, 1140 (1984)
106. Ю.П.Тюленин, В.А.Селезнев, Э.Ф.Вайнштейн. *Тез. докл. V междунар. симп. по гетерогенному катализу. Ч.1*. Варна, 1983. С.105
107. L.R.Melby. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4044 (1975)
108. T.Takeshi, S.Maeda, R.Awata, M.Imayoshi. *Yakugaku*, **30**, 447 (1981)
109. K.Arai, Y.Ogiwara. *J. Polym. Sci., Polim. Chem. Ed.*, **24**, 2027 (1986)
110. E.Casassas, R.Tauler, I.Marques. *Macromolecules*, **27**, 1729 (1994)
111. О.В.Михайлов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1904 (1991)
112. Д.Верле, А.Вандт, А.Вайтемейер, Й.Штарн, В.Шпишер, Г.Шнайдер, С.Мюллер, У.Михельсон, Х.Клиш, А.Хойерман, А.Ардеширпур. *Изв. АН. Сер. хим.* 2071 (1994)
113. S.Maeda, Y.Tsurusaki, Y.Tochiyoma, K.Naka, A.Ohki, T.Ohgushi, T.Takeshita. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1729 (1994)
114. H.Chen, J.A.Croin, R.D.Archer. *Macromolecules*, **27**, 2174 (1994)
115. K.Yamashita, T.Osaki, K.Sasaki, H.Yokota, N.Oshima, M.Nango, K.Tsuda. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1711 (1994)
116. A.V.Kurnoskin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1557 (1992); **46**, 1509 (1992); **48**, 639 (1993)
117. A.N.Al-Dujaili, R.I.A.Shalash, T.S.Yasagh. *Eur. Polym. J.*, **26**, 947 (1990)
118. M.Marcos, L.Oriol, J.L.Serrado. *Macromolecules*, **23**, 5187 (1990)
119. M.O.Bautista, R.S.Duran, W.T.Ford. *Macromolecules*, **26**, 659 (1993)
120. Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косенчук, Л.А.Косенко, Ю.Н.Низельский, В.Ф.Росовицкий. *Высокомолекулярные соединения*, **34А**, 129 (1992)
121. L.Oriol, P.J.Alonso, J.T.Martinez, M.Pinol, J.L.Serrano. *Macromolecules*, **27**, 1869 (1994)
122. A.D.Pomogailo, V.S.Savost'yanov. *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers*. CRS Press, Boca Raton, 1994
123. P.K.Dhal, F.H.Arnold. *Macromolecules*, **25**, 7051 (1992)
124. J.Nagel, U.Oertel. *Polymer*, **36**, 381 (1995)
125. J.-M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988); **29**, 1304 (1990); *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **69**, 1 (1993)

SPATIAL ORGANISATION OF MACROMOLECULAR METAL CHELATES

A.D.Pomogailo, I.E.Uflyand, E.F.Vainshtein

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588

Rostov Pedagogical University

33, Ul. Engels, 344082 Rostov-on-Don, Russian Federation

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117947 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)265–5174

The spatial organisation of metal polymers, macromolecular metal chelates, is analyzed on three levels, local, molecular and supramolecular ones. The thermodynamic features of formation of chelates with polymer ligands are considered data on the dependence of the structure of chelate knots on various factors are present. Basic changes in the structure of macrochain during the formation of metal chelate centers are analyzed. The behaviour of macromolecular ligands and their low-molecular analogs are compared on the molecular level. Basic laws of formation of intra- and intermolecular complexes are listed, the causes of stability of such formations are considered.

Bibliography — 125 references.

Received 13th April 1995