

Макромолекулярные карбоксилаты металлов

Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., факс (496)522–3507*

Обобщены и систематизированы сведения по синтезу и физико-химическим исследованиям солей одно- и двухосновных непредельных карбоновых кислот, а также непредельных оксокарбоксилатов металлов. Проанализированы строение и свойства группы СОО в различных соединениях, а также особенности структуры карбоксилатных комплексов. Рассмотрены основные пути и кинетические закономерности полимеризационных превращений непредельных карбоксилатов металлов. Особое внимание уделено влиянию иона металла на реакционную способность мономера, а также на морфологию и структуру полимеров. Продемонстрирована возможность стереохимического контроля процесса радикальной полимеризации непредельных карбоксилатов металлов. Рассмотрены электронные, магнитные, оптические, абсорбционные и термические свойства металло(со)полимеров и основные области их применения.

Библиография — 407 ссылок.

Оглавление

I. Введение	270
II. Синтез и строение непредельных карбоксилатов металлов	271
III. Полимеризация и сополимеризация солей непредельных карбоновых кислот	282
IV. Молекулярная и структурная организация металло(со)полимеров	294
V. Свойства и области применения металло(со)полимеров	300
VI. Заключение	309

I. Введение

Карбоксилаты металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, такие соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных структур.^{1,2} Полиядерные карбоксилатные комплексы часто используются в качестве каталитических и биомиметических систем при исследовании биологических процессов.

Г.И.Джардималиева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлополимеров ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–7781, e-mail: dzhardim@icp.ac.ru
Область научных интересов: металлосодержащие мономеры и полимеры, физико-химия металлосодержащих наночастиц, металлополимерные нанокомпозиты.

А.Д.Помогайло. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (496)522–7781, e-mail: adpomog@icp.ac.ru
Область научных интересов: химия металломономеров, физико-химия наноразмерных частиц и кластеров, гибридные наноструктурные композиции, катализ с использованием металлополимерных систем.

Дата поступления 12 сентября 2007 г.

Среди большого числа карбоксилатных производных металлов особое место занимают соли ненасыщенных карбоновых кислот — акриловой, метакриловой, кротоновой, олеиновой, фумаровой, малеиновой, ацетилендикарбоновой, винилбензойной и др., которые представляют собой типичные металлосодержащие мономеры, поскольку в них присутствуют кратная связь, способная к раскрытию, и ион металла, химически связанный с органической частью молекулы.³

В последние годы интенсивно развиваются исследования процессов полимеризации таких мономеров, что обусловлено практической ценностью образующихся продуктов и их композиций. Свойства полимеров, каждое повторяющееся звено которых содержит эквивалент металла, сильно отличаются от свойств традиционных полимерных материалов. Наличие реакционноспособных функциональных групп и разнообразие координационного окружения металла обуславливают уникальные возможности для конструирования новых современных материалов на их основе. Весьма перспективными в этом плане являются металлические оксокластеры, содержащие непредельные карбоксилатные группы, которые могут служить наноструктурными элементами для получения органо-неорганических гибридных нанокомпозитов.⁴ Это высокоорганизованные системы со строго определенными размерами и формой, сохраняющимися в конечном продукте, благодаря чему можно достигать их гомогенного распределения в материале и получать монодисперсные наноструктуры. Полимерные пленки на их основе характеризуются улучшенными механическими,^{5,6} адгезионными,⁷ оптическими⁸ и электрическими⁹ свойст-

вами. Карбоксилаты металлов широко используются при создании магнитоактивных материалов, в том числе молекулярных магнетиков.^{10–13}

Основные сведения по получению, строению, свойствам и применению насыщенных карбоксилатов металлов достаточно полно изложены в монографии¹⁴ и обзорах^{15–18}. В то же время обзорные работы, посвященные солям ненасыщенных карбоновых кислот и их полимеризационным превращениям, в литературе отсутствуют. Некоторые аспекты синтеза и строения данных соединений отражены в монографиях^{3, 19} и диссертационном исследовании²⁰, а отдельные представители рассмотрены в недавних обзорах^{4, 21, 22}.

Настоящая работа охватывает широкий круг вопросов, касающихся методов синтеза, строения и свойств ненасыщенных карбоксилатов металлов, особенностей их полимеризационных превращений, а также свойств и характеристик образующихся металлополимеров. Это первое практически исчерпывающее обобщение исследований в этой области химии.

II. Синтез и строение непредельных карбоксилатов металлов

1. Способы получения солей непредельных карбоновых кислот

Интерес исследователей к непредельным карбоксилатам металлов обусловлен в первую очередь их применением в качестве мономеров для получения металлополимеров. В связи с этим уже на стадии синтеза солей непредельных карбоновых кислот можно заложить основу для химического конструирования полимеров с определенными свойствами.

а. Реакции непредельных карбоновых кислот в присутствии оснований

Для получения солей непредельных карбоновых кислот широко используется реакция нейтрализации. Суть метода заключается в растворении оксида, гидроксида или карбоната металла в водном или водно-спиртовом растворе соответствующей кислоты. Способ выделения целевого продукта зависит от его растворимости.^{23–29}

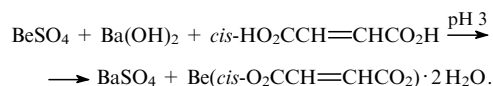
В случае солей щелочных и щелочноземельных металлов обычно используют стехиометрические количества исходных веществ или небольшой избыток кислоты.^{30–34} Ввиду высокой полимеризующей способности (мет)акрилатов щелочных металлов реакцию проводят в разбавленных растворах при пониженной температуре, иногда в присутствии специальных веществ, ингибирующих полимеризационные превращения.^{3, 35} Если образующиеся соли легко гидролизуются, используют избыток кислоты или удаляют воду из реакционной смеси.

Акрилаты и метакрилаты переходных металлов получают в спиртовых или углеводородных (бензольных, толуольных) суспензиях.^{36–40} Использование неводных сред снижает вероятность формирования основных солей и способствует образованию продуктов реакции с высокими выходами. В случае трехвалентных катионов металлов, например Fe^{3+} , Cr^{3+} и др., в зависимости от условий реакции и природы исходного реагента образуются соли нормального строения^{41–44} или трехядерные оксокарбоксилаты (см. раздел II.5).

Аналогично получают и дикарбоксилаты металлов. Так, при взаимодействии с оксидом цинка в водной среде малеиновая кислота выступает как одноосновная и образует сме-

шанный комплекс $\text{ZnH}(\text{cis-O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как в метаноле она ведет себя как двухосновная.³⁴ Методами потенциометрического титрования^{45–49} и спектрофотометрического анализа⁴⁷ изучено комплексообразование ионов металлов с дикарбоновыми кислотами. Установлено, что комплексы состава 1 : 1 формируются в системе ион меди(II)–малеиновая кислота при pH 4.9–5.2,⁴⁷ а в системе ион таллия(III)–фумаровая (или малеиновая) кислота при pH 2.0–3.5.⁴⁵ В системе ион металла–итаконная кислота при pH 3–4 сосуществуют средний и протонированный комплексы,⁴⁸ что подтверждено препаративным выделением средних итаконатов состава $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2.\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CO}_2)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 3–6$) и протонированных комплексов $\text{MH}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CO}_2)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) ($\text{M} = \text{PZЭ},^{50} \text{Cd},^{51} \text{Ba}^{52}$).

Модификацией этого метода является подход, основанный на формировании исходного гидроксида металла *in situ*.⁵³ Если один из получающихся продуктов является малорастворимым веществом, то реакция протекает полностью.^{54, 55} Так, взаимодействие в воде сульфата бериллия, малеиновой кислоты и гидроксида бария, взятых в молярном соотношении 1 : 2 : 1, приводит к немедленному осаждению сульфата бария.⁵⁵



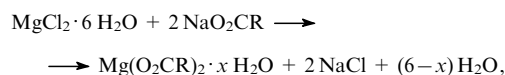
Это один из немногих примеров получения карбоксилата бериллия в кислой среде. Монокарбоновые лиганды вовлекаются в координационную сферу бериллия лишь в щелочных или нейтральных средах с образованием оксокарбоксилатов типа $(\text{RCO}_2)_6[\text{Be}_4\text{O}]$.⁵⁶

б. Реакции обмена лигандов

Известны реакции производных непредельных карбоновых кислот с солями металлов (чаще всего ацетатами), в которых образуются карбоксилаты.¹⁴ Преимущество этого метода заключается в доступности исходных реагентов. Если выделяющаяся кислота легколетучая (например, уксусная), то непредельные карбоновые кислоты вводят в реакцию в стехиометрических количествах. К недостаткам метода следует отнести загрязнение продуктов реакции следами уксусной кислоты, а в случае солей сильных кислот часто наблюдаются побочные реакции, в том числе и полимеризационные превращения.

В последние годы получили интенсивное развитие гидро-термальные синтезы, представляющие интерес для создания новых материалов с необычными структурами. Так, взаимодействием моногидрата ацетата меди(II) и фумаровой кислоты в условиях градиента температуры и давления удается получить фумарат меди(I), характеризующийся высокой плотностью ($\rho = 3.24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и стабильностью на воздухе.⁵⁷

Взаимодействием хлоридов или сульфатов металлов с натриевой солью соответствующей непредельной кислоты в воде получены жидкокристаллические мономерные комплексы $\text{Mg}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$, например:⁵⁸



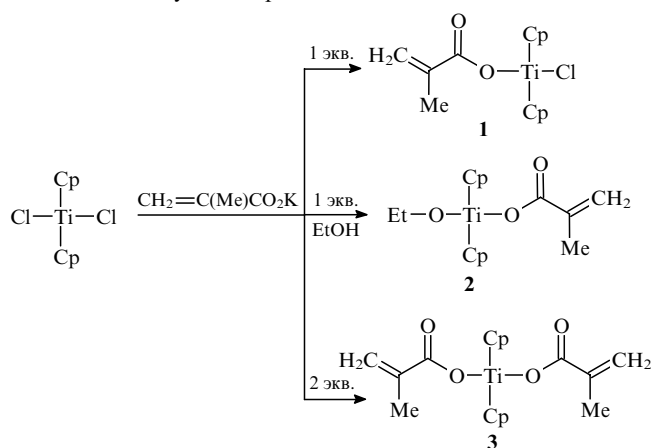
$\text{R} = (\text{CH}_2)_{11}\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$,^{3, 4}; $x = 0, 2$.

По аналогичной схеме в метаноле синтезированы акрилатный и метакрилатный комплексы Mn(II) .⁵⁹

В обменной реакции хлорида хрома(II) с натриевой солью акриловой кислоты в инертной атмосфере образуется биядерный комплекс акрилата хрома(II).⁶⁰ Однако это соединение оказалось весьма чувствительным к действию кислорода и на воздухе самовозгоралось.

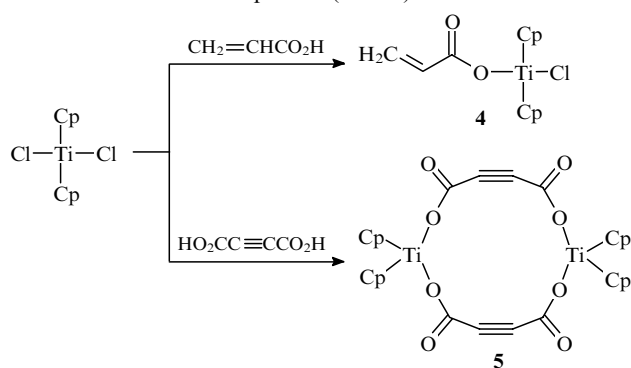
В качестве исходного металлосодержащего соединения для синтеза карбоксилатов непредельных кислот часто используют комплексы металлов. Например, реакция трис(ацетилацетоната) тербия с малеиновой кислотой⁶¹ во всем диапазоне концентраций реагентов является экзотермической. Изменение энтальпии может быть обусловлено целым рядом факторов, в том числе образованием более прочной связи малеината с ионом Tb^{3+} при замещении ацетилацетоната на малеинат-анион. Примеры такого стабилизирующего влияния фрагмента малеиновой кислоты нередки. В работе⁶² проведены кинетические исследования образования стабильного комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cis-O}_2\text{CCH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H})]^+$.

Моно- и дизамещенные ненасыщенные ацильные производные бис(циклопентадиенил)титана были впервые получены Несмеяновым и соавт.⁶³ действием калиевой соли метакриловой кислоты на бис(циклопентадиенил)титандихлорид. Показано, что структура образующихся продуктов 1–3 зависит от условий реакции.



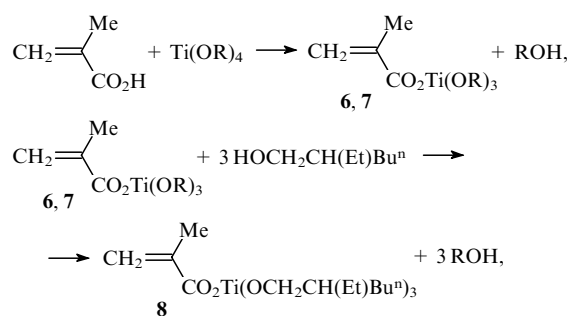
$\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

В аналогичную реакцию с бис(циклопентадиенил)титандихлоридом вступают акриловая и ацетилендикарбоновая кислоты. Этот метод может быть использован для получения и других карбоксилатных производных титана.^{64–67} Соединения 1–5 хорошо растворимы в обычных органических растворителях (бензоле, ацетоне, ДМФА, пиридине) и частично в метилметакрилате (ММА).



Основным недостатком данного метода является образование большого количества мелкодисперсных трудноотделяемых хлоридов. Для устранения этой проблемы синтез алкилортотитанатов проводят в межфазных условиях — одна из несмешивающихся фаз является растворителем для образующейся соли, другая — для алкилортотитаната.⁶⁸ Известны примеры использования в качестве растворителя жидкого аммиака, поскольку в нем растворяется хлорид аммония, но не растворяется алкилортотитанат. Такой прием обеспечивает хорошие выходы, но требует применения повышенного давления на всех стадиях процесса.

Для получения карбоксилатов металлов широко используют взаимодействие алкоксидов металлов с органическими кислотами и их ангидридами. Реакцией нуклеофильного замещения с участием алкоксида титана(IV) и метакриловой кислоты, взятых в стехиометрическом соотношении, получены соединения 6, 7.⁶⁹

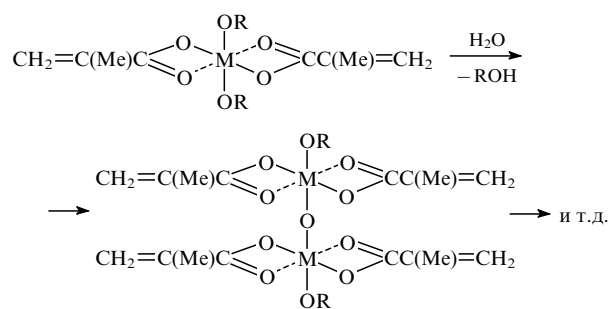
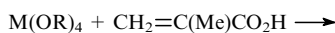


$\text{R} = \text{Bu}^t$ (6), $\text{tert-C}_5\text{H}_{11}$ (7).

Выделяющийся спирт удаляют из реакционной смеси непрерывной отгонкой в вакууме. В тех случаях, когда выделяющийся спирт имеет температуру кипения выше, чем исходная кислота, используют метакрилаты триалкоксититана (см. получение соединения 8). Следует отметить, что рассматриваемые синтезы осуществляли в отсутствие растворителя. Довольно высокие выходы (до 97%) целевых продуктов свидетельствуют о незначительной роли побочных процессов, например полимеризационных превращений, возможных в этих условиях.

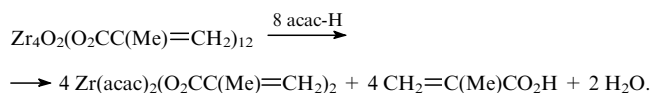
Предложен⁷⁰ способ синтеза безводного метакрилата европия(III) из триизопропоксида европия.

Перспективными для получения карбоксилатов металлов являются методы золь–гель-синтеза. Они основаны на реакциях гидролиза алкоксидов типа M(OR)_4 (M — четырехвалентный металл) в органической среде в присутствии метакриловой кислоты.



$\text{R} = \text{Alk}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

В результате конденсации интермедиатов формируется золь, а затем гель.⁷¹ Таким способом можно получить карбоксилатзамещенные оксометаллокластеры. Например, при взаимодействии алкоксида циркония(IV) или гафния(IV) с избытком метакриловой кислоты в пропиловом спирте образуется полиядерный оксокарбоксилат $M_4O_2(O_2C.C(Me)=CH_2)_{12}$ ($M = Zr, Hf$).^{72, 73} Отметим, что при попытке заместить хелатные метакрилатные группы на ацетилацетонатные циркониевый оксокластер превращается в моноядерный комплекс.⁷⁴



В общем случае последующее модифицирование образующейся оксокластерной молекулы представляет определенные трудности. Показано, что кластеры $Zr_6O_4(OH)_4.(O_2CC(R)=CH_2)_{12}$ и $[Zr_6O_4(OH)_4(O_2CC(R)=CH_2)_{12}]_2$ ($R = Me$,⁷² H ⁷³) не превращаются друг в друга,⁷⁶ хотя они близки по структуре.

Используя обменные реакции, можно частично или полностью замещать метакрилатные лиганды в $Zr_6O_4(OH)_4.(O_2CC(Me)=CH_2)_{12}$ на другие лиганды, например на фрагменты пропионовой или изомасляной кислоты.⁷⁷ Осуществлен и прямой синтез комплекса $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C.C(Me)=CH_2)_8(O_2CPr^i)_4(Bu^nOH)$ реакцией $Zr(OBu^n)_4$ со смесью метакриловой и изомасляной кислот.

Основные факторы, позволяющие эффективно регулировать состав и размер формирующихся оксокластерных молекул, — природа алкоксида металла и молярное соотношение органическая кислота : алкоксид. Например, при взаимодействии изопропоксида олова(IV) с метакриловой кислотой при эквимолярном соотношении реагентов формируется соединение $[Sn(OPr^i)_2(O_2CC(Me)=CH_2)_2]_2$ с гексакоординированными атомами олова, а при соотношениях от 1.4:1 до 2:1 — димер состава $[Sn(\mu_2-OPr^i)(OPr^i)(O_2CC(Me)=CH_2)_2]_2$ (см.⁷⁸). Однако даже при соотношении $CH_2=C(Me)CO_2H : Sn(OPr^i)_4 > 2:1$ не удалось получить полиядерных оксокомплексов, в результате образовывались неидентифицированные полимеры.

Установлено,⁷⁹ что максимальное молярное отношение кислота : алкоксид титана(IV), приводящее к формированию оксокластерного соединения $Ti_6O_4(OEt)_8(O_2CC(Me)=CH_2)_8$, равно 1.33. При более высоких величинах образуются полимерные или олигомерные структуры.⁸⁰

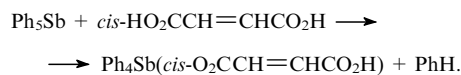
Безуспешными оказались попытки получить оксокарбоксилатные кластеры иттрия. В условиях реакции этерификации был выделен и кристаллографически охарактеризован лишь безводный метакрилат иттрия $Y(O_2CC(Me)=CH_2)_3$.⁸¹ Однако смешанные оксокомплексы различного состава и строения на основе иттрия(III) и титана(IV) с метакрилатными лигандами были синтезированы с количественными выходами.⁸²

Аналогичные подходы применимы и для синтеза других гетероядерных комплексов.^{83–85} Так, при соотношениях исходных алкоксидов титана и циркония 1:1 и 1:2 были получены комплексы $Ti_4Zr_4O_6(OBu^n)_4(O_2CC(Me)=CH_2)_{16}$ и $Ti_2Zr_4O_4(OBu^n)_2(O_2CC(Me)=CH_2)_{14}$ соответственно.⁸³

Синтезы гетерометаллических карбоксилатов, содержащих ионы переходного металла и РЗЭ, представлены также в работах^{86–89}.

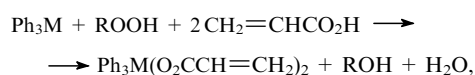
в. Реакции с участием металлоорганических соединений

В литературе описаны примеры использования металлоорганических соединений в качестве исходных реагентов для получения непредельных карбоксилатов металлов.^{90–93} Так, реакция пентафенилсурьмы с малеиновой кислотой при комнатной температуре сопровождается разрывом связи металл—углерод и приводит к моноацильному производному $Sb(V)$.⁹⁰



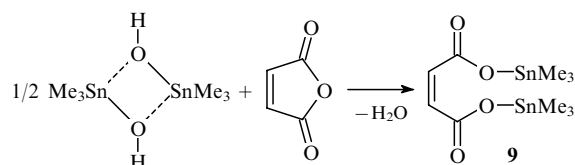
При изменении молярного соотношения реагентов получают дизамещенные карбоксилаты. Следует отметить, что образующиеся продукты чувствительны к влаге воздуха и легко гидролизуются.

Карбоксилаты сурьмы(V) (или висмута(V)) образуются в одну стадию окислительной реакцией трифенилсурьмы (или трифенилвисмута) с акриловой кислотой в присутствии *tert*-бутилгидропероксида или пероксида водорода.⁹⁴



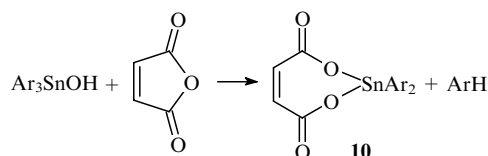
$M = Sb, Bi$; $R = H, Bu^t$.

Неожиданный продукт был получен при взаимодействии эквимолярных количеств триметилстаннанола с малеиновым ангидридом.⁹¹ Независимо от условий реакции вместо ожидаемого монопроизводного образуется бис(триметилстанниловый эфир) малеиновой кислоты **9**.



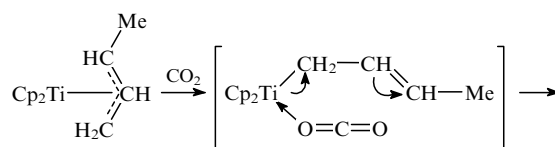
Такое направление процесса, вероятно, связано с димерной структурой исходного Me_3SnOH .

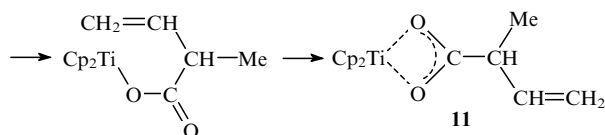
При введении в реакцию арильных производных гидроксида олова происходит отщепление одной арильной группы и образование циклического элементоорганического малеината **10**.



Этим способом были получены и свинецорганические малеинаты.

Благодаря специфической реакционной способности аллилтитаноценовых соединений по отношению к диоксиду углерода можно получить соответствующие карбоксилаты **11** по механизму внедрения CO_2 в связь $Ti-\eta^3-C_3H_4R$.^{95, 96}





Теоретическими^{97, 98} и экспериментальными^{99–101} исследованиями показано, что ключевой стадией каталитического взаимодействия диоксида углерода с этиленом также является формирование моно- и биядерных акрилатных комплексов.

г. Другие реакции

Биметаллический малеинат $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{cis-O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.06$) выделен из растворов малеинатов меди и цинка медленным испарением при 60°C.¹⁰² Аналогичным способом синтезированы линейные гетерометаллические трехядерные кротонаты $\text{Co}_2\text{M}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_6(\text{Quin})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}$; Quin — хинолин) (выходы > 80%).¹⁰³

Некоторые соли фумаровой кислоты получают каталитической изомеризацией малеинового ангидрида с последующим взаимодействием образовавшейся кислоты с соединением металла. Например, при синтезе фумарата железа(II) использовали малеиновый ангидрид в присутствии тиомочевины¹⁰⁴ или соляной кислоты.¹⁰⁵

Из приведенных выше примеров видно, что методы синтеза солей непредельных карбоновых кислот весьма разнообразны. В большинстве случаев они аналогичны способам и приемам, используемым для получения насыщенных карбоксилатов металлов, за исключением метода сплавления. Последний широко применяется в промышленности для получения безводных насыщенных карбоксилатов с хорошими выходами, однако для солей непредельных кислот он неприменим из-за возможного протекания полимеризации уже на стадии синтеза мономера. Подчеркнем, что синтез легко гидролизующихся карбоксилатов, например ацильных производных алкоксидов металлов, проводят в неводных средах. В табл. 1 приведены примеры непредельных карбоксилатов металлов с указанием методов и условий их получения.

Таблица 1. Способы получения солей металлов, содержащих фрагменты непредельных карбоновых кислот.

Карбоксилат металла ^a	Исходные реагенты		Условия реакции	Ссылки
	кислота	соединение металла		
Реакции непредельных карбоновых кислот в присутствии оснований				
(Мет)акрилаты металлов				
NaO ₂ CCH=CH ₂	Акриловая кислота	NaOH	pH 7.0 ± 0.1	30
LiO ₂ CC(Me)=CH ₂	Метакриловая кислота	Li ₂ CO ₃	MeOH, 15°C	31
NaO ₂ CC(Me)=CH ₂	То же	Na ₂ CO ₃	То же	31
Cu ₂ (O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₄ · 2 H ₂ O	»	(CuOH) ₂ CO ₃	MeOH, 24 ч	40
Cu ₂ (O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₄ · 2 Py	»	(CuOH) ₂ CO ₃	MeOH, PyH, 24 ч	40
Cu ₂ (O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₄ · 2 (4-VPy)	»	(CuOH) ₂ CO ₃	MeOH, 4-VPyH, 24 ч	40
M(O ₂ CCH=CH ₂) ₂ · n H ₂ O (M = Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II))	Акриловая кислота	Гидроксиды и (гидро)карбонаты металлов	MeOH, DMF, PhH или PhMe	36, 37
[M ₃ O(O ₂ CCH=CH ₂) ₆ · 3 H ₂ O]OH (M = Fe(III), Cr(III), V(III))	То же	Гидроксиды металлов	MeOH, EtOH	38
Fe(O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₃	Метакриловая кислота	FeCl ₃	NaHCO ₃ , H ₂ O, 40°C	54
Cu ₂ (O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₄ (H ₂ O) ₂	То же	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	MeOH	39
Дикарбоксилаты металлов				
Co(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂ H) ₂ · 5 H ₂ O	Малеиновая кислота	CoCO ₃	H ₂ O, pH 7	23
Ni(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂) · 2 H ₂ O	То же	NiCO ₃	То же	23
Cu(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂) · H ₂ O	»	(CuOH) ₂ CO ₃	»	24
ZnH(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)(OH) · H ₂ O	»	ZnO	H ₂ O, 60 – 70°C	34
Be(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂) · 2 H ₂ O	»	BeSO ₄ · 4 H ₂ O	Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O, H ₂ O, pH 3	55
(NH ₄) ₂ [Be(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)]	»	BeSO ₄ · 4 H ₂ O	25%-ный NH ₄ OH, Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O, pH 5.5	55
Ag(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂ H)	»	Ag ₂ CO ₃	H ₂ O, суспензия	27
Cu(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂ H) · H ₂ O	»	(CuOH) ₂ CO ₃	То же	26
LnH(O ₂ CC(=CH ₂)CH ₂ CO ₂) ₂ · n H ₂ O, (n = 1, 1.5, 2; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Er)	Итаконовая кислота	Карбонаты P3Э	Вода, конц. кислота	50
Другие соли				
LiO ₂ CCH=CHCH=CHMe	Сорбитовая кислота	LiOH	H ₂ O, pH 8	32
Ca(O ₂ CCH ₂ CH=CH ₂) ₂ · H ₂ O	Бут-3-еновая кислота	CaCO ₃	H ₂ O	33

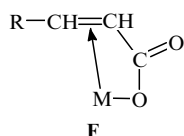
Таблица 1 (окончание).

Карбоксилат металла ^a	Исходные реагенты		Условия реакции	Ссылки
	кислота	соединение металла		
Реакции обмена лигандов				
Дикарбоксилаты металлов				
Cu ₂ (trans-O ₂ CCH=CHCO ₂)	Фумаровая кислота	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	H ₂ O, 150°C	57
Cu(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂) · H ₂ O	Малеиновая кислота	CuSO ₄ · 5 H ₂ O, Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	H ₂ O	102
Zn(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂) · H ₂ O	То же	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	H ₂ O, Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	23, 102
ZnH(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)(OH) · H ₂ O	»	ZnCl ₂	NH ₄ OH, H ₂ O	34
Cu(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂ H) · H ₂ O	Малеиновый ангидрид	CuCl	H ₂ O	26
Другие соли				
Zn[O ₂ CC ₆ H ₃ (O(CH ₂) ₁₁ O ₂ CCH=CH ₂) _{2-3,4}] ₂	См. ^b	ZnSO ₄ · 6 H ₂ O	NaOH, H ₂ O	58
Mg[O ₂ CC ₆ H ₃ (O(CH ₂) ₁₁ O ₂ CCH=CH ₂) _{2-3,4}] ₂	См. ^b	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	NaOH, H ₂ O, EtOH	58
Mg[O ₂ C(CH ₂) ₁₁ O ₂ CCH=CH ₂] ₂ · H ₂ O	CH ₂ =CHCO ₂ (CH ₂) ₁₁ CO ₂ H	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	NaOH, H ₂ O	58
Cp ₂ Ti(O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₂	KO ₂ CC(Me)=CH ₂	Cp ₂ TiCl ₂	CHCl ₃ , 60 – 70°C	63
Cp ₂ Ti(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)	Na ₂ (cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)	Cp ₂ TiCl ₂	H ₂ O	64
Cp ₂ Ti(trans-O ₂ CCH=CHCO ₂)TiCp ₂	Na ₂ (trans-O ₂ CCH=CHCO ₂)	Cp ₂ TiCl ₂	H ₂ O	65
[Cp ₂ Ti(μ-O ₂ CC≡CCO ₂) ₂] ₂	HO ₂ CC≡CCO ₂ H	Cp ₂ TiCl ₂	H ₂ O – CHCl ₃ , 20°C	66
Ti(OR) ₃ O ₂ CC(Me)=CH ₂ (R = Pr ⁱ , Bu ⁱ , tert-C ₅ H ₁₁ , CH ₂ CH(Et)Bu ⁿ)	Метакриловая кислота	Ti(OR) ₄	Без растворителя, 50 – 55°C	69
[CuLa(O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₃ (phen)(EtOH)] ₂	La(O ₂ CC(Me)=CH ₂) ₃ · 2 H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	H ₂ O, EtOH, pH 4.1	86
Co ₂ M(O ₂ CCH=CHMe) ₆ (Quin) ₂ (M = Mn, Mg)	M(O ₂ CCH=CHMe) ₂	Co(O ₂ C. .CH=CHMe) ₂	EtOH	103
Другие реакции				
Ph ₄ Sb(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂ H)	Малеиновая кислота	Ph ₅ Sb	PhH – диоксан, 20°C	90
Ph ₄ Sb(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)SbPh ₄	То же	Ph ₅ Sb	Диоксан, 60°C (см. ^c)	90
Me ₃ Sn(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)SnMe ₃	Малеиновый ангидрид	Me ₃ SnOH	PhH, 80°C	91
Ph ₂ Pb(cis-O ₂ CCH=CHCO ₂)	То же	Ph ₃ PbOH	То же	91

^a Принятые обозначения: Py — пиридин, 4-VPy — 4-винилпиридин, phen — фенантролин; ^b 3,4-бис(11-акрилоилоксиундеканокси)бензойная кислота; ^c соотношение реагентов (мол.) 1 : 2.

2. Спектральные характеристики и молекулярная структура солей непредельных карбоновых кислот

По отношению к ионам металлов анионы карбоновых кислот могут выступать в качестве моно-, би-, три- и тетраденатных лигандов с различной координацией. Например, для одноосновных карбоксилатов переходных металлов установлено наличие 19 способов связи металла с карбоксилатной группой (рис. 1).¹⁰⁶ Наиболее распространены 5 типов координации карбоксилатного фрагмента с металлом, при этом COO-группа может выступать как моноденатный (структура **A** на рис. 1), биденатно-мостиковый (**B**), биденатно-циклический (хелатный) (**C**), триденатный (**D**) или тетраденатный лиганд (**E**).^{15, 16, 106} В случае солей непредельных карбоновых кислот количество способов связи металла с карбоксильной группой еще больше за счет способности кратной связи принимать участие в координации с атомом металла с образованием π-связи (структура **F**).



Известны также металлокомплексы олигомерного и полимерного строения с различным числом (от одного до четырех) карбоксильных мостиков между каждой парой атомов металла.

Тип координации определяется большим числом факторов: природой металла, присутствием в молекуле конкурирующих кислотных или электронейтральных лигандов, наличием внешнесферных катионов и системы водородных связей. Например, методами ИК-спектроскопии¹⁰⁷ (см.[†]) и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)^{108, 109} для цинковой соли сополимера этилена с метакриловой кислотой показано, что ионы цинка в зависимости от внешних условий обладают гексагональной ($\nu_{as}(\text{COO})$ при 1624 и 1538 см⁻¹) или тетрагональной ($\nu_{as}(\text{COO})$ при 1585 см⁻¹) координацией.

Структурные превращения COO-групп наблюдали также в ходе фотополимеризации 10,12-пентакосадиновой кислоты (n-C₁₂H₂₅C≡C–C≡C(CH₂)₈CO₂H) на межфазной гра-

[†] В карбоксилат-анионе двойная связь делокализована и валентное колебание связи CO, чувствительное к геометрии и окружению COO-группы, расщепляется на высокочастотную (ν_{as}) и низкочастотную (ν_s) составляющие.

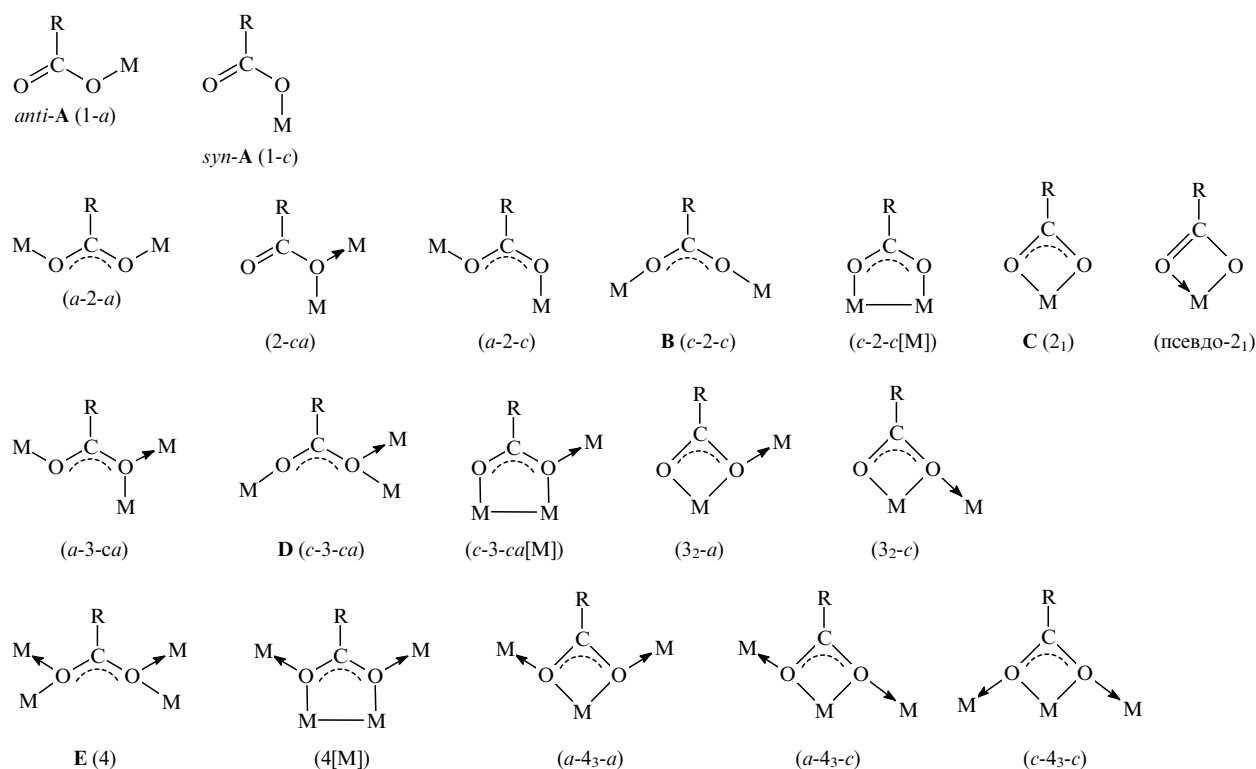
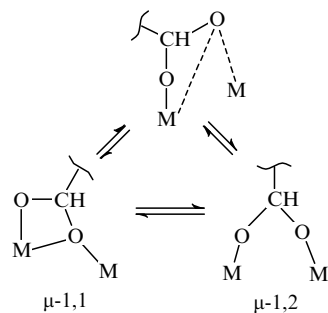


Рис. 1. Типы координации карбоксильного иона.

Цифра в скобках означает дентатность группы RCOO , нижний индекс — число атомов металла, если оно отличается от дентатности, [M] — наличие металалического цикла, буквы *a* и *c* — *анти*- и *син*-расположения атомов металла.

нице воздух–вода в присутствии двухвалентных ионов металлов — Ba^{2+} (при pH 7.7), Cd^{2+} (pH 6.8) и Pb^{2+} (pH 6.0).¹¹⁰ Карбоксилатная группа такой диацетиленовой кислоты в монослое на водных субфазах, содержащих ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} , при полимеризации меняет координацию с мостиковой на бидентатную, в то время как на водной субфазе, содержащей ионы Cd^{2+} , бидентатная структура сохраняется с уменьшением площади, занимаемой одной молекулой кислоты, от 0.8 до 0.18 nm^2 , т.е. полимеризация приводит к более плотной упаковке карбоксильных групп в монослоях. Экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что изменение типа координации (так называемый «карбоксилатный сдвиг») является низкоэнергетическим процессом и играет важную роль, например, в каталитических циклах металлоферментов.¹¹¹



Прямое наблюдение карбоксилатного сдвига от бидентатно-хелатного (μ -1,1) до бидентатного-мостикового (μ -1,2)

в цинк-карбоксилатных комплексах осуществлено¹¹² с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

3. (Мет)акрилаты металлов

а. Строение

Структуры А–Е (см. рис. 1) предполагают наличие равноценных и неравноценных атомов кислорода в карбоксильной группе, что наглядно проявляется в ИК-спектрах карбоксилатов металлов. Для монодентатных комплексов разность $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в ИК-спектрах заметно больше, чем для ионных соединений (164–171 cm^{-1}), в то время как для бидентатных карбоксилатных комплексов значения $\Delta\nu$ гораздо меньше.¹⁶ Например, биядерный комплекс метакрилата меди(II) $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в метаноле при замещении координированной воды более сильным донорным лигандом, таким как бензимидазол (BIm), превращается в моныадерный комплекс, и бидентатная координация метакрилат-иона становится монодентатной ($\Delta\nu = 203 \text{ cm}^{-1}$) (см.³⁹) (табл. 2). Как и следовало ожидать, связь CO для координированного атома кислорода длиннее, чем для некоординированного (см. табл. 2).

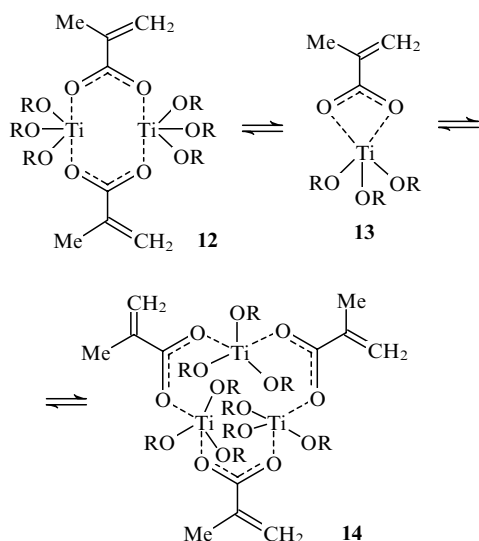
На структуру карбоксилатного фрагмента сильно влияют стерические факторы. Так, метакрилатные комплексы триалкоксититана(IV) — $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ — представляют собой равновесную смесь структур 12–14 с мостиковой и циклической бидентатными метакрилатными группами.⁶⁹ При $\text{R} = \text{Pr}^i$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{Bu}^n$ в

Таблица 2. Структурные параметры RCOO-группы.

Соединение	$\nu_{as}, \text{см}^{-1}$	$\nu_s, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Тип координации	Расстояние М–О, Å	Ссылки
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$	1572	1415	157	B		39
$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2(\text{BIm})_2$	1564	1361	203	A	1.9752(7) ^a	39
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4(\text{BIm})_2$	1583	1420	163	B	1.961, 1.994	39
$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	1556	1424	132	B		69
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	1561, 1516	1424	137, 92	B, C		69
$\text{Ti}(\text{OBu}^t)_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	1588, 1550, 1525	1425	163, 125, 100	B, C		69
$\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-tert})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	1586, 1554, 1517	1423	163, 131, 94	B, C		69
$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{Bu}^n)_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	1556, 1519	1423	133, 96	B, C		69
$[\text{CuLa}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_5(\text{phen})(\text{EtOH})]_2$	1550	1419	131		2.484, ^b 2.582 ^c	86
$\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1582, 1547			B, C	2.318(15)–2.356(13), ^b 2.597(13)–2.562(14) ^c	33
$\text{LiO}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	1572	1423	149			31
$\text{NaO}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	1558	1419	139			31

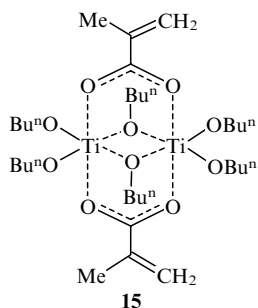
^a Найдены также расстояния C=O (1.2620(13) Å) и C–O (1.2452(13) Å); ^b расстояние до мостикового иона металла; ^c расстояние до иона металла в цепи.

равновесной смеси присутствуют структуры **12** и **13**, а при R = Bu^t, *tert*-C₅H₁₁ — структуры **12**–**14**.



R = Prⁱ, Bu^t, *tert*-C₅H₁₁, CH₂CH(Et)Buⁿ.

В то же время три(*n*-бутоксиг)титанметакрилат, содержащий менее объемные *n*-бутоксильные группы, образует димер **15**, в котором атомы титана соединены карбоксильными и буюксильными мостиками.



В четырехчленных циклах, образующихся при хелатной координации карбоксилатной группы, обычно наблюдаются

большие напряжения. В соединениях редкоземельных элементов такие напряжения не возникают и возможность бидентатно-циклической координации увеличивается. Вероятно, снятию напряжений способствуют повышение полярности связи металл–лиганд, а также высокие координационные числа атома РЗЭ. Например, в гетероядерных Cu_2La_2 - (см.^{86,89}) и CoSe -комплексах¹¹³ с метакрилатными лигандами атом лантанида наряду с мостиковыми RCOO-группами содержит также хелатные RCOO-группы. Переход от мостиковой к циклической координации группы RCOO приводит к удлинению связей MO (см. табл. 2).³³

Следует отметить, что даже в преимущественно ионных соединениях, например в метакрилатах лития и натрия,³¹ могут наблюдаться отклонения значения $\Delta\nu$ от значений для чисто ионных солей и усиление степени ковалентности связи металл–лиганд.[‡]

6. Магнитные свойства

Важную роль в изучении природы связи металл–металл и строения карбоксилатов металлов играют антиферромагнитные взаимодействия. Величина эффективных магнитных моментов для ряда (мет)акрилатов меди равна 1.4 мБ (мБ — магнетон Бора), что значительно ниже чисто спиновых значений и согласуется с димерной структурой соответствующих карбоксилатов (табл. 3). Температурная зависимость магнитной восприимчивости (μ_{eff}) в таких системах свидетельствует о сильном антиферромагнитном обменном взаимодействии неспаренных электронов ионов металла, которое может осуществляться как напрямую, так и через ОСО-мостики.

Как правило, карбоксилаты двухвалентных переходных металлов — Mn, Fe, Co, Ni — имеют состав $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}$ или $\text{M}_4(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}$ (L = H₂O, ROH, Py и др.) и представляют собой мономеры.¹⁵ Этот факт подтверждается отсутствием обмен-

[‡] Преимущественно ковалентный характер связи Ti–O установлен для малеинатного и фумаратного циклопентадиенильных производных Ti(III),⁶⁴ молярные электропроводности которых в метаноле составляют 18.3 и 6.0 см²·Ом^{–1}·моль^{–1} соответственно (для Cr_2TiCl_2 электропроводность равна 86.4 см²·Ом^{–1}·моль^{–1}).

Таблица 3. Магнитные свойства (мет)акрилатов металлов.

Соединение	μ_{eff} , μ_B		Антиферромагнитный обмен	Ссылки
	295 K	78 K		
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_4 \cdot 2 \text{ EtOH}$	1.40	0.22	Сильный обмен	37
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	1.35	—	—	40
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4 \cdot 2 \text{ Py}$	1.39	—	—	40
$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4 \cdot 2 (4\text{-VPy})$	1.45	—	—	40
$\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	1.45	1.22	Обмен	60
$[\text{CuLa}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_5(\text{phen})(\text{EtOH})]_2$	1.95	1.91	Обмена нет	86
$\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.10	4.53	То же	37
$\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.60	3.47	»	37
$\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	4.92	4.35	»	86

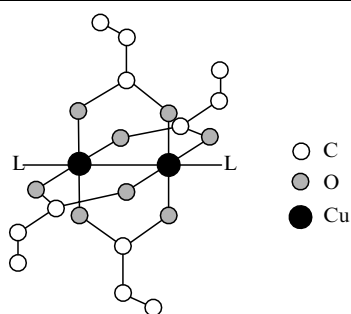
ных взаимодействий в (мет)акрилатных комплексах этих металлов. Согласно данным магнитных измерений, такие соединения — высокоспиновые октаэдрические комплексы, μ_{eff} которых мало изменяется в зависимости от температуры (см. табл. 3). Величины магнитной восприимчивости метакрилатных гетероядерных CuLa - (см.⁸⁶) и CuTb -комплексов⁸⁷ соответствуют наличию двух не взаимодействующих спинов ионов меди. Во всем исследованном интервале температур магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейса с небольшими константами Вейса ($\Theta = -0.82 \text{ K}$), т.е. обменное взаимодействие между атомами меди незначительно.

в. Кристаллографические исследования

На основании только спектральных данных нельзя точно установить природу связи и способ координации лигандов в карбоксилатах металлов. Однако кристаллохимические исследования неопределенных карбоксилатов пока немногочисленны.

Имеющиеся в литературе рентгеноструктурные данные, главным образом, относятся к комплексам меди и лантанидов. Исследованы комплексы (мет)акрилатов $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_4(\text{EtOH})_2](\text{EtOH})$, $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{MeOH})_2$,¹¹⁴ $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2(\text{BIm})_2$, $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4(\text{BIm})_2$,³⁹ $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2(\text{bipy})_2$ (bipy — 2,2'-бипиридин),¹¹⁵ $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$,¹¹⁶ $\text{Eu}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_3$,¹¹⁷ $[\text{La}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_3(\text{phen})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me}) \cdot \text{CO}_2\text{H})]_2$ ¹¹⁸ и гетероядерные соединения $[\text{CuLa}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_5(\text{phen})(\text{EtOH})]_2$,⁸⁶ $[\text{CuNd}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_5 \cdot (\text{phen})(\text{EtOH})]_2$,⁸⁹ $\text{NdZn}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_6(\text{phen})(\text{EtOH})$.⁸⁸

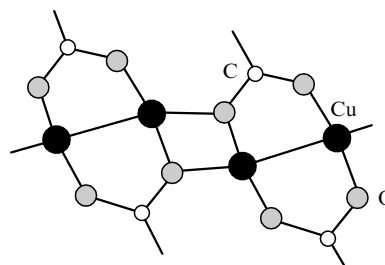
Характерной особенностью рассматриваемых соединений, так же как и их насыщенных аналогов, является образование биядерных комплексов-фонариков типа

Рис. 2. Фрагмент структуры акрилата меди(I).^{37, 114}

$\text{LM}(\text{RCOO})_4\text{ML}$. Например, в акрилате меди (рис. 2) атомы меди связаны в биядерные комплексы четырьмя $\mu_2\text{-O, O'}$ -акрилатными группами, а роль апикальных лигандов выполняют разнообразные донорные молекулы (этанол, метанол, бензимидазол, бипиридин, фенантролин).

По данным РСА, координация атомов меди в этих соединениях — квадратно-пирамидальная с характерным удлинением апикальной связи.^{39, 114} Длины связей $\text{C}-\text{O}$ варьируются незначительно, что указывает на делокализацию π -электронов карбонильных групп и бидентатно-мостиковый характер координации. По данным разных авторов, расстояния $\text{Cu}-\text{Cu}$ равны 2.609 и 2.617,³⁷ 2.662³⁹ или 2.609 Å.¹¹⁶ Изменение стерических условий упаковки комплексов и природы аксиальных лигандов приводят к выходу атома металла из экваториальной плоскости атомов кислорода, т.е. к увеличению расстояния $\text{Cu}-\text{Cu}$. Хотя относительно короткие расстояния (2.61–2.66 Å) допускают существование прямой связи металл–металл, не всегда очевидно, каким образом осуществляется обменное взаимодействие между атомами металла — непосредственно или через мостики. Поэтому утверждения авторов работы³⁹ о прямом сильном взаимодействии металл–металл в бензимидазольном комплексе $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4(\text{BIm})_2$ без привлечения физико-химических данных по магнитным и резонансным свойствам представляются недостаточно обоснованными. Длины двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в анализируемых комплексах находятся в обычных пределах (1.32–1.36 Å), следовательно, эти связи не участвуют в дополнительной координации с атомом металла.

Описанные выше димеры могут объединяться в олигомерные и полимерные структуры.



Обычно в этих комплексах роль аксиальных лигандов выполняют атомы кислорода соседних карбоксилатных фрагментов и таким образом возникают цепи. Подобную структуру имеет акрилат одновалентной меди ($\text{CuO}_2\text{C} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$).⁶⁰ Карбоксилатные группы находятся в *транс*-положении относительно друг друга, а соседние фрагменты

связываются в ленты дополнительными связями Cu—O, т.е. акрилат-ионы выступают в роли тридентатных лигандов.

Как известно, важным фактором, определяющим строение карбоксилатных комплексов, является конкуренция карбоксильных групп и внешнесферных лигандов за образование прочных связей с металлом. В некоторых случаях это может приводить к изменению структуры карбоксилатного лиганда. В частности, в присутствии донорного лиганда — имидазола (Im) — наряду с димером $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_4$. (Im)₂ образуется также и мономерный метакрилат меди $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2(\text{Im})_2$.¹¹⁹ Последний комплекс благодаря координации атома меди с двумя монодентатными метакрилатными группами и молекулами имидазола в экваториальной плоскости имеет плоско-квадратное строение. Каждая молекула связана с четырьмя соседними системой водородных связей, что способствует формированию двумерной супрамолекулярной структуры. В некоторых случаях замена одних лигандов на другие сопровождается восстановлением иона металла, как это наблюдали при получении смешанно-валентного комплекса $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_6$. (PPh₃)₄(MeOH)₂ из соответствующего биядерного метакрилатного кристаллогидрата Cu(II).¹²⁰

4. Дикарбоксилаты металлов

Наличие двух карбоксильных групп в молекулах дикарбоновых кислот расширяет их функциональные возможности в качестве лигандов и увеличивает структурное разнообразие образующихся карбоксилатов металлов. В зависимости от природы металла и условий проведения реакций чаще всего формируются монозамещенные кислые соли либо линейные или трехмерные координационные полимеры.

а. Мономерные соли

Наиболее детально изучены монозамещенные соли малеиновой кислоты с катионами Co,¹²¹ Fe,¹²² Ni,¹²³ Zn,¹²⁴ Mn¹²⁵ и Mg^{126,127} состава $\text{M}(\text{cis}-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6$). В таких centrosymmetричных комплексах с атомом металла связано два монодентатных остатка малеиновой кислоты, координация металла дополняется до октаэдрической двумя молекулами воды. Плоское строение малеинатного лиганда в таких комплексах стабилизировано за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Отметим, что в биядерном комплексе $[\text{Cu}_2(\text{trans}-\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}=\text{CHCO}_2)(\text{phen})_4](\text{trans}-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**16**)²⁵ имеются два различных по характеру остатка фумаровой кислоты: один является мостиковым и соединяет два атома меди, другой выполняет функцию противоиона. Группы COO^- координируются с атомом металла монодентатно ($\Delta\nu = 197\text{ см}^{-1}$).

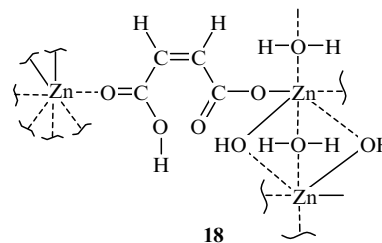
Ацильные производные металлоценов характеризуются разнообразием структурных типов, включающих моноядерные, биядерные и тетраядерные комплексы. При взаимодействии Cr_2TiCl_2 с ацетилендикарбоновой кислотой при комнатной температуре в двухфазной системе образуется биядерный карбоксилат $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu-\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2)_2]_2$ (**5**), а в присутствии катализатора межфазного переноса (Bu_4Br) и при более низких температурах — изоструктурное тетраядерное соединение $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu-\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2)_4] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**17**).⁶⁶ Формирование макроциклического комплекса **17**, очевидно, в присутствии молекул растворителя, соответствующих по размеру центральному полю пространству макроцикла, является более выгодным процессом.

Мономерное строение малеината и фумарата дициклопентадиенилтитана(III) подтверждено спектроскопическими и магнитными исследованиями.⁶⁴ По данным ИК-спектроскопии, значения $\Delta\nu$ невысоки (75 см^{-1} для малеината и 100 см^{-1} для фумарата), что соответствует симметрично связанным карбоксильным группам с хелатной координацией. Как и в случае мономерных комплексов (мет)акрилатов металлов, невысокие значения констант Вейса (-4 К) указывают на то, что обменные взаимодействия в рассматриваемых системах невелики. В то же время параметры антиферромагнитного обменного взаимодействия (константа обменного взаимодействия $J = -1.6\text{ см}^{-1}$ и g -фактор равен 1.98) в молекуле $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{trans}-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2)\text{TiCr}_2$ близки к найденным для насыщенного аналога, содержащего сукцинатный мостик.⁶⁵ Это свидетельствует о том, что кратная связь не влияет на внутримолекулярные обменные взаимодействия, которые осуществляются преимущественно за счет перекрывания σ -орбиталей.

б. Координационные полимеры

Как отмечалось выше, полидентатность дикарбоновых кислот, с одной стороны, и стремление центрального иона металла к координационному насыщению — с другой, являются важными факторами, способствующими формированию полимерных структур. Стабилизация таких систем осуществляется за счет образования дополнительных внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Так, полимерную структуру, состоящую из атомов металла, связанных через дикарбоксилатные мостики, имеет гидромалеинат цинка $\text{Zn}(\text{cis}-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**18**).³⁴



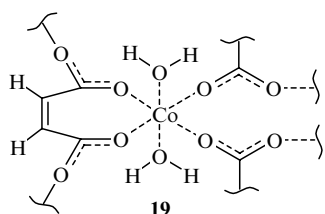
В металлополимере **18** каждый ион цинка связан двумя ковалентными связями с одной гидромалеинатной и одной гидроксильными группами и четырьмя координационными связями с гидромалеинатной и гидроксильной группами соседних молекул и двумя молекулами воды. Таким образом, гидромалеинатный лиганд связывает два атома цинка, в результате образуется спиралевидная макромолекулярная цепь, характерная для *cis*-конфигурации исходной кислоты. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям гидроксильных групп, связывающих атомы цинка соседних нитей, формируется вторичная структура полимера по типу кабеля, свитого из нескольких жил. Дегидратация соединения **18** в результате тепловой обработки приводит к порошкообразному анизотропному продукту $[\text{ZnH}(\text{cis}-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2) \cdot (\text{OH})]_n$.

Планарное строение и *cis*-расположение карбоксильных групп в молекуле малеиновой кислоты обуславливает ее склонность к формированию металлохелатов. Валентные связи с металлом могут образовывать обе карбоксильные группы малеиновой кислоты (дентатность > 4), поэтому в большинстве случаев формируются семичленные хелатные циклы.^{12, 121, 128, 129}

Таблица 4. Ферромагнитные свойства дикарбоксилатов металлов.^{12, 25}

Соединение	J , см ⁻¹	g	Θ , К	μ_{eff} , μ_B (T , К)
$\text{Cu}(\text{cis-O}_2\text{CCH=CHCO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	+ 4.3	2.0	+ 8	4.4 (5.9) 1.9 (66)
$\text{Cu}(\text{trans-O}_2\text{CCH=CHCO}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1.05	2.09	+ 3.2	—
$[\text{Cu}_2(\text{trans-O}_2\text{CCH=CHCO}_2)(\text{phen})_4](\text{trans-O}_2\text{CCH=CHCO}_2) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (16)	– 34 ($2J$, < 130 К) + 17 ($2J$, > 130 К)	2.20 2.03	— —	1.73 (75.4) 1.80 (145.4)

Такой тип хелатирования наблюдается в тригидрате малеината кобальта(II) (**19**);^{121, 130} координационный полиэдр иона Co^{2+} представляет собой искаженный октаэдр. Кислотный остаток, связанный с ионом металла посредством двух атомов кислорода карбоксильных групп, образует семичленный хелатный цикл.¹²¹



Координация атомов кислорода с атомами кобальта приводит к формированию трехмерной каркасной структуры. Малеиновая кислота в данном случае выступает как тетраденатный лиганд, в октаэдрический полиэдр входят еще две молекулы H_2O , расположенные в *цис*-ориентации друг к другу. Третья молекула воды является кристаллизационной. Полимерная структура характерна и для биметаллического CuZn -комплекса с малеинатным фрагментом.¹⁰²

Как и следовало ожидать, для *транс*-изомера — фумаровой кислоты — формирование хелатных структур затруднено вследствие пространственной удаленности функциональных групп друг от друга. Так, в пентагидрате фумарата кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{trans-O}_2\text{CCH=CHCO}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (**20**) два атома кислорода разных карбоксильных групп монодентатно связывают соседние атомы кобальта, выполняя роль мостика.^{121, 131} Четыре молекулы H_2O дополняют координационный полиэдр металла до октаэдра, пятая молекула воды кристаллизационная. Два кристаллографически независимых атома Co расположены в частных позициях на двойной оси, что приводит к образованию бесконечной цепи координационного полимера с *цис*-расположенными остатками фумаровой кислоты. Молекулы кристаллизационной воды образуют прочные водородные связи (2.69–2.73 Å) с полимерными цепями, связывая их в трехмерный каркас.

Характерной особенностью координационных полимеров итаконатов $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CC(=CH}_2\text{)CH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (см.⁵¹) и $\text{Ba}(\text{O}_2\text{CC(=CH}_2\text{)CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ ⁵² является наличие в их структуре коротких (< 4.2 Å) контактов между двойными связями соседних молекул, что определяет возможность полимеризации этих соединений при нагревании или облучении.

Другим важным свойством, обусловленным полимерным характером карбоксилатов металлов, прежде всего их слоистым двумерным или трехмерным строением, является ферромагнетизм отдельных комплексов рассматриваемого типа. В моногидрате малеината меди(II)¹² ион Cu^{2+} имеет

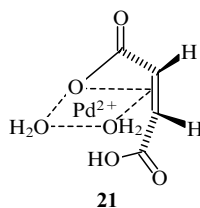
квадратно-пирамидальную координацию, а каждая малеинатная группа связывает три атома меди, формируя полимерные слои, объединенные между собой водородными связями. Такие особенности кристаллической структуры приводят к возникновению в системе взаимодействий дальнего порядка. Увеличение магнитного момента при низких температурах и положительное значение константы Вейса указывают на ферромагнитный характер этих взаимодействий (табл. 4). Показано,¹³² что молекула тетрагидрата кислого малеината меди(II) характеризуется более низкой величиной параметра J (+0.6 см⁻¹), т.е. сверхобменные взаимодействия между атомами металлов через молекулы воды не столь эффективны, как через малеинатные мостики. Слабые антиферромагнитные и ферромагнитные взаимодействия были обнаружены также в комплексе фумарата меди с фенантролином (**16**)²⁵ и в соединении $\{[\text{Dy}_2(\text{O}_2\text{CCH=CH.Me})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 (\text{MeCH=CHCO}_2\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.¹³³

в. π -Комплексы

Наличие эффективного π -дативного взаимодействия в молекулах ненасыщенных карбоксилатов металлов оказывает заметное влияние на геометрию карбоксильных групп. Например, в гидрате гидромалеината меди, $\text{Cu}(\text{cis-O}_2\text{CCH=CHCO}_2\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$,²⁶ атом металла образует π -связь с атомами углерода, связанными двойной связью (в результате длина связи $\text{C}=\text{C}$ увеличивается до 1.405(10) Å). В аналогичном комплексе малеиновой кислоты с серебром(I) двойная связь гидромалеинат-иона не принимает участия в координации с атомом металла, поэтому и длина кратной связи $\text{C}=\text{C}$ (1.336(8) Å), и геометрия карбоксильных групп близки к аналогичным параметрам для свободной малеиновой кислоты. В то же время в полимерном комплексе $[\text{Ag}_2(\text{cis-O}_2\text{CCH=CHCO}_2)]_n$ один из ионов серебра координируется двойной связью малеинат-аниона (расстояния $\text{Ag}-\text{C}$ равны 2.448(5) и 2.529(4) Å),¹³⁴ в результате чего он приобретает тетраэдрическую конфигурацию, в то время как другой атом Ag , не образующий π -связи, имеет псевдотригонально-пирамидальную конфигурацию. Следует отметить, что π -комплексы рассматриваемого типа довольно стабильны^{135, 136} в отличие от металлоорганических соединений, в которых олефиновый лиганд соединен с металлом только через η^2 -связь.^{137–139} По-видимому, благодаря наличию связи металл–кислород карбоксилатный анион прочно встраивается в кристаллическую решетку, тем самым предотвращая внедрение молекул O_2 или H_2O по связи металл–олефин, как это имеет место в случае фумарата меди(I).⁵⁷

Для малеиновой кислоты *цис*-расположение карбоксильных групп по отношению к связи $\text{M}-\text{O}$ практически возможно, но стерически невыгодно. При этом может возникать асимметрическая координация лиганда. Так, взаимодействие палладия(II) с малеиновой кислотой приводит к формирова-

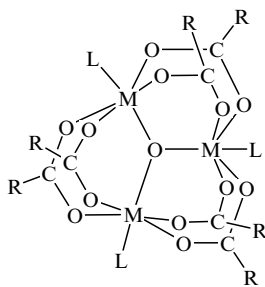
нию несимметричного олефин-карбоксилатного хелатного комплекса **21**.⁶²



В спектре ЯМР ¹H соединения **21** наблюдаются сигналы двух неэквивалентных протонов при 4.2 и 3.3 м.д., соответствующих координированной малеиновой кислоте; а в двумерном спектре ЯМР ¹³C с развязкой от протонов сигналы алкеновых атомов углерода проявляются в области более сильных полей ($\Delta\delta \approx 58$ и 107 м.д.), чем в случае свободной кислоты (131 м.д.). Наблюдаемый сдвиг ($\Delta\delta \approx 80$ м.д.) характерен для металл-алкеновых комплексов.¹⁴⁰ Следует отметить, что комплекс **21** является гораздо более прочным по сравнению с другими карбоксилатными комплексами Pd(II).¹⁴¹

5. Непредельные μ -оксокарбоксилаты металлов

Трехъядерные оксоцентрированные карбоксилаты насыщенных кислот и переходных металлов общей формулы $[M_3O(O_2CR)_3L_3]^{n+}$ ($R = H, Me, Ph$ и др.; $L = H_2O, Py$ и др.) широко используются как катализаторы реакций окисления многих органических субстратов,^{142,143} а также в качестве моделей активных центров металлопротеинов.^{144,145} В настоящее время интенсивно изучаются их структура, спектроскопические, магнитные и окислительно-восстановительные свойства.^{146–150} В соединениях, содержащих металлооксокарбоксилатные фрагменты, атом кислорода находится в плоскости окружающих его трех атомов металла, которые составляют практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла.



Полиядерные комплексы переходных металлов с непредельными карбоксилатными лигандами мало изучены, первые сведения о них появились сравнительно недавно.^{60,151–153} Эти соединения также представляют интерес, прежде всего для получения металлосодержащих полимеров с необычными структурой и свойствами.

Частоты валентных колебаний группы COO^- в рассматриваемых оксокомплексах указывают на мостиковый характер координации карбоксилатных лигандов. Однако в ИК-спектрах акрилатов железа(III)³⁸ и хрома(III)¹⁵³ присутствуют очень интенсивные полосы в области 1515–1520 и 1435–1440 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным анти-

симметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы, имеющей бидентатно-циклический тип координации.

В отсутствие рентгеноструктурных данных для подтверждения кластерного строения анализируемых соединений часто привлекают масс-спектрометрический анализ с экстракцией ионов из растворителя. Так, по данным работы³⁸, в масс-спектре акрилата железа(III) ионы с m/z 539, 468 и 397 соответствуют отрыву одного, двух и трех акрилатных фрагментов от молекулярного иона $[Fe_3O(O_2C.CH=CH_2)_6]^+$, а ион с m/z 341 — отрыву молекулы $Fe(O_2CCH=CH_2)_3$. В пользу кластерного строения свидетельствуют и данные метода EXAFS. В малеинате железа(III)¹⁵⁴ длина связи Fe—Fe составляет 3.29 Å, а расстояния до мостикового атома кислорода и до атомов кислорода лигандного окружения хорошо согласуются с расстояниями, определенными методом PCA для комплекса $[Fe_3(\mu_3-O)(\mu_2\text{-betaine})_6(H_2O)_3]ClO_4 \cdot 7 H_2O$.¹⁵⁵

Рентгеноструктурные данные по непредельным μ -оксокарбоксилатам металлов довольно ограничены и относятся в основном к полиядерным алкоксипроизводным циркония и титана. Например, комплекс $Zr_6(OH)_4O_4(O_2CC(Me)=CH_2)_{12}$ (**22**)⁷² состоит из октаэдрического ядра $Zr_6(OH)_4$, в котором треугольные грани октаэдра Zr_6 закрыты «шапками» из μ_3 -O- и μ_3 -OH-групп, а хелатные или мостиковые метакрилатные лиганды занимают оставшиеся координационные вакансии атома Zr. Таким образом, координационная сфера каждого атома Zr состоит из двух атомов μ_3 -O, двух групп μ_3 -OH и четырех атомов O метакриловой кислоты. Следует отметить, что структурные параметры данного комплекса, определенные из Zr-K-края EXAFS-спектров, хорошо согласуются с данными PCA.¹⁵⁶ В противоположность кластеру **22**, структура которого описывается как сферическая, атомы металлов в гетероядерных оксокарбоксилатах $Ti_2Zr_4O_4 \cdot (OBu^i)_2(O_2CC(Me)=CH_2)_{16}$ (см.⁸³) образуют продолговатые зигзагообразные цепи из додекаэдрических ($[ZrO_8]$) и октаэдрических ($[TiO_6]$) звеньев.

Структурно охарактеризованы различные оксокластеры титана: $Ti_6O_4(OEt)_8(O_2CC(R)=CH_2)_8$,^{157,158} $Ti_4O_2(OPr^n)_8 \cdot (O_2CC(R)=CH_2)_8$,¹⁵⁸ $Ti_4O_2(OPr^i)_6(O_2CC(R)=CH_2)_6$,^{158,157} и $Ti_9O_8(OPr^n)_4(O_2CC(R)=CH_2)_{16}$.¹⁵⁹ ($R = H, Me$). Кластер $Ti_9O_8(OPr^n)_4(O_2CC(Me)=CH_2)_{16}$ содержит наибольшее число карбоксилатных лигандов на атом Ti (1.78).⁸⁰ Благодаря этому молекула имеет достаточно открытую структуру, которая представляет собой цикл из шести октаэдров, связанных вершинами, и двух октаэдров, соединенных ребрами. В этом соединении лишь два оксомостика имеют μ_3 -координацию, а шесть остальных — μ_2 . Неравномерное чередование метакрилатных мостиков и алкоксильных групп приводит к формированию несимметричного макроцикла.

Из приведенных данных видно, что непредельные карбоксилаты металлов, как и их насыщенные аналоги, существуют в виде разнообразных структур — от моно- и биядерных до кластерных и полимерных комплексов. Связь карбоксильной группы с атомом металла также бывает различной — от чисто ионной до ковалентной. Наиболее распространенными типами координации карбоксилатного лиганда являются бидентатно-мостиковая и бидентатно-циклическая (хелатная), реже встречается монодентатная, причем нередки их сочетания в одной молекуле. Особенностью непредельного карбоксилатного лиганда является то, что он может участвовать в образовании π -комплексов с атомами металла. Такие комплексы характерны прежде

всего для карбоксилатов меди(I), серебра(I) и палладия(II). Практически все указанные типы координации подтверждены кристаллографическими данными. Примеры различных структур, образующихся из неопределенных карбоксилатов металлов, можно найти в работах 117, 129, 160–164.

III. Полимеризация и сополимеризация солей неопределенных карбоновых кислот

В большинстве случаев полимерные соли металлов получают методами радикальной полимеризации, включающей те же элементарные стадии, что и в случае традиционных мономеров. Стационарная скорость радикальной полимеризации (W_p) описывается известным уравнением:

$$W_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{0.5} [M][I]^{0.5}, \quad (1)$$

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

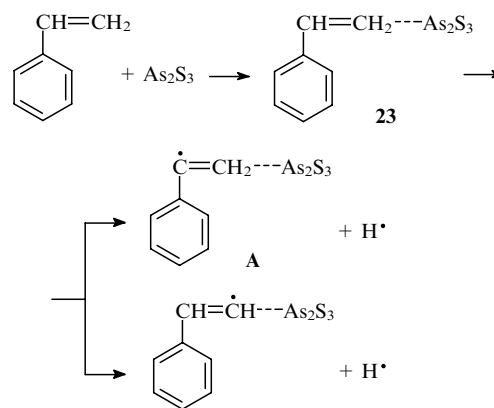
Отклонения от уравнения (1) обусловлены особенностями полимеризуемых мономеров.

Следует отметить, что определение молекулярных масс металлополимеров представляет определенные трудности. Из прямых методов пригодны гель-проникающая хроматография (ГПХ) и эбулиоскопия, и то лишь в некоторых случаях, а косвенные методы определения молекулярной массы требуют удаления металла из конечного продукта (например, обработкой или диализом в HCl, с помощью ионного обмена, вытеснением амальгамой цинка в водной среде или метанольным раствором HCl, под действием натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и др.). Молекулярные массы получаемых полимеров чаще всего невысоки. Так, полимеризация солей малеиновой кислоты (инициатор — *трет*-бутилгидропероксид) при 80°C в течение 4–10 ч приводит к образованию полимера со среднечисленной молекулярной массой (M_n) от 300 до 5000.¹⁶⁵

В полимеризационных процессах с участием металло-содержащих мономеров заметную роль играют реакции передачи цепи с участием инициатора. Например, при полимеризации акрилата трибутилолова было обнаружено,¹⁶⁶ что инициатор азобис(изобутиронитрил) (AIBN) является более энергичным передатчиком цепи, чем пероксид лаурила (относительные константы передачи цепи на инициатор равны 0.087 и 0.015 соответственно).

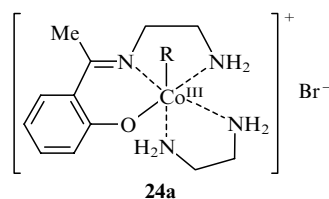
1. Типы иницирования

Радикальная полимеризация солей неопределенных карбоновых кислот протекает под действием любых инициаторов или иницирующего излучения. Однако наиболее часто применяют азобис(изобутиронитрил), пероксид бензоила (ПБ), персульфаты калия или аммония, H_2O_2 , *трет*-бутилгидропероксид, различные окислительно-восстановительные системы и др. В качестве инициатора радикальной полимеризации акрилатов металлов использован также комплекс стирол–сульфид мышьяка (**23**),¹⁶⁷ который в полярной среде распадается с образованием радикала $H^\bullet$ по донорно-акцепторному механизму. Предпочтительным направлением реакции, по-видимому, является формирование более стабильного третичного радикала **A**.



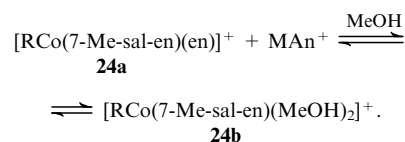
Кинетические параметры полимеризационного процесса, протекающего в присутствии комплекса **23** (см. ниже), соответствуют классическому уравнению радикальной полимеризации, о чем свидетельствует также степенной характер зависимости вязкости (η) образующегося полимера от концентрации инициатора — $\eta = f([I]^{0.5})$.

Эффективными инициаторами низкотемпературной радикальной полимеризации некоторых акрилатов металлов в присутствии кислотных реагентов оказались хелаты алкил-кобальта [RCo(7-Me-sal-en)(en)]Br (**24a**) (7-Me-sal-en — *N*-(7-метилсалицилиден)этилендиамин, en — этилендиамин), содержащие тридентатные основания Шиффа.¹⁶⁸



R = Me, Et, Prⁱ.

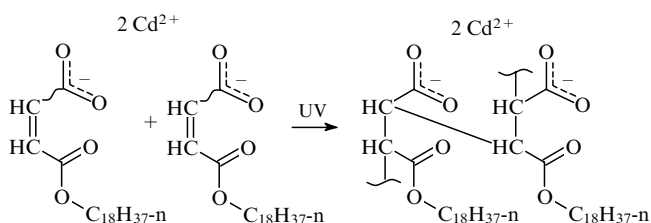
Как известно,¹⁶⁹ под действием кислот в мягких условиях комплексы **24a** генерируют алкильные свободные радикалы. Полимеризация диакрилатов магния, цинка, бария и свинца (MAn₂) под действием таких кобальторганических инициаторов протекает при 5–10°C даже в отсутствие добавок кислоты. По-видимому, роль кислотных реагентов в этих реакциях выполняют сами мономеры, для которых степень диссоциации (K_d) в метаноле довольно высока: при 20°C она составляет $3.22 \cdot 10^{-5}$, $3.15 \cdot 10^{-5}$ и $2.60 \cdot 10^{-5}$ для солей Zn, Pb и Ba соответственно.¹⁷⁰ Катионы MAn⁺ могут координироваться этилендиамином, при этом образуется активная форма инициатора — комплекс **24b**.



Скорость полимеризации диакрилатов зависит от природы металла и убывает в ряду Zn > Mg > Ba, который соответствует изменению кислотности катиона M^{2+} . Как и следовало ожидать, полученные полиакрилаты металлов имеют более высокие молекулярные массы и высокую синдиотактичность (см. ниже).

Для иницирования полимеризации карбоксилатов металлов в твердом состоянии^{32,33,54,171} и в условиях растекловывания матрицы¹⁷² широко используется γ -излучение. Благодаря небольшим значениям энергий активации образования свободных радикалов радиационное иницирование эффективно в широком интервале температур, но особенно при низких температурах. Например, величина общей энергии активации для эмульсионной полимеризации акрилата натрия в присутствии $K_2S_2O_8$ составляет $94.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как для ^{60}Co - γ -индуцированной полимеризации она равна $16.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁰).

Известны примеры фотоиницированной полимеризации. Отметим, что металлополимеры, полученные в результате УФ-облучения, имеют более регулярную молекулярную упаковку по сравнению с продуктами термического иницирования. Так, в пленках Ленгмюра–Блоджетт на основе кадмиевых солей октадецилфумаровой или малеиновой кислоты¹⁷³ формирующийся полимер имеет одну и ту же ориентацию алифатической части цепи независимо от конфигурации двойной связи в исходном мономере.



Фотоиндуцированной полимеризацией ($\lambda = 365 \text{ нм}$) жидкокристаллических металломономеров с терминальными акрилатными группами с хорошим выходом (до 80%) и количественным содержанием металла получены высокоориентированные анизотропные полимеры.⁵⁸

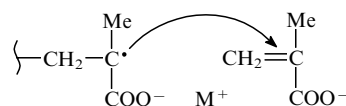
В последние годы активно развивается контролируемая радикальная полимеризация в присутствии каталитических количеств галогенидов переходных металлов по механизму ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization).^{174–176} Такие регулирующие добавки способны обратимо взаимодействовать с активными радикалами в реакционной системе с образованием лабильных аддуктов, что позволяет осуществлять радикальную полимеризацию в режиме «живых» цепей. В работе¹⁷⁷ описан первый пример ATRP-полимеризации металлосодержащего мономера — метакрилата натрия. Процесс протекает в водном растворе при 90°C в присутствии макроинициатора на основе поли(этиленоксида), катализатора — бромид меди(I) — и 2,2'-бипиридина, взятых в молярном соотношении 2 : 2 : 5. При $\text{pH} < 6$ реакция не идет, что может быть следствием протонирования бипиридина и нерастворимости катализатора в этих условиях. Полученный сополимер поли(этиленоксид-блок-метакрилат натрия) имел невысокие молекулярные массы и узкую полидисперсность (1.2–1.3). Недавно аналогичный метод был использован для полимеризации метакрилата натрия на поверхности различных субстратов, модифицированных инициатором ATRP-полимеризации.^{178,179} Такой прием позволяет получать полиэлектролитные слои регулируемого состава, толщины и плотности.

Данные по иницированию анионной или катионной полимеризации рассматриваемых мономеров в литературе практически отсутствуют. Нам известен лишь один пример анионной полимеризации метакрилата натрия под действием фенилмагниибромид при $-5 \div 2^\circ\text{C}$.¹⁸⁰

2. Кинетические и стереохимические эффекты полимеризационных процессов

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

Основные сведения по полимеризации солей щелочных и щелочноземельных металлов подробно изложены в монографии³. Для описания особенностей такого процесса используют гипотезу о кинетической роли ионных пар при радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров, сформулированной и развитой в монографии¹⁸¹. Согласно данной гипотезе, при $\text{pH} > 7$ скорость роста цепей определяется только скоростью реакции макрорадикалов с концевой ионной парой. Наблюдаемые кинетические эффекты объясняются с позиций изменения реакционной способности макрорадикалов: растущие ионизованные макрорадикалы представляют собой разделенные ионные пары или ионные ассоциаты. В рамках этих представлений при полимеризации металлосодержащих мономеров катион металла играет роль противоиона, природа которого (величина заряда, электростатический и кристаллографический радиусы, сольватационная способность) влияет на стабильность ионных пар и на скорость реакции роста цепи.



Одно из первых количественных исследований полимеризации акрилатов двухвалентных магния, стронция, бария и кальция было выполнено в 1955 г.¹⁸² Авторы изучили влияние концентраций мономера и иницирующей системы $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_3$, а также температуры на выход продукта полимеризации $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ (рис. 3, а–с).

Методом ингибирования с использованием стабильного радикала — *N,N*-дифенил-*N'*-пикрилгидрида — оценены¹⁸³ энергия активации ($134.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и константы скорости иницирования радикальной полимеризации метакрилата лития при разных температурах:

$T, \text{ K}$	333	338	343
$2k_d f \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	3.30 ± 0.02	6.19 ± 0.21	14.31 ± 0.60

где k_d — константа распада инициатора, f — коэффициент эффективности иницирования.

В работе¹⁸⁴ исследована полимеризация акрилатов щелочноземельных металлов (инициатор — персульфат аммония). Зависимости скорости этих реакций от начальной концентрации мономера представлены на рис. 4, а–с. Найдены максимальные скорости полимеризации (W_{max}) и измерены молекулярные массы образующихся полимеров:

Металл	Mg	Ca	Sr
$W_{\text{max}} \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	160	433	400
$M_n \cdot 10^{-3}$	92.5	848	990

Различия в скоростях полимеризации и величинах M_n полимеров авторы связывают с различной плотностью заряда на анионе макрорадикала, определяющей взаимодействия в системе растущий макрорадикал–мономерный анион.

Установлено,¹⁸⁵ что скорость полимеризации метакрилата натрия в концентрированных водных растворах в при-

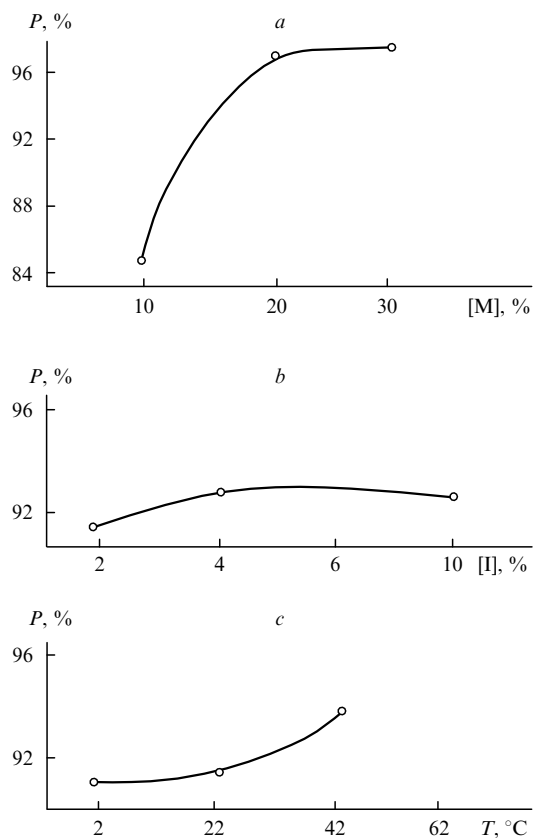


Рис. 3. Зависимости выхода полиакрилата кальция от концентраций мономера (a) и инициатора (b), а также от температуры полимеризации (c).¹⁸²

сутствии $K_2S_2O_8$ подчиняется кинетическому закону для реакций нулевого порядка, т.е. скорость не зависит от начальной концентрации мономера, а порядок по инициатору равен 0.51 ± 0.20 . Наличие металла в молекуле мономера не препятствует проведению эмульсионной (латексной) полимеризации (при проведении обычной эмульсионной полимеризации соли вызывают коагуляцию латекса). Эмульсионная полимеризация водорастворимого акрилата натрия в обратных мицеллах в неводной фазе протекает по нуклеарному механизму «мономер–капля», т.е. реакция начинается в каплях мономера, поскольку инициатор растворяется во «внутренней» водной фазе.³⁰ Размеры частиц мономерной эмульсии и образующегося полимерного латекса практически одинаковы и составляют ~ 1 мкм. Максимальную скорость полимеризации и молекулярную массу образующегося полиакрилата натрия можно найти по уравнениям

$$W_{\max} = [K_2S_2O_8]^{0.78}[M]^{1.5}[\text{Span } 80]^{0.1},$$

$$M_n = [K_2S_2O_8]^{-0.37}[M]^{2.9}[\text{Span } 80]^{-0.2},$$

где [Span 80] — концентрация эмульгатора Span 80.

Следует отметить, что скорость полимеризации и молекулярная масса полимера, образующегося в рассматриваемой системе, мало зависят от концентрации эмульгатора (в отличие от обычной эмульсионной полимеризации).

Аналогичную зависимость скорости реакции от концентрации мономера наблюдали при фотоиндуцированной

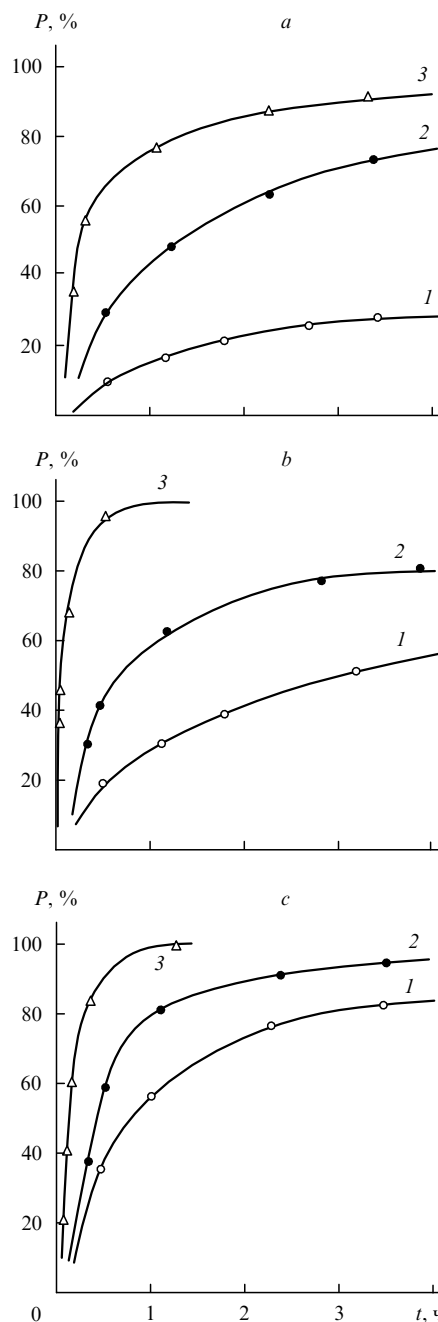


Рис. 4. Зависимости выхода полиакрилатов кальция (a), стронция (b) и магния (c) от времени при начальных концентрациях мономера 0.2 (1), 0.5 (2) и 0.8 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (3).¹⁸⁴ Температура полимеризации — 80°C, концентрация инициатора — 0.25 мол. %.

эмульсионной полимеризации акрилата натрия.¹⁸⁶ Однако в этом случае с увеличением концентрации фотоинициатора — 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (DMPA) — W_p сначала постепенно увеличивалась, а затем резко падала; зависимость же молекулярной массы от концентрации DMPA имела обратный характер (рис. 5, a, b). Такое поведение W_p объясняется, с одной стороны, адсорбционными эффектами фотоинициатора, а с другой — рекомбинацией первичных радикалов при его высоких концентрациях.

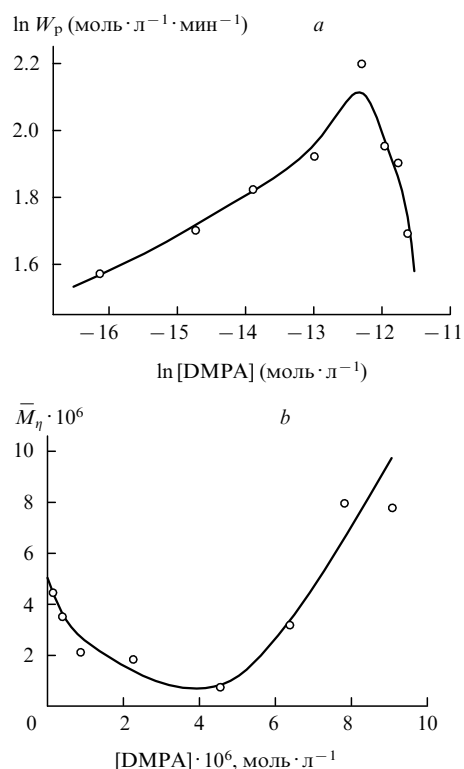


Рис. 5. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации акрилата натрия (а) и средневязкостной молекулярной массы полимера (б) от концентрации ДМПА.¹⁸⁶

б. Радикальная полимеризация (мет)акрилатов переходных металлов

Обычно полимеризация (мет)акрилатов переходных металлов осуществляется в неводных средах, т.е. в условиях, исключающих их диссоциацию. По данным измерения электропроводности, в этаноле и ДМФА¹⁷⁰ акрилаты переходных металлов являются слабыми электролитами ($K_d = (1.97 - 2.25) \cdot 10^{-5}$) и в условиях эксперимента, когда концентрация мономера составляет $10^{-3} - 10^{-1}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, их диссоциа-

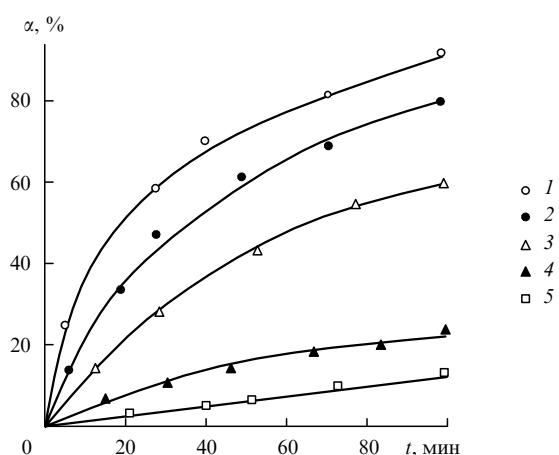


Рис. 6. Изменение глубины превращения акриловой кислоты (1) и акрилата кобальта (2), никеля (3), железа(III) (4) или меди (5) в процессе полимеризации.¹⁹⁰ Концентрация мономера 0.9 моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{AIBN}] = 2.5 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, EtOH, 78°C.

цией можно пренебречь. Так, полимеризация акрилата хрома(III) в ДМФА в присутствии комплекса **23** протекает по радикальному механизму и имеет порядки реакции по мономеру и инициатору 1.0 и 0.5 соответственно (табл. 5).¹⁶⁷ Акрилаты двухвалентных цинка, кобальта, никеля и меди в метаноле и ДМФА в присутствии AIBN проявляют различную активность. Скорость полимеризации акрилата цинка максимальна, после длительного индукционного периода наступает быстрая экзотермическая реакция.^{36, 187, 188} Для других солей индукционного периода не наблюдали. Акрилат меди полимеризуется с низким выходом (рис. 6). Исследования скоростей иницирования полимеризации показали, что константы скорости полимеризации акриловых солей изменяются в ряду катионов $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ и, соответственно, так же изменяются и энергии активации реакции иницирования (табл. 6).¹⁸⁹ Для акрилата кобальта(II) величина энергии активации реакции иницирования ($E_{a, 2k_{df}}$) значительно понижена, что соответствует изменению общей энергии активации полимеризации в ряду данных мономер-

Таблица 5. Кинетические параметры полимеризации (мет)акрилатов металлов.

Мономер	Условия полимеризации	$k_p(2k_d f/k_t)^{0.5}$, л $^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$	Порядок реакции		E_a , кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	Ссыл- ки
			по моно- меру	по иници- атору		
Акрилат хрома(III)	DMF, 23 , 90°C	$31.0 \cdot 10^{-3}$ (см. ^а)	1	0.5	67.0	167
Акрилат кобальта(II)	DMF, AIBN, 65–75°C	0.84–1.74	1.27 ± 0.06	0.54 ± 0.04	74.0 ± 2.3	187
	EtOH, AIBN, 78°C	—	0.9	0.6	—	190
Акрилат никеля(II)	То же	0.56–1.40	1.21 ± 0.09	0.53 ± 0.05	89.3 ± 3.2	187
Акрилат цинка(II)	»	4.95–10.28	1.49 ± 0.10	0.86 ± 0.06	71.6 ± 3.5	188
Акрилат натрия	H ₂ O–керосин, K ₂ S ₂ O ₈ , Span 80, 50°C	—	1.5	0.78	94.8	30
Метакрилат натрия	H ₂ O, K ₂ S ₂ O ₈	—	0	0.5	91.5	185
Акрилат трибутил- олова	n-C ₁₀ H ₂₂ –PhH,	—	1.05	0.49	—	166
	пероксид лаурилы n-C ₁₀ H ₂₂ –PhH, AIBN	—	1.10	0.45	—	166

^а Приведено значение (k_p^2/k_t) , л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

Таблица 6. Константы скорости и энергии активации иницирования полимеризации акрилатов переходных металлов.¹⁸⁹

Металл	$2k_{df} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$		$E_a, 2k_{df}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	343 K	353 K	
Zn(II)	2.93	10.6	128.2 ± 1.1
Co(II)	2.93	7.90	116 ± 1.5
Ni(II)	2.62	9.52	129.8 ± 0.3

ров. Такое снижение энергии активации для реакции акрилата кобальта(II) авторы объясняют возможным образованием комплекса $[\text{Co}^{2+} \cdots \text{AIBN}]$, но никаких экспериментальных доказательств этого не приводят.

В сопоставимых условиях (EtOH, AIBN) скорость радикальной полимеризации акрилатов переходных металлов ниже скорости гомополимеризации акриловой кислоты и уменьшается в ряду катионов $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ (см.^{190, 191}). Повышение исходной концентрации мономеров и инициатора приводит к увеличению скорости реакции, что хорошо согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации. Полимеризация акрилатов металлов характеризуется теми же элементарными стадиями, что и полимеризация традиционных мономеров, но зависит от природы переходного металла. С учетом того что начальная и текущая концентрации мономеров связаны со степенью превращения (α) соотношением

$$[\text{M}] = [\text{M}_0](1 - \alpha),$$

в квазистационарном приближении по макрорадикалам скорость полимеризации может быть представлена уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{0.5} [\text{I}]^{0.5} (1 - \alpha). \quad (2)$$

Решение уравнения (2) при условии, что $[\text{I}] = [\text{I}_0] \exp(-k_i t)$ ($[\text{I}_0]$ — начальная концентрация инициатора), приводит к зависимости

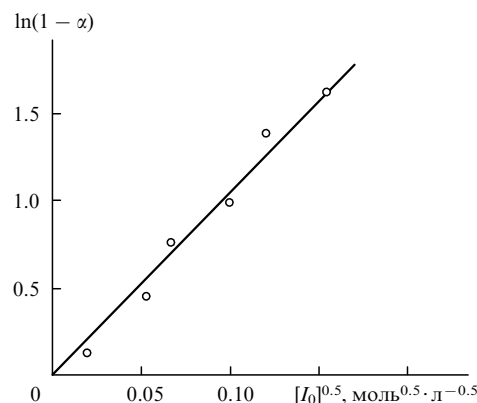
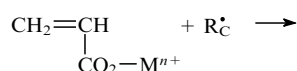
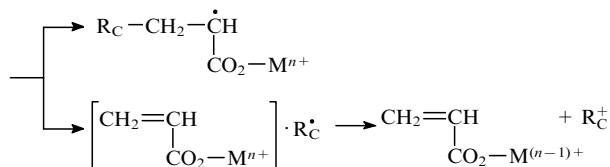
$$\begin{aligned} \ln \left\{ \ln(1 - \alpha) + 2k_p \left(\frac{[\text{I}_0]}{k_i k_t} \right)^{0.5} \right\} = \\ = \ln 2k_p \left(\frac{[\text{I}_0]}{k_i k_t} \right)^{0.5} - 0.5k_i t, \end{aligned} \quad (3)$$

удовлетворительно описывающей кинетику накопления полимера при жидкофазной радикальной полимеризации акрилата кобальта(II).¹⁹⁰

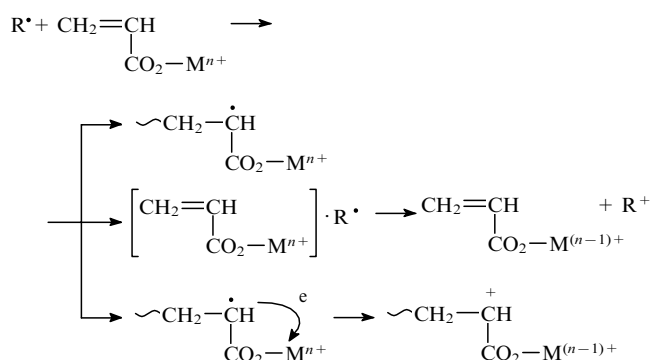
В этом случае хорошо согласуется с экспериментальными данными и уравнение зависимости предельной глубины превращения (α_∞) от начальной концентрации инициатора (рис. 7):

$$\ln(1 - \alpha_\infty) = 2k_p \left(\frac{[\text{I}_0]}{k_i k_t} \right)^{0.5}. \quad (4)$$

В то же время, как отмечалось выше, полимеризация исследуемых карбоксилатов может сопровождаться рядом превращений. Например, координация мономера с первичными радикалами ($\text{R}\dot{\text{C}}$) на стадии иницирования приводит к дезактивации последних и к снижению эффективности иницирования.

**Рис. 7.** Зависимость предельной глубины превращения мономера от начальной концентрации инициатора при радикальной полимеризации акрилата кобальта(II).¹⁹⁰

Конкурентная реакция связывания полимерных радикалов (R^*), очевидно, сопровождает и рост цепи, причем образующиеся координированные радикалы также могут подвергаться внутримолекулярной дезактивации.



Наблюдаемые отклонения порядков реакции по мономеру и инициатору в анализируемых системах (см. табл. 5) могут быть следствием таких побочных реакций, усложняющих механизм полимеризации. Например, завышенные значения порядка реакции свидетельствуют о зависимости скорости иницирования от концентрации мономера и об увеличении доли мономолекулярного обрыва в общем балансе реакций обрыва кинетических цепей.

в. Стереохимия радикальной полимеризации карбоксилатов металлов

Как известно, трудность осуществления стереоспецифического синтеза в условиях радикальной полимеризации связана с небольшими различиями констант скоростей реакций роста изотактических (k_i) и синдиотактических (k_s) последовательностей. Разность соответствующих энергий активаций составляет $\sim 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В соответствии с выражением

$$\frac{k_i}{k_s} = \exp\left(\frac{-\Delta(\Delta F)^\ddagger}{kT}\right), \quad (5)$$

где $\Delta(\Delta F)^\ddagger = \Delta F_i^\ddagger - \Delta F_s^\ddagger$ — разность свободных энергий активации изо- и синдиотактических присоединений, k — константа Больцмана, на микроструктуру полимерных цепей при радикальной полимеризации должны влиять факторы, способные изменять соотношение констант. В первую очередь это низкие температуры полимеризации, поскольку преимущественное образование синдиотактической конформации по сравнению с изотактической обусловлено в основном энталпийным фактором. Направленному росту полимерной цепи способствуют также стерические факторы и полярность среды.

С помощью квантово-химических расчетов и в соответствии с механизмом ионных пар показано,¹⁸¹ что образование пар растущий радикал–противоион сопровождается предпочтительным синдиотактическим присоединением. При полимеризации солей непредельных карбоновых кислот создаются дополнительные предпосылки для получения регулярных полимеров. Вероятно, наличие поляризованной металлокарбоксилатной группы приводит к тому, что в каждом акте удлинения цепи растущий центр изменяет свою стереохимическую конфигурацию на противоположную. В результате конфигурации карбоксилатных звеньев в полимере чередуются. Определяющую роль при этом играют электростатические взаимодействия между ионизованным растущим радикалом и полярной металлосодежающей группировкой, ориентирующее влияние могут также оказывать координационные связи металла.

В работе¹⁹² показано, что если радикальную полимеризацию метакрилатов щелочных металлов проводить в воде, то образуются преимущественно синдиотактические полимеры (содержание синдиотактической фракции составляет от 90 до 95%). При анионной полимеризации метакрилата натрия образуется изотактический полимер: содержание изотактической фракции составляет 78.2–97.8%.¹⁸⁰ В то же время радикальная полимеризация этого мономера при 70°C в бензоле приводит к полимеру, в котором соотношение синдио- и гетеротактических форм составляет 72.1:26.2. Даже невысокое содержание (мет)акрилатных звеньев в составе сополимеров позволяет эффективно управлять микроструктурой образующихся полимеров. Так, в тройных сополимерах метилметакрилат–метакриловая кислота (МАК)–метакрилат натрия при повышении содержания соли от 0.1 до 0.5 мол.% увеличивается количество чередующихся диад (табл. 7) и продукты обладают большей стерической упорядоченностью — появляются изотактические

Таблица 7. Микроструктура сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метакрилатом натрия.¹⁹³

Концентрация NaO ₂ CC(Me)=CH ₂ , мол. %	Содержание диад MMA–МАК, %	Содержание триад, ^a %		
		<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
0	37	0	45	55
0.10	50	4	36	60
0.25	52	9	28	63
0.50	54	11	24	65

^a Здесь и в табл. 8 обозначения конфигураций триад: *i* — изотактические, *h* — гетеротактические, *s* — синдиотактические.

Таблица 8. Стереорегулярный состав оловоорганических полимеров.¹⁹⁴

Макрокомплекс	Содержание триад, %		
	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>h</i>
изо-ПМАК + [(Bu ⁿ O) ₃ Sn] ₂ O	100	0	0
синдио-ПМАК + [(Bu ⁿ O) ₃ Sn] ₂ O	0	78	22
Атактическая ПМАК + [(Bu ⁿ O) ₃ Sn] ₂ O	15	44	41
Атактическая ПМАК ^a	6.5	56.5	37.0
Продукт полимеризации ТБОМ ^b	18	50	32

^a Полимеризация в толуоле под действием пероксида бензоила.

^b Полимеризация в массе при 60°C, инициатор — AIBN.

конфигурации и возрастает доля синдиотактических триад.¹⁹³

Следует отметить, что содержание синдиотактических звеньев в растущей полимерной цепи может определяться природой противоиона и его сорбционной способностью, полярностью среды и т.д. Например, при радикальной полимеризации в массе трибутиловометакрилата (ТБОМ) структура формирующегося полимера аналогична структуре макрокомплекса, образующегося при взаимодействии [(BuⁿO)₃Sn]₂O и атактической полиметакриловой кислоты (ПМАК) (табл. 8).¹⁹⁴ Вероятно, это связано с условиями полимеризации: при полимеризации в массе эффект ионных пар проявляется в меньшей степени, чем при полимеризации в полярных растворителях. Подтверждением могут служить результаты, полученные при полимеризации акрилатов кобальта и никеля в этаноле при 60°C или в условиях радиационной низкотемпературной полимеризации при размораживании застеклованных матриц.^{172,190} После гидролиза образовавшихся металлополимеров выделяли до 60–65% синдиотактической полиакриловой кислоты (ПАК) (фракция, растворимая в смеси диоксан–вода).

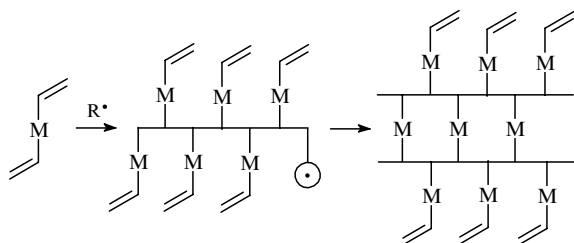
Следует отметить, что при полимеризации (мет)акрилатов металлов микроструктура формирующихся металлополимеров определяется как строением активного центра, температурой реакции и природой растворителя, так и стереохимией пространственно-сетчатой структуры металлополимера. Действительно, при радикальной полимеризации акрилатов цинка, бария и свинца в условиях низких температур увеличивается доля регулярной фракции, о чем свидетельствуют данные по фракционированию ПАК, выделенной из соответствующих металлополимеров (табл. 9).¹⁶⁸

Согласно известной схеме,¹⁹⁵ процесс полимеризации бифункциональных мономеров может быть условно разбит на две стадии. На первой стадии получается гребнеобразный полимер линейного строения (вероятно, в это время обра-

Таблица 9. Стереорегулярный состав полиакриловой кислоты, образовавшейся в результате гидролиза полиакрилатов металлов и полученной полимеризацией.¹⁶⁸

Исходный полимер	<i>T</i> , °C	Выход фракции, %	
		атактической	синдиотактической
Полиакрилат цинка	9	20	80
	70	58	42
Полиакрилат бария	9	26	74
	70	59	41

зуются стереорегулярные фракции), а на второй — происходит формирование пространственно-сетчатой структуры, поскольку в реакциях роста цепи участвуют преимущественно связи $C=C$ боковых цепей макрорадикала. На этом этапе рост цепей происходит в условиях сильных стерических затруднений и сопровождается увеличением внутренних напряжений, что приводит к полимеру с атактической структурой цепи.



Так, анализ низкочастотных ИК-спектров полиакрилатов металлов показал,¹⁶⁸ что в области, где проявляются колебания связей фрагмента $-O-M-O-$, вместо двух узких полос (при 300 и 400 cm^{-1}), характерных для металло-содержащего мономера, в спектре полимера присутствует одна широкая полоса с максимумом при 340 cm^{-1} . Этот эффект является следствием искажения геометрии мостиковых групп под действием внутренних напряжений в структуре сетки. Иногда описанные выше две стадии можно разделить во времени, как это было недавно продемонстрировано при исследовании термических превращений акрилата кобальта(II) методом диэлектрической спектроскопии *in situ*.¹⁹⁶ На рис. 8 представлена зависимость времени релаксации (τ_m) от температуры в арениусовских координатах. Видно, что в областях 1 и 2 наблюдается картина, характерная для релаксационных процессов, — уменьшение времен релаксации с ростом температуры. Осуществление полимеризации в области 1 подтверждается отклонением экспериментальных значений $\tau_m(T)$ от теоретических. Дальнейшее повышение температуры приводит к сближению экспериментальных и теоретически рассчитанных данных. При более высоких температурах, видимо, происходит полимеризация с участием

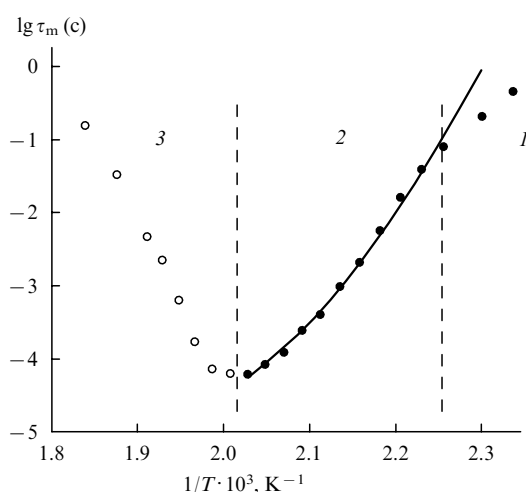


Рис. 8. Зависимость времени релаксации при полимеризации акрилата кобальта(II) от температуры (точки — эксперимент, кривая — расчет).¹⁹⁶

1 — область полимеризации, 2 — область α -релаксации, 3 — образование поперечных связей.

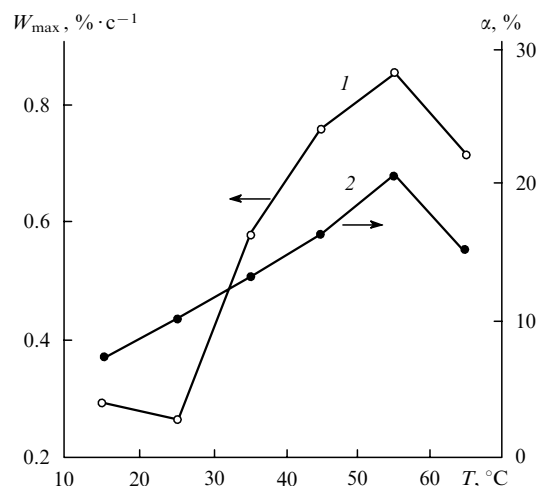


Рис. 9. Зависимости максимальной скорости фотополимеризации жидкокристаллического мономера $Zn(O_2CC_6H_3(O(CH_2)_{11}O_2 \cdot CSH=CH_2)_{2-3,4})_2$ (1) и его конверсии (2) от температуры.⁵⁸

«остаточных» двойных связей, т.е. образуется сетчатый полимер. Роль топохимических факторов имеет решающее значение и при формировании изотактических олигомеров в ходе твердофазной полимеризации бис(бут-3-еноата) цинка.¹⁹⁷

Поскольку наличие поляризованной металлокарбоксилатной группы определяет стереохимию полимеризации, удается получить кристаллические металлополимеры. Так, степень кристалличности полиметакрилата железа(III), синтезированного в условиях γ -индуцированной полимеризации, зависит от дозы облучения. Максимальное значение степени кристалличности (39%) приходится на интервал от 10 до 25 кГр, хотя явно выраженной тенденции к увеличению или уменьшению этой величины с повышением дозы не прослеживается.⁵⁴

При фотополимеризации жидкокристаллических карбоксилатов металлов, содержащих терминальные акрилатные группы, получают анизотропные полимеры.⁵⁸ Образующиеся металлополимеры имеют гексагональную столбчатую структуру, что было подтверждено данными рентгеновской дифрактометрии. В ходе полимеризации мезоморфная структура мономера существенно не изменяется, хотя межстолбчатое расстояние в полимере составляет 33.7 Å вместо 39.2 Å в мономере, т.е. происходит сжатие гексагональной упаковки. Следует отметить, что максимальная скорость реакции и конверсия увеличиваются с ростом температуры в области существования складчатой мезофазы мономера (45–55°C) и, соответственно, уменьшаются в области изотропной фазы при 65°C (рис. 9). Наблюдаемые кинетические эффекты, вероятно, связаны с упорядочением структуры и самоорганизацией полимеризующегося металлокарбоксилата в мезофазе, с одной стороны, и потерей ориентации мономера в изотропной фазе — с другой. Подобные эффекты известны и для традиционных мономеров.^{198–200}

3. Бинарная и тройная сополимеризации

Реакция сополимеризации карбоксилатов с другими мономерами широко используется для получения металлополимеров на основе карбоксилатов металлов. Этот метод позволяет вводить в реакцию полимеризации карбоксилаты, которые не способны к гомополимеризации, но сравни-

тельно легко сополимеризуются с другими мономерами. Представляет интерес и другой аспект: поскольку состав образующегося сополимера зависит от многих причин, исследование процесса сополимеризации позволяет изучить факторы, влияющие на реакционную способность кратной связи в молекуле карбоксилата металла. Как и при классической сополимеризации, состав образующихся металлосополимеров зависит от состава исходной мономерной смеси, соотношения активностей мономеров и их радикалов в соответствии с уравнением Майо – Льюиса:²⁰¹

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2][M_1] + r_2[M_2]}, \quad (6)$$

где $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константа сополимеризации, характеризующая относительную активность карбоксилата металла при присоединении к «своему» и «чужому» радикалам, $[m_2]$ и $[M_2]$ — содержание карбоксилата металла в сополимере и в мономерной смеси соответственно, аналогичные характеристики $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $[m_1]$ и $[M_1]$ относятся к безметалльному мономеру.

Как известно, способность мономера к сополимеризации увеличивается с увеличением разности энергии резонансной стабилизации присоединяющегося мономера и образовавшегося радикала. Резонансную стабилизацию мономера в ходе сополимеризации характеризует параметр Q , а меру полярного эффекта заместителя при кратной связи — фактор e . Эти параметры связаны с константами сополимеризации (или относительной реакционной способностью) мономеров эмпирическими соотношениями:

$$\begin{aligned} r_1 &= \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)], \\ r_2 &= \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)], \end{aligned} \quad (7)$$

где нижние индексы относятся к разным мономерам.

а. Основные закономерности сополимеризации солей щелочных и щелочноземельных металлов

В большинстве исследований по этой тематике отмечается существенное влияние природы реакционной среды, в основном ионной силы и полярности растворителя, на кинетические и сополимеризационные параметры процесса, а также на состав и молекулярную массу образующихся сополимеров. Необходимо учитывать также изменения характера взаимодействий в системах макрорадикал–катион метал-

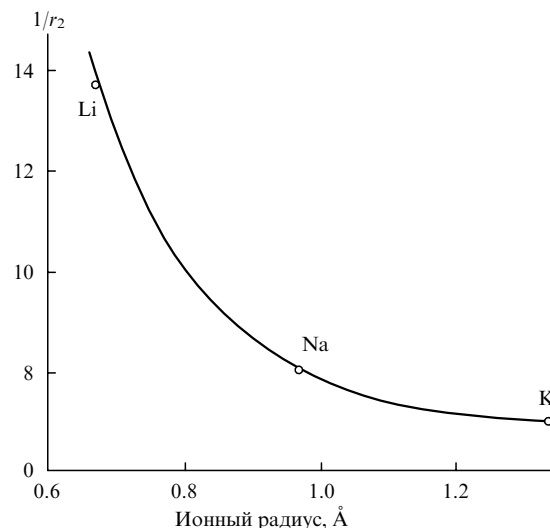


Рис. 10. Зависимость отношения $1/r_2$ от радиуса катиона при сополимеризации MMA с метакрилатами щелочных металлов.²⁰²

ла – анион мономера при варьировании среды. В частности, на примере сополимеризации акриловых солей с акриламидом в водной среде показано,²⁰² что при pH 7.1–7.2, когда соли присутствуют в диссоциированной форме, скорость сополимеризации снижается в ряду, отражающем уменьшение степени связывания катиона полиакриламидным звеном макрорадикала. Степень связывания катионов с акрилатными группами зависит от объема катиона и увеличивается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$. Электростатическим отталкиванием функциональных групп соли и радикала MMA объяснены кинетические закономерности²⁰³ сополимеризации MMA и метакрилатов щелочных металлов в метаноле. Константы относительной реакционной способности мономеров (табл. 10) свидетельствуют о том, что радикал с концевым звеном метакрилата металла предпочтительнее присоединяет безметалльный мономер — MMA. Эта способность, выраженная через отношение $1/r_2$, уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла (рис. 10). В предположении, что при этом значение k_{22} увеличивается, а k_{21} практически не изменяется, можно установить корреляцию относительной реакционной способности со скоростью гомополимеризации данных солей.

Таблица 10. Параметры сополимеризации солей щелочных и щелочноземельных металлов (инициатор — AIBN).

Сомономеры		Условия реакции	Параметры				Ссылки
M_1	M_2		r_1	r_2	Q_2	e_2	
MMA	$LiO_2CC(Me)=CH_2$	MeOH, 60°C	0.59	0.073	0.64	0.3	203
Стирол	$LiO_2CC(Me)=CH_2$	DMSO, 60°C	1.30	0.72	0.62	–0.54	204
	$LiO_2CCH=CH_2$	То же	7.29	0.07	0.07	0.02	204
MMA	$NaO_2CC(Me)=CH_2$	MeOH, 60°C	3.97	0.126	1.36	–0.18	203
	$KO_2CC(Me)=CH_2$	То же	5.65	0.173	0.54	0.01	203
Стирол	$Mg(O_2CCH=CH_2)_2$	DMSO, 70°C	5.31 ± 0.07	0.18 ± 0.14	0.16	–0.59	205
	$Ca(O_2CCH=CH_2)_2$	То же	6.10 ± 0.22	0.12 ± 0.02	0.11	–0.24	205
	$Sr(O_2CCH=CH_2)_2$	»	4.12 ± 0.02	0.14 ± 0.05	0.13	–0.06	205
	$Ba(O_2CCH=CH_2)_2$	»	3.95 ± 0.15	0.11 ± 0.02	0.12	0.11	205

Аналогичные закономерности характерны и для других солей данного типа. Как правило, образующиеся сополимеры обогащены безметалльным мономером M_1 ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$; см. табл. 10). И лишь при сополимеризации с участием литиевых солей, например систем метакрилат лития–ММА²⁰³ и акрилат лития–стирол,²⁰⁴ в продуктах наблюдается заметно выраженная тенденция к регулярному чередованию мономерных звеньев. В то же время произведение констант сополимеризации $r_1 r_2 = 0.94$ для системы стирол–метакрилат лития близко к единице, что соответствует почти «идеальной» сополимеризации.

Различия в реакционной способности акрилатных и метакрилатных лигандов проявляются в значениях параметров Q и e . Так, для метакрилата и акрилата натрия величины Q составляют 0.64 и 0.07 соответственно, что согласуется с более высокими значениями этого параметра для 1,1-дизамещенных этиленов по сравнению с монозамещенными. Замена атома водорода на метильную группу вызывает изменение полярности двойной связи в метакрилате не только по величине, но и по знаку (для акрилата лития $e = +0.02$, для метакрилата лития $e = -0.54$). Отрицательное значение e свидетельствует об увеличении электронной плотности винильной группы благодаря электронодонорному характеру метильной группы. Полярные эффекты оказывают заметное влияние на сополимеризацию акриловых солей Mg, Ca, Sr и Ba со стиролом в ДМСО.²⁰⁵ Для исследованных мономеров величина e возрастает в ряду металлов $Mg < Ca < Sr < Ba$. В том же ряду происходит увеличение степени чередования звеньев, т.е. последовательно уменьшается величина $r_1 r_2$.

б. Реакционная способность оловосодержащих карбоксилатов

Основные особенности сополимеризации триалкилово-(мет)акрилатов и -малеатов с виниловыми мономерами^{206–210} состоят в том, что сомомеры распределяются в цепи случайно, а тенденция к чередованию повышается с увеличением длины алкильной цепи оловосодержащего мономера. Характер изменения параметров сополимеризации при переходе от акрилата к метакрилату (величина $r_1 r_2$ увеличивается от 0.09 до 1.24) при сополимеризации акриламида с (мет)акрилатными производными трибутилолова²⁰⁶ (табл. 11) аналогичен таковому для литиевых солей.

При сополимеризации трибутилово-малеината с традиционными мономерами наблюдается обогащение сополи-

меров последними, что выражается в аномально больших значениях соответствующих эффективных констант, особенно в случае акриламида ($r_1 = 122.44$, $r_2 = 0.06$). Следовательно, сополимеры трибутилово-малеината со стиролом, ММА, бутилакрилатом или акриламидом состоят из больших блоков безметалльного мономера, между которыми находятся одиночные малеинатные звенья. Более того, во всех случаях величина r_2 близка к нулю (см. табл. 11), что указывает на неспособность малеинатного мономера к гомополимеризации.

Хорошее соответствие обнаружено между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями содержания триад в последовательностях сополимерной цепи бис-(трибутилово)итаконата и ММА²¹¹ (табл. 12, φ — содержание звена в полимерной цепи, нижний индекс относится к соответствующему мономеру). Этот факт подтверждает предпочтительное присоединение метилметакрилатных звеньев к растущему макрорадикалу и, соответственно, формирование из них более длинных полимерных цепей.

Таблица 12. Триадные последовательности в сополимере метилметакрилата (M_1) и бис(трибутилово)итаконата (M_2).²¹¹

φ_1	$\varphi_{111} + \varphi_{112}$		φ_{212}	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
0.50	0.8333	0.8636	0.1667	0.1364
0.55	0.8750	0.8861	0.1250	0.1140
0.65	0.9280	0.9411	0.0720	0.0589
0.75	0.9688	0.9713	0.0312	0.0287
0.90	1.0000	0.9951	0.0000	0.0040

в. Сополимеризация с участием солей переходных металлов

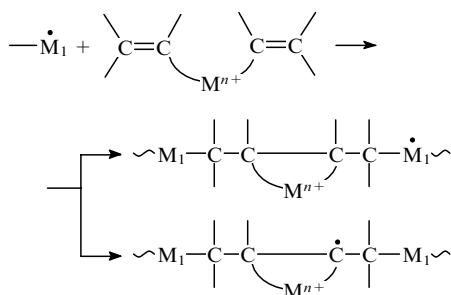
Поскольку ди(мет)акрилаты и дикарбоксилаты металлов являются несопряженными дивиниловыми мономерами, уравнение сополимеризации в этих системах принимает вид:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{2[M_2]} \frac{r_1[M_1] + 2[M_2]}{[M_1] + 2r_2[M_2]}. \quad (8)$$

При этом допускают, что реакциями внутримолекулярной циклизации или межмолекулярного ионного сшивания, по крайней мере при низких степенях превращения, можно пренебречь.

Таблица 11. Параметры сополимеризации оловосодержащих непредельных карбоксилатов.

Сомомеры		Параметры				Ссылки
M_2	M_1	r_1	r_2	Q_2	e_2	
$Bu_3^oSn(cis-O_2CCH=CHCO_2H)$	ММА	15.40 ± 0.98	0.01 ± 0.02	0.05	1.40	206
	Стирол	6.70 ± 0.39	0.05 ± 0.10	—	—	206
	Бутилакрилат	9.39 ± 0.21	0.11 ± 0.08	—	—	206
	Акриламид	122.44 ± 6.04	0.06 ± 0.20	—	—	206
$Bu_3^oSnO_2CCH=CH_2$	»	0.11 ± 0.02	0.82 ± 0.06	0.38	0.74	206
	Итаконовая кислота	0.011 ± 0.109	1.088 ± 0.044	0.313	0.774	210
	Диметилитаконат	0.767 ± 0.181	0.932 ± 0.040	—	—	210
$Bu_3^oSnO_2CC(Me)=CH_2$	Акриламид	1.460 ± 0.40	0.85 ± 0.10	0.62	0.57	206
	Итаконовая кислота	0.073 ± 0.090	2.272 ± 0.080	0.575	1.300	210
	Диметилитаконат	0.829 ± 0.101	1.223 ± 0.036	—	—	210
$Bu_3^oSnO_2CCH_2C(=CH_2)CO_2SnBu_3^o$	Стирол	0.643 ± 0.039	0.139 ± 0.058	—	—	211
	ММА	1.729 ± 0.129	0.316 ± 0.100	—	—	211



Специальными исследованиями показано,^{212, 213} что продукты, образующиеся на начальных стадиях сополимеризации, растворимы в органических растворителях, следовательно, межмолекулярного сшивания цепей акрилатными группами не происходит. Доля непрореагировавших двойных связей акрилатов увеличивается в ряду катионов Zn^{2+} (35%) < Co^{2+} (39%) < Ni^{2+} (49%).

Сополимеры на основе солей карбоновых кислот могут значительно различаться по микроструктуре полимерных цепей, зависящей от природы сомономера и реакционной среды. Так, при сополимеризации акрилатов переходных металлов со стиролом в метаноле установлено, что $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ (табл. 13).²¹⁴ Очевидно, что при таких константах сополимеризации формирующийся сополимер будет обогащен стиролом независимо от состава реакционной смеси. Напротив, при проведении реакции в ДМФА для этих же пар сомономеров в полимере наблюдается альтернирование мономерных звеньев. В сополимере акрилата никеля со стиролом на долю правильно чередующихся структур приходится 46% от общего числа акрилатных звеньев.²¹³ Это может быть связано с изменением полярности двойной связи и, соответственно, параметров реакционной способности акрилатов в полярных растворителях, что происходит, например, при сополимеризации стирола с акриламидом в ДМСО.²¹⁵ В то же время при сополимеризации акрилата меди со стиролом в метаноле или ацетонитриле параметры сополимеризации существенно не изменяются.²¹⁴ Эффективные значения относительных активностей мономеров (см. табл. 13) указывают на статистическую структуру сополимеров ММА и акрилатов хрома,⁴² меди^{216, 217} и никеля.²¹⁸

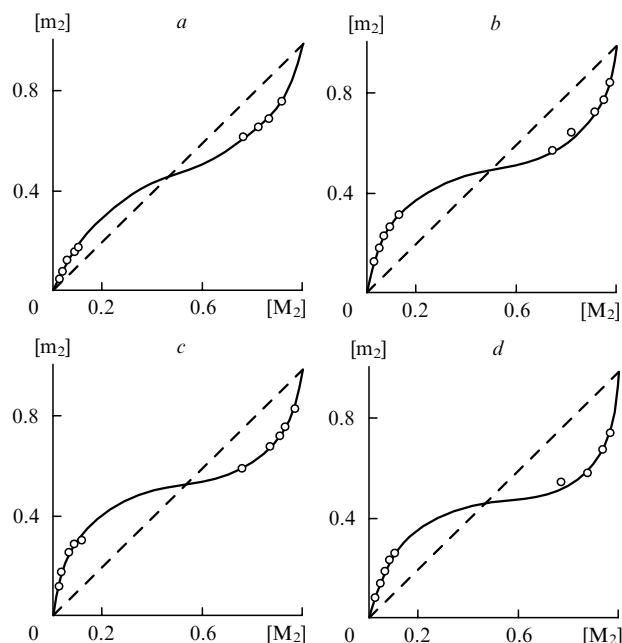


Рис. 11. Диаграммы сополимеризации системы акрилонитрил – акрилат цинка (*a*), кобальта (*b*), никеля (*c*) или меди (*d*). Концентрация акрилата металла в сополимере $[m_2]$ и в мономерной смеси $[M_2]$ даны в мольных долях.²¹⁹ Пунктиром показан случай «идеальной сополимеризации».

Пунктиром показан случай «идеальной сополимеризации».

полученных полимеризацией в массе. В системе акрилат металла – акрилонитрил противоположные знаки полярности двойной связи (параметры e и Q для акрилонитрила составляют 1.2 и 0.6 соответственно) приводят к тому, что в соответствии с классической теорией сополимеризации кривые состава имеют S-образный вид и в продукте наблюдается четко выраженная тенденция к формированию чередующихся сополимерных звеньев (рис. 11).^{219–221} Склонность к чередованию сомономеров имеет место и в сополимере малеината меди со стиролом: произведение $r_1 r_2 < 1$ (на долю правильно чередующихся структур приходится $> 50\%$

Таблица 13. Параметры сополимеризации солей переходных металлов.

Сомономеры		Условия	Параметры				Ссыл- ки
M ₂	M ₁		r ₁	r ₂	Q ₂	e ₂	
Zn(O ₂ CCH=CH ₂) ₂	Акрилонитрил	MeOH, AIBN	1.10 ± 0.02	0.90 ± 0.07	0.84	−0.70	214
	»	DMF, AIBN, 60°C	0.41 ± 0.02	0.24 ± 0.03	0.24	−0.30	220
Co(O ₂ CCH=CH ₂) ₂	Стирол	MeOH, AIBN	1.74 ± 0.03	0.56 ± 0.09	0.51	−0.64	214
	Акрилонитрил	DMF, AIBN, 60°C	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.42	−0.75	219
Ni(O ₂ CCH=CH ₂) ₂	Стирол	MeOH, AIBN	1.83 ± 0.02	0.53 ± 0.06	0.48	−0.63	214
	Акрилонитрил	DMF, AIBN, 60°C	0.09 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.59	−0.85	219
	MMA	В массе, ПБ, 60°C	0.99	0.85	—	—	218
Cu(O ₂ CCH=CH ₂) ₂	Стирол	MeOH, AIBN, 80°C	6.34	0.11	—	—	214
	»	MeCN, AIBN, 80°C	5.94 ± 0.05	0.12 ± 0.08	0.11	−0.22	214
	Акрилонитрил	DMF, AIBN, 60°C	0.21 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.26	−0.82	219
	MMA	В массе, ПБ, 60°C	1.05	0.8	—	—	216
Cr(O ₂ CCH=CH ₂) ₃	MMA	То же	1.08	0.95	—	—	42
	Акрилонитрил	DMF, 23 , 85°C	0.18	0.03	—	—	221
Co(<i>cis</i> -O ₂ CCH=CHCO ₂ H) ₂	Стирол	EtOH, AIBN, 70°C	1.45 ± 0.001	0.34 ± 0.001	0.35	0.04	222
Co(<i>cis</i> -O ₂ CCH=CHCO ₂)	»	То же	0.45 ± 0.004	0.07 ± 0.004	0.50	1.04	222

элементарных звеньев.²²² В то же время в системе кислый малеинат кобальта – стирол склонность к чередованию выражена довольно слабо: с увеличением концентрации стирола в мономерной смеси в сополимере образуются длинные ($n > 10$) цепи полистирола, разделенные звеньями малеината.

г. Кинетические закономерности

Скорость радикальной сополимеризации стирола или акрилонитрила с акрилатами цинка, кобальта и никеля растет с увеличением содержания соли в мономерной смеси.^{212–214} Это особенно заметно в случае акрилата цинка (рис. 12),

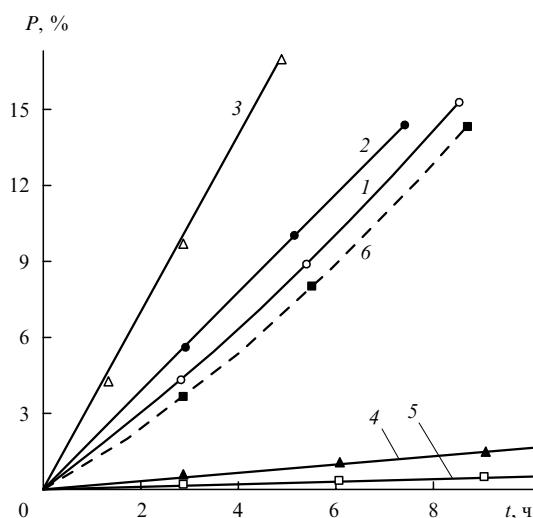


Рис. 12. Зависимости выхода продукта сополимеризации стирола с акрилатами металлов от времени. Содержание акрилата цинка в сомономерной смеси 2 (1), 6 (2) и 10 мас. % (3); акрилата меди — 2 (4) и 6 мас. % (5). Для сравнения приведена кривая гомополимеризации стирола (6).²¹⁴

поскольку он характеризуется наибольшей делокализацией электронной плотности, что связано с наименьшей электроотрицательностью иона Zn^{2+} в рассматриваемом ряду металлов. Акрилат меди резко ингибирует процесс, вероятно, по механизму, подобному механизму гомополимеризации данного мономера. При использовании солей дикарбоновых кислот, например кислого малеината кобальта, скорость сополимеризации стирола с этой солью монотонно убывает с увеличением доли дикарбоксилатного мономера в исходной смеси, в то время как для системы средний малеи-

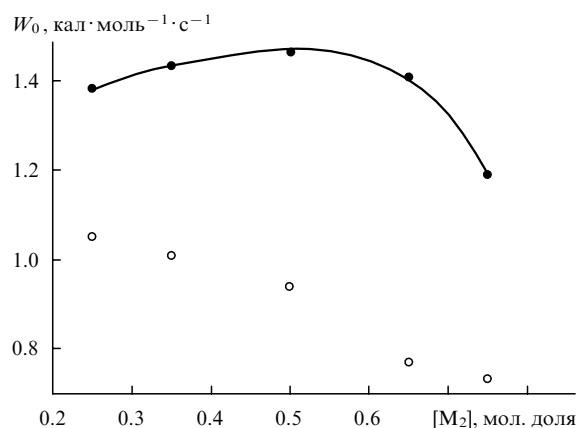


Рис. 13. Зависимости начальной скорости сополимеризации стирола с $Co(cis-O_2CCH=CHCO_2H)_2$ (1) и $Co(cis-O_2CCH=CHCO_2)$ (2) от содержания карбоксилата.²²² Скорость реакции измерена калориметрическим методом.

нат кобальта – стирол аналогичная зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при эквимольном соотношении реагентов (рис. 13).²²² Подобные закономерности нередко связывают с донорно-акцепторными взаимодействиями между сомономерами, как, например, при сополимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-пропансульфокислоты с *N*-винилпирролидоном в воде и ДМСО.²²³ С применением метода математического моделирования получены уравнения, адекватно описывающие зависимость скорости сополимеризации акрилатов цинка, кобальта, никеля и меди с акрилонитрилом.^{224, 225}

$$W_p = K_{\Sigma} ([M_1] + [M_2])^{n_1} [I]^{n_2}, \quad (9)$$

$$W_p = A_0 ([M_1] + [M_2])^{n_1} [I]^{n_2} \exp(E_a/RT), \quad (10)$$

где n_1 и n_2 — порядки реакции по суммарной концентрации мономеров $([M_1] + [M_2])$ и инициатору $([I])$ соответственно, K_{Σ} — суммарная константа скорости реакции, A_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — суммарная энергия активации.

Кинетические параметры сополимеризации для рассматриваемых пар мономеров свидетельствуют о сложном характере влияния природы металла на элементарные стадии полимеризационного процесса (табл. 14). Как и при гомополимеризации, сохраняется общая тенденция изменения константы скорости реакции в ряду катионов $Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$. В то же время сополимеризация акри-

Таблица 14. Кинетические параметры сополимеризации акрилатов переходных металлов с акрилонитрилом.

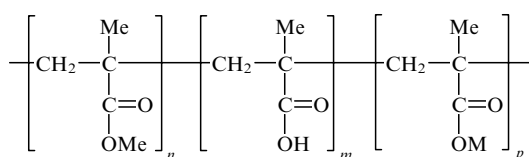
Параметр	Металл				
	Zn^{2+} (см. ²²⁴)	Co^{2+} (см. ²²⁵)	Ni^{2+} (см. ²²⁵)	Cu^{2+} (см. ²²⁴)	Cr^{3+} (см. ²²¹)
A_0 , л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ^{-0.5}	$(4.67 \pm 0.06) \cdot 10^7$	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$(6.8 \pm 1.1) \cdot 10^9$	—
n_1	1.67 ± 0.10	1.59 ± 0.10	1.65 ± 0.05	1.12 ± 0.10	1
n_2	0.61 ± 0.07	0.57 ± 0.14	0.55 ± 0.07	0.78 ± 0.07	0.5
E_a , кДж·моль ⁻¹	72.5 ± 4.9	92.6 ± 6.8	86.0 ± 3.6	88.2 ± 5.0	96.2 ± 0.2
k_p^2/k_t , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	—	—	—	—	1.0 ± 10^{-5}
K_{Σ} , л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ^{-0.5}	6.16 ± 10^{-4}	5.55 ± 10^{-4}	4.15 ± 10^{-4}	3.98 ± 10^{-4}	—

лата хрома(III) с акрилонитрилом протекает в соответствии с кинетическим законом «идеальной» радикальной полимеризации (см. табл. 14).²²¹

Следует отметить, что при большом избытке акрилонитрила значения константы скорости $((1.6 \pm 0.26) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1})$ и энергии активации $(126.8 \pm 3.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ реакции иницирования в процессе его сополимеризации с акрилатом цинка близки к полученным при гомополимеризации акрилонитрила.²²⁶

д. Тройная сополимеризация

Тройная сополимеризация (терполимеризация) важна с практической точки зрения, поскольку предоставляет возможность для варьирования свойств конечного продукта. В большинстве случаев два сомономера присутствуют в сополимере в больших количествах, придавая ему основные свойства, а третий сомономер вводят лишь для модифицирования требуемой характеристики полимерного материала. Использование солей неперелетных кислот в качестве третьего сомономера позволяет управлять реакционной способностью виниловых мономеров, а также определять пространственную конфигурацию и морфологию получаемых продуктов. Так, даже небольшие добавки (0.5–2.0 мол.%) метакрилатов щелочных и щелочноземельных металлов, вводимые в сополимеризующуюся в массе систему ММА – метакриловая кислота (90 : 10), оказывают заметное влияние на параметры r_1 и r_2 , кинетику радикальной сополимеризации, обуславливая физико-химические особенности формирующихся сополимеров.^{193, 227, 228}



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

Введение метакрилата металла увеличивает выход продуктов терполимеризации и их молекулярную массу, что объясняется комплексообразованием соли с компонентами сополимеризующейся системы. Этот процесс влияет на межмолекулярные взаимодействия, приводя к возникновению особых областей («заготовок») с определенной ориентацией молекул мономера. В результате реакция ускоряется и образуются более регулярные и длинные макроцепи (аналогично полимеризации комплексно-связанных мономеров²²⁹). Кроме того, в присутствии соли наблюдается уменьшение произведения $r_1 r_2$, соответствующее повышению степени чередования мономерных звеньев, на что указывает также изменение параметра Харвурда (табл. 15).

Образование терполимеров, например в системах трибутиловометакрилат – бутилметакрилат – акрилонитрил (АН),²³⁰ бис(трибутилово)итаконат (ТБОИ) – метилакрилат (МА) или этилакрилат (ЭА) – акрилонитрил,²³¹ протекает в соответствии с кинетикой сополимеризации двойных систем различных пар мономеров. Этот факт отмечен также для терполимеризации акрилатов цинка,²³² хрома²³³ и меди²³⁴ со стиролом и акрилонитрилом. Тройные азеотропные составы, например, для систем ТБОИ – МА – АН и ТБОИ – МА – ЭА равны 37 : 48 : 15 и 9 : 80 : 11 мол.% соответственно²³¹ и находятся в хорошем соответствии с теорети-

Таблица 15. Константы сополимеризации метилметакрилата (M_1) и метакриловой кислоты (M_2) в присутствии метакрилата металла.²²⁸

Металл	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Параметр Харвурда
Отсутствует	0.37 ± 0.06	0.85 ± 0.03	0.315	36.90
Li	0.12 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.019	66.45
Na	0.19 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.021	53.76
K	0.27 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.022	45.05
Cu	0.36 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.122	41.7
Co	0.59 ± 0.01	0	0	30.7

чески рассчитанными (рис. 14), т.е. терполимеризация в таких системах следует законам «идеальной» сополимеризации. Кинетические параметры терполимеризации для анализируемых мономеров также хорошо согласуются с классическими представлениями о влиянии концентраций инициатора и мономера на скорость реакции. Так, скорость тройной сополимеризации акрилата меди, стирола (Ст) и акрилонитрила при иницировании илдом *n*-ацетилбензилдентрифенилмышьяка описывается уравнением²³⁴

$$W_p = \frac{[I]^{0.5} [Ст] [АН]}{[Cu(O_2CCH=CH_2)_2]}. \quad (11)$$

Как и во многих примерах, упомянутых ранее, увеличение концентрации акрилата меди приводит к снижению скорости полимеризации (табл. 16). Однако при сополимеризации метакрилата меди с гидроксиэтилметакрилатом в присутствии 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропантриметакрилата выход терполимера достаточно высок (70–80%) и существенно не изменяется при варьировании концентрации соли от 2.7 до 3.82 мол.%.²³⁵

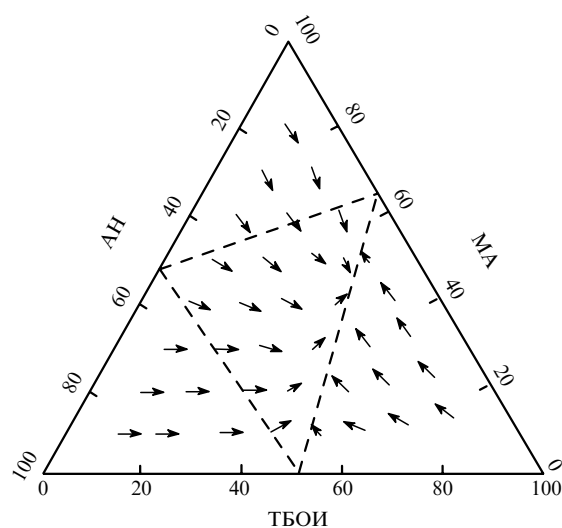


Рис. 14. Зависимость состава тройного сополимера бис(трибутилово)итаконата, метилакрилата и акрилонитрила от состава исходной смеси.²³¹

Концы стрелок указывают на молярный состав сополимера, полученного из смесей мономеров, содержание которых соответствует координатам точек на стрелке; линия азеотропа показана пунктиром.

Таблица 16. Влияние концентрации акрилата меди на скорость его терполимеризации со стиролом и акрилонитрилом.²³⁴

Концентрация $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Конверсия, %	$W_p \cdot 10^5$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0.062	12.3	—
0.093	10.3	2.1
0.124	7.9	1.7
0.155	6.6	1.3

Наличие иона металла в молекулах солей непредельных карбоновых кислот способствует протеканию различных реакций координирования и вызывает перераспределение электронной плотности на растущем полимеризационном центре, что определяет специфику каждой элементарной стадии и всего процесса в целом.

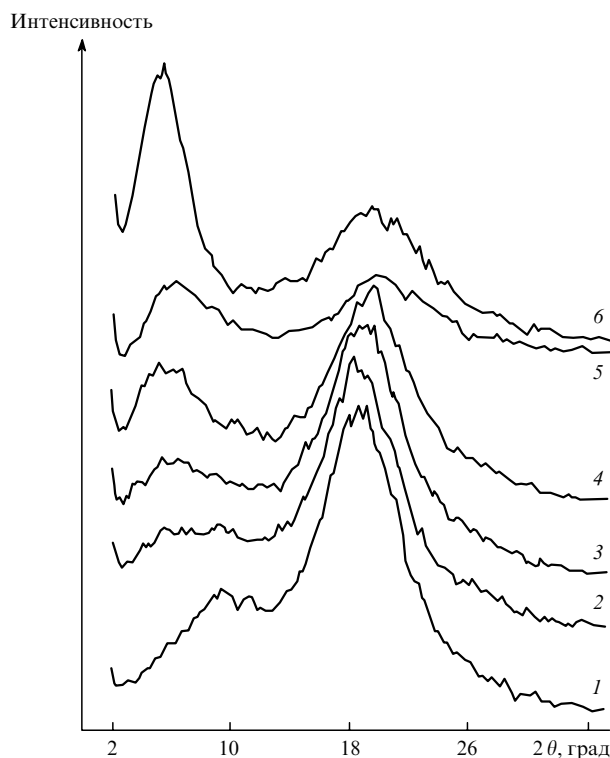
IV. Молекулярная и структурная организация металло(со)полимеров

Как известно, свойства материалов на основе (со)полимеров в значительной степени зависят от того, в какой последовательности расположены звенья различной природы в полимерной цепи. Различия в распределении звеньев отражаются на характере межмолекулярных взаимодействий, обуславливают разнообразие надмолекулярных структур и влияют на свойства материалов.

1. Ионные агрегаты и мультиплеты

Многие свойства металлополимеров определяются агрегацией ионов. Этот эффект особенно заметен в случае щелочных и щелочноземельных металлов, что позволяет рассматривать их как иономеры. Полимеризация и сополимеризация солей непредельных кислот предоставляют уникальную возможность одностадийного синтеза таких полимеров, в то время как традиционные способы получения иономеров включают две стадии: сначала компонент, содержащий ионогенную функциональную группу, вводится в нейтральный остов, затем эти группы подвергаются полной или частичной нейтрализации.

Для описания морфологии иономеров используют разнообразные модели, например мультиплет – кластер (multiplet – cluster model),^{236, 237} ядро – оболочка,^{238 – 240} цилиндр,²⁴¹ жесткая сфера²³⁹ и др. Основным фактором, определяющим особенности строения и свойств иономеров, принято считать формирование устойчивых агрегатов ионных пар,²³⁶ которые в зависимости от концентрации могут составлять мультиплеты или кластеры. Мультиплетами называют небольшие компактные агрегаты ионных пар, а кластерами — агрегаты, образованные из отдельных мультиплетов. Полагают,²³⁷ что вокруг каждого мультиплета возникает область с пониженной подвижностью полимерных цепей. В случае высоких концентраций заряженных групп в полимерной матрице ($> 5 - 7\%$) такие области начинают перекрываться, формируя протяженные обогащенные ионами образования, называемые доменами (или кластерами), которые часто проявляют свойства индивидуальной фазы. Содержание отдельных агрегатов определяют различными физико-химическими методами, а также оценивают по динамическим, механическим, реологическим или диэлектрическим свойствам металлополимеров. Наиболее часто применяют метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS),^{239, 242, 243} КР- и

**Рис. 15.** WAXS-Спектры сополимеров акрилата цинка со стиролом с содержанием соли 3.67 (1), 5.51 (2), 7.02 (3), 9.83 (4), 17.59 (5), 19.48 мол. % (6).²⁴²

ИК-спектроскопию в ближней области, а также методы EXAFS^{244, 245} и редкоземельного зонда.^{246, 247} Например, в спектрах КР полиметакрилата натрия²⁴⁸ полоса поглощения при 254 см^{-1} отнесена к колебаниям ионов CO_3^{2-} в мультиплетах, а при 166 см^{-1} — к колебаниям в кластерах. Это связано с тем, что в сложных агрегатах электростатические взаимодействия становятся более экранированными, и частоты колебаний ионов понижаются по сравнению с основной полосой колебаний отдельного катиона или мультиплета. Аналогичные закономерности наблюдали и в случае сополимеров акрилатов щелочных металлов со стиролом.²⁴⁹ Полосы колебаний группы COO^- в кластерах проявлялись в области 155 см^{-1} для ионов K^+ и Na^+ и при 95 см^{-1} для иона Cs^+ . Такие агрегаты подробно описаны в статье²⁵⁰.

Следует отметить, что структуры ионных агрегатов зависят от многих факторов, например от природы катиона, микроструктуры полимерной цепи, способов получения иономера и т.д. Так, методами широкоугольного (WAXS) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано,²⁴² что в сополимере акрилата цинка со стиролом образуются преимущественно небольшие ионные агрегаты[§] (см.^{251, 252}). В WAXS-спектре ионный пик при $2\theta = 5.5^\circ$ появляется при концентрации акрилата цинка 7.02 мол.%, интенсивность которого растет с увеличением содержания соли (рис. 15). Акрилаты щелочных металлов в сополимерах со стиролом уже при концентрациях 3.85 и 5.16 мол. % (см.²⁴⁹) наряду с

§ Это характерно и для других Zn-содержащих иономеров. Например, в сополимерах этилена с метакриловой кислотой (степень нейтрализации цинком от 0.32 до 0.83) размер ионных агрегатов составляет 0.45 нм во всем диапазоне концентраций иона металла, то же относится к этиленовым иономерам меди и железа.^{251, 252}

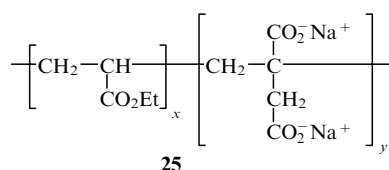
Таблица 17. Характеристики иономеров на основе акрилата цинка и стирола при различной концентрации акрилата цинка (по данным метода SAXS).²⁴²

Концентрация, мол. %	$Q \cdot 10^3$, (моль $\cdot$ см $^{-3}$) ²	d , Å	R , Å
7.02	0.109	17.3	3.7
9.83	0.147	17.7	3.8
17.59	2.11	15.8	3.7
19.48	5.34	19.8	4.0

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

ионными парами и мультиплетами формируют кластерные агрегаты размерами ~ 70 – 100 Å.^{243, 253} Как правило, повышение температуры при SAXS-исследованиях, особенно выше температуры стеклования (T_g) полимерной матрицы, приводит к увеличению размеров и числа кластерных частиц из-за агрегации свободных ионных пар и мультиплетов.^{242, 243} Однако в случае сополимера акрилата цинка со стиролом в этих условиях заметного изменения размеров ионных агрегатов и расстояний между ними не наблюдается, возрастает лишь объемная доля агрегатов, о чем свидетельствует изменение величины Q (табл. 17).

Характер ионных ассоциатов в большой степени определяется природой окружающей их полимерной матрицы. Так, удаление заряженных групп от основной цепи благоприятствует формированию ионных мультиплетов вследствие снижения стерических препятствий. Мультиплеты мало влияют на фазовое поведение макромолекулы. Это продемонстрировано на примере функционализированных жидкокристаллических иономеров, содержащих карбоксильные группы акриловой кислоты, 3-акрилоилоксипропионовой кислоты и др.²⁵⁴ Если в сополимерах с акриловой кислотой смектическая фаза формируется уже при низких концентрациях ионов металла (~ 2 мол. %), то увеличение расстояния между ионогенными группами и основной полимерной цепью проявляется в неспособности иономера к образованию смектической S_A -фазы. Изменение T_g полимерной матрицы — еще один инструмент для эффективного контроля за свойствами иономеров.²⁵⁵ Поли(этилакрилат-со-итаконат) (25), содержащий две ионные группы в одном звене,



проявляет большую склонность к кластерообразованию, чем аналогичный иономер на основе полистирола, для которого характерно формирование лишь нескольких мультиплетов. Это подтверждается величинами логарифма релаксационного модуля (6–9 Па), тангенса угла механических и диэлектрических потерь (от 0 до 2.5) данных сополимеров²⁵⁶ и значительно более низким значением T_g полиэтилакрилатной матрицы по сравнению с полистирольной (на $\sim 125^\circ\text{C}$).²⁵⁷

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что благодаря присутствию ионов для иономеров характерно микрофазовое разделение на полярные и неполярные домены не только в массе или набухом состоянии, но и в растворе. Ионные пары и мультиплеты обнаружены в гелях полиметакрилата натрия в метаноле²⁵⁸ и

в метанольном растворе ПАК, нейтрализованной одновалентными катионами.²⁵⁹ Согласно модели, предложенной в работах^{260, 261}, в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ионные пары полимерной цепи претерпевают коллапс и далее ассоциируются в мультиплеты, переходя в «сверхколлапсированное состояние», или в ионный режим. В полярных растворителях ионные пары диссоциируют, и полимер превращается в полиэлектролит. Характер взаимодействий, ответственных за то или иное состояние, зависит от природы растворителя и противоионов, а также от типа ионных групп в полимере и от pH среды. Например, в случае двухвалентных комплексообразующих катионов, таких как Cu^{2+} или VO^{2+} , анионные фрагменты полимерной цепи могут объединяться в заряженные ассоциаты даже в полярных средах (в воде).²⁶²

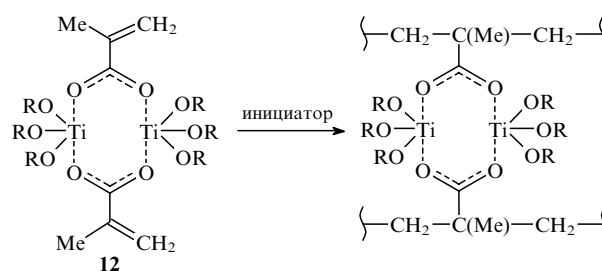
Различные виды агрегатов типа «кластеры кластеров» выявлены и для органо-неорганических гибридных полимеров, содержащих оксометаллические кластерные звенья (см. раздел II.5), хотя природа их формирования в настоящее время не ясна.²⁶³

2. Морфология и топологическая структура металло(со)полимеров

Структурная организация металло(со)полимеров на основе карбоксилатов металлов определяется наличием металло-содержащего координационного полиэдра, полифункциональным характером исходной мономерной соли и разнообразием природы меж- и внутримолекулярных связей полимерных цепей. Несмотря на регулярную, преимущественно синдиотактическую, структуру полимеров (см. разд. III.2.в) и развитую систему межмолекулярных взаимодействий, создающих благоприятные условия для компактной упаковки полимерных цепей и для кристаллизации, большинство рассматриваемых металлосополимеров — аморфные. По-видимому, это связано с большим числом поперечных связей и наличием ионных групп, приводящих к увеличению жесткости цепей макромолекулы и вследствие этого затрудняющих их укладку.

а. Трехмерные сетчатые полимеры

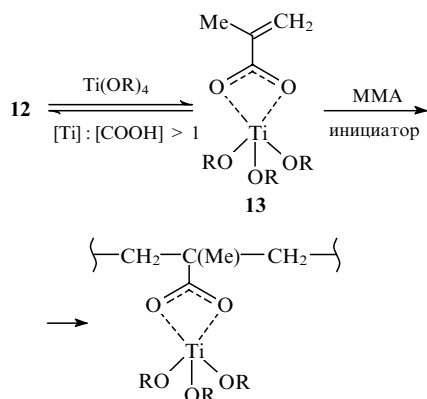
Даже незначительное изменение химического состава или природы координационных связей в исходной мономерной соли приводит к изменению структуры и свойств полимерного продукта. Это можно продемонстрировать на примере метакрилатных производных алкоксидов титана(IV).^{69, 264} Как было показано ранее (см. разд. II.3), молекулу $\text{Ti}(\text{OR})_3 \cdot (\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ можно описать равновесными структурами **12** и **13** в случае $\text{R} = \text{Pr}^i$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{Bu}^n$; или структурами **12**, **13** и **14** в случае $\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{tert-C}_5\text{H}_{11}$; или структурой **15** в случае $\text{R} = \text{Bu}^n$ (см.⁶⁹). Присутствие в молекуле $\text{Ti}(\text{IV})$ -содержащего мономера **12** бидентатного карбоксилатного мостика обуславливает формирование трехмерного сетчатого полимера в реакциях (со)полимеризации.



В работе²⁶⁴ исследована реакция этерификации алкоксидов титана тетра- (сополимер МАК, ММА, ЭА и этилметакрилата) и терполимерами (сополимер МАК, ММА и бутилметакрилата), содержащими кислотные группы. Показано, что формирование сшитых структур можно эффективно контролировать отношением содержания тетраалкоксида титана (в моль) к содержанию кислотных групп (в г-экв), природой алкоксидных групп, концентрацией и составом исходного полимера. При отношении $[Ti]:[COOH] \leq 1$ авторы наблюдали мгновенное формирование трехмерного геля. Однако при постепенном увеличении содержания алкоксида титана ($[Ti]:[COOH] > 1$) характер смеси изменялся — гель становился менее плотным и при определенной величине этого отношения, которая была названа «пороговой», гель переходил в стабильный раствор. В ИК-спектрах полимерной пленки, полученной из этого раствора, проявлялись полосы колебаний СОО-группы: $\nu_{as} = 1550 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s = 1450 \text{ см}^{-1}$, что указывало на бидентатно-хелатную координацию карбоксилатной группы с атомом титана ($\Delta\nu = 100 \text{ см}^{-1}$). При образовании сшитых полимеров важную роль играет также лигандное окружение атома металла в мецепочечном пространстве. Так, чем длиннее алкильный заместитель в $Ti(OR)_4$, тем ниже пороговая величина отношения $[Ti]:[COOH]$ и тем легче происходит формирование хелатных структур.⁶⁹

R	Et	Pr ⁿ	Pr ⁱ	Bu ⁿ	CH ₂ CH(Et)Bu ⁿ
Пороговая величина $[Ti]:[COOH]$	13	12	17	7	3

Эти выводы были успешно использованы для предотвращения образования трехмерной сетки в ходе сополимеризации алкоксидов метакрилата титана(IV) с ММА.



Эффективность сшивания образующегося геля возрастает при повышении концентрации исходного метакрилата натрия в присутствии сшивающего агента — *N,N*-метиленис(акриламида).²⁶⁵ Особенно чувствительными к изменению взаимного расположения цепей оказываются диэлектрические свойства полимеров. Об этом свидетельствует резкое увеличение значения действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') сухих сшитых металлополимеров с повышением концентрации исходной соли в гидрогеле (рис. 16). Такое изменение ϵ' связывают с присутствием остаточной воды, содержание которой определяется структурой полимерной сетки.

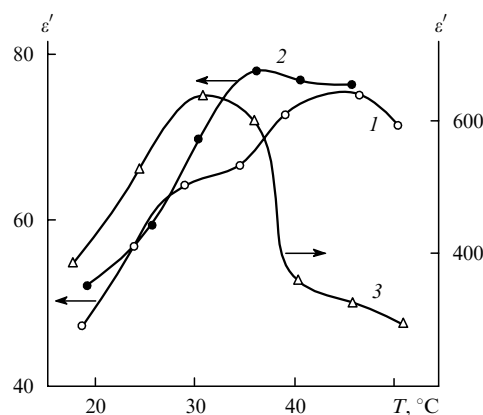
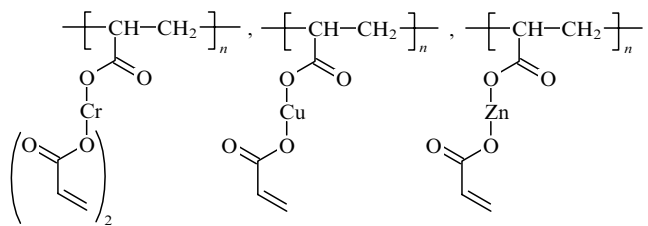


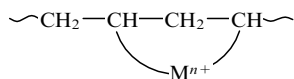
Рис. 16. Температурные зависимости ϵ' для образцов сшитого полиметакрилата натрия при исходной концентрации метакриловой кислоты 20 (1), 30 (2) и 40% (3) (1 кГц).²⁶⁵

6. Взаимопроникающие полимерные сетки

Способность к формированию пространственно-сшитых структур металлосополимеров имеет большое значение при получении на их основе полимерных смесей, сплавов и предоставляет широкие возможности для модифицирования свойств полимеров. Как известно, взаимопроникающие полимерные сетки (ВППС) являются комбинацией двух сшитых полимеров, причем синтез и сшивание (по крайней мере одного из них) проводится в присутствии второго. В качестве основных компонентов таких систем могут выступать, с одной стороны, полиакрилаты металлов (например, цинка,^{266,267} хрома и меди²⁶⁷) или их мономерные соли, а с другой — виниловые мономеры либо их (со)полимеры. Как правило, используют еще дополнительный сшивающий агент, например дивинилбензол (ДВБ) (до 20–25 мол.%). В литературе описаны примеры получения взаимопроникающих полимерных сеток на основе различных полиакрилатов металлов.^{93,268–270} Используемые в качестве предшественников полиакрилаты металлов в большинстве случаев представляют собой линейные полимеры, растворимые в бензоле, ДМФА, ДМСО, диоксане (см.^{266,267,269,270}) и содержащие какое-то количество непрореагировавших акрилатных фрагментов.



Число ненасыщенных связей зависит от природы мономерной соли, типа реакции и степени конверсии мономера и для бифункциональных карбоксилатов, по разным оценкам, составляет от 4 до 49%.^{212,213,271} Практически во всех исследованных случаях величина ненасыщенности < 0.5 . Уменьшение количества оставшихся двойных связей можно связать, например, с формированием внутримолекулярных циклических структур:



Нельзя также исключать и акты межмолекулярной циклизации, которые приводят к сшитым цепям. Так, при нагревании полиакрилата кобальта в течение 0.5 ч при 100, 150 и 200°C в ИК-спектре наблюдали значительное уменьшение интенсивности полосы колебаний оставшихся двойных связей (при 1640 см⁻¹), а при нагревании до 250°C данная полоса практически исчезала.¹⁹⁰ Однако роль циклизации в процессах сшивания анализируемых систем чаще всего незначительна. Например, при получении ВППС на основе полиакрилата цинка, стирола и ММА с увеличением концентрации полимерной соли возрастают степень набухания полимерной сетки (в ДМФА) и средняя молекулярная масса цепей между сшивками (M_c) (табл. 18).²⁶⁶ В то же время в случаях, когда в качестве исходного компонента ВППС используется мономерная соль, наблюдаются обратные эффекты: с увеличением ее концентрации увеличивается степень сшивки, но уменьшаются степень набухания и M_c .⁹²

Таблица 18. Влияние концентрации полиакрилата цинка(II) на свойства взаимопроникающих полимерных сеток, полученных на его основе.²⁶⁶

Концентрация, 10^{-2} моль · л ⁻¹	Выход, %	Набухаемость, %	M_c , г · моль ⁻¹
14.49	6.3	41.4	322
9.66	16.7	39.3	294
4.78	20.8	37.0	241
2.42	24.0	36.1	198

Примечание. Концентрации инициатора, стирола, ММА и ДВБ составляют $5.19 \cdot 10^{-3}$, 1.38, 1.44 и 0.83 моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно.

Анализируемые полимерные сетки состоят из непрерывной фазы одного компонента с характерными включениями сферической,²⁶⁹ ячеистой⁹² или других форм второго компонента (рис. 17).

Многие физико-химические свойства полимерных смесей в первую очередь определяются совместимостью их компонентов. О степени совместимости двух полимеров можно судить по температуре стеклования. Так, система полиакрилат мышьяка – полиакрилонитрил (ПАН) (соотношение 1 : 1)²⁶⁹ имеет две близкие по значению T_g (146 и 152°C), что

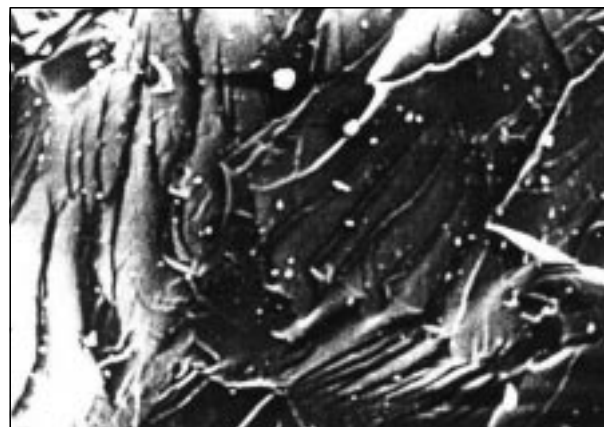


Рис. 17. Микрофотография полимерной сетки на основе полиакрилата цинка и сополимера стирола с MMA (увеличение 790).²⁶⁶

свидетельствует о достаточно гомогенном распределении двух фаз, каждая из которых обогащена одним из полимеров. Исследования состава полимерных смесей методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждают формирование полимерного сплава и в смеси полиакрилат висмута – ПАН, причем была обнаружена одна, довольно высокая, температура стеклования (281°C). Эффективной совместимости полимерных компонентов, вероятно, способствуют межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия и образование комплексов при участии CN-групп ПАН и ионов металла полиакрилата. Это подтверждается смещением валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в длинноволновую область в ИК-спектрах полимерных сплавов (от 2260 до 2241 и 2243 см^{-1} для систем полиакрилат висмута – ПАН и полиакрилат мышьяка – ПАН соответственно).

в. Гибридные супрамолекулярные структуры

Как отмечалось выше (см. раздел II.5), для биядерных карбоксилатов металлов общей формулы $M_2(O_2CR)_4L_2$ характерно строение типа фонарика (см. рис. 2). При полимеризации биядерных карбоксилатов с линейными дикарбоксилатными мостиками формируются высокосимметричные двумерные структуры (рис. 18*a*), а благодаря межплоскостным взаимодействиям в таких системах создается бес-

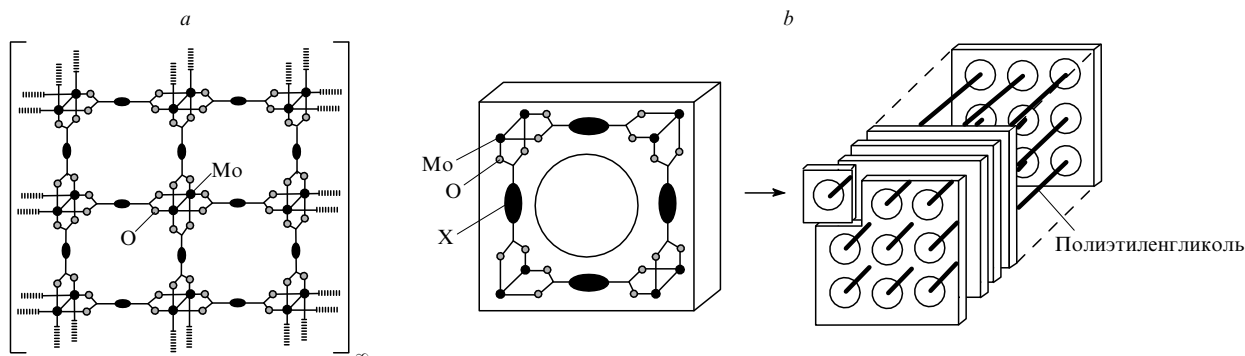
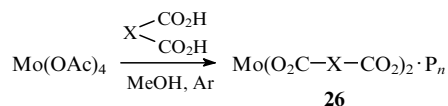


Рис. 18. Структура координационных полимеров на основе дикарбоксилатов металлов (*a*) и схема формирования линейных микропор, в которые могут входить цепи полиэтиленгликоля (*b*).²⁷²

конечная цепь линейных микропор (рис. 26, *b*). Такую структуру имеют фумараты и *транс,транс*-муконаты, содержащие биядерные ионы Mo_2^{4+} (см.^{272–274}) и Rh_2^{4+} (см.²⁷⁵) или звенья $\text{Ru}^{2+} - \text{Ru}^{3+}$ (см.²⁷⁶). Синтез дикарбоксилатов металлов рассматриваемого типа в присутствии линейных полимеров, например полиэтиленгликоля, приводит к формированию супрамолекулярных комплексов включения **26**.^{272, 273}



$\text{X} = \text{CH}=\text{CH}, \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH};$

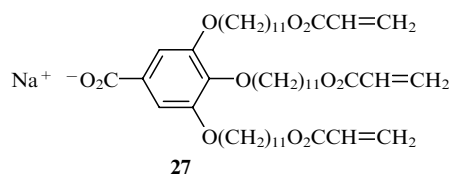
$\text{P}_n = \text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}]_n-\text{H} \text{ (R = H, Me)}.$

Образующиеся продукты представляют собой нековалентно-связанные ансамбли супрамолекул типа «гость–хозяин»: в линейных микропорах располагается полимерная цепь (см. рис. 18, *b*). В комплексах фумарата молибдена(II) с полиэфирами²⁷² число включенных молекул полимера-гостя зависит от молекулярной массы последнего: в случае полиэтиленгликоля оно максимально при молекулярной массе полимера > 3000 , что составляет 4 звена этиленгликоля на 1 звено Mo_2 , а в случае полипропиленгликоля эта величина вдвое меньше из-за большего размера мономерного звена.

Среди перспективных направлений синтеза полимерных супрамолекулярных структур можно отметить интеркаляцию акрилат-ионов с последующей полимеризацией *in situ* в молекулах слоистых двойных гидроксидов металлов (LDH) как «хозяина» неорганической природы.^{277, 278} В соответствии с этим подходом были получены акрилатные и полиакрилатные наноккомпозиты, содержащие $\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -карбоксилатные фрагменты ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$).^{279, 280} В случае Fe-интеркалятов в ходе последовательных стадий синтеза

удается выделить мономерные (рис. 19, *a*) и полимерные (см. рис. 19, *b, c*) системы, в то время как для Co- и Mn-содержащих наноккомпозитов интеркаляция и полимеризация происходят в одну стадию с образованием полиакрилатных структур (см. рис. 19, *c, d*). В зависимости от условий синтеза межслоевые расстояния в таких материалах составляют 7.8–12.5 Å.

Наряду с микро- и мезопористыми соединениями в качестве высокоорганизованных сред для получения супрамолекулярных систем часто используют жидкие и органические кристаллы, мицеллы, двухслойные липиды и др.²⁸¹ Так, при смешении поли(*n*-фениленвинилена) (ПФВ) с амфифильными акрилатными мономерами или их предшественниками, например солью **27**,^{282, 283}



образуется обращенная лиотропная жидкокристаллическая фаза, в которой полимер — поли(*n*-фениленвинилен) — пронизывает гексагональную структуру и ориентируется параллельно оси *c* (рис. 20).

Фотополимеризация акрилатной соли **27** и последующий нагрев сшитой матрицы приводят к формированию гибридного материала с более интенсивными флуоресцирующими свойствами по сравнению с объемным поли(*n*-фениленвиниленом). Отметим, что в случае аналогичной соли $\text{Eu}(\text{III})$ ²⁸³ в эмиссионном спектре появляется новая интенсивная полоса при 670 нм, что свидетельствует о взаимодействии катиона металла с цепями ПФВ с возможным переносом энергии между компонентами.

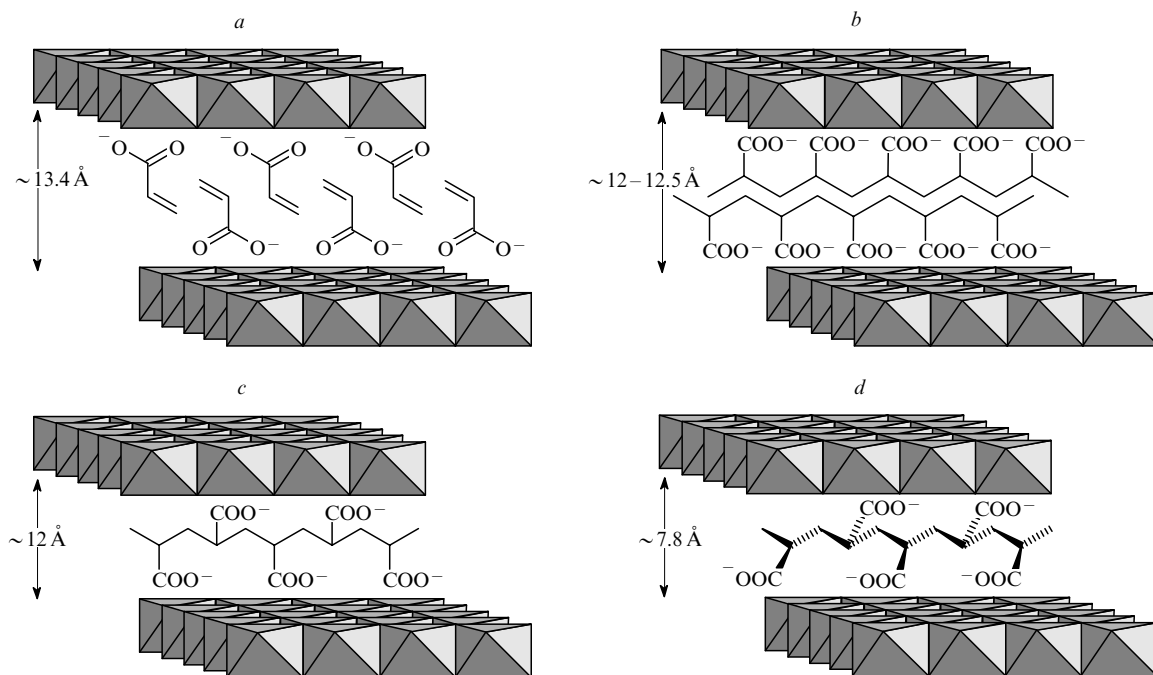


Рис. 19. Схематическое изображение интеркалированных наноккомпозитов: LDH($\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -acrylate) (*a*), двухслойного LDH($\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -polyacrylate) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) (*b*) и монослойных LDH($\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}$ -polyacrylate) ($\text{M} = \text{Fe}$ или Co) (*c*), Mn или Co) (*d*).²⁷⁹ Слоистые двойные гидроксиды получены твердофазным синтезом (*b, c*) и соосаждением (*d*).

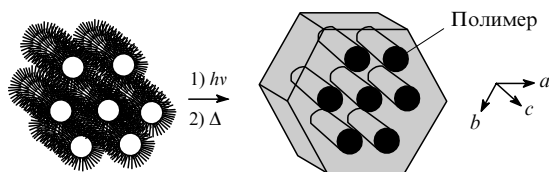
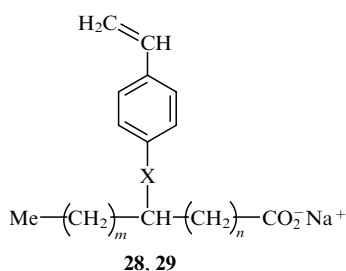


Рис. 20. Схема стабилизации лиотропной жидкокристаллической фазы полимеризацией акрилатного мономера.²⁸²

Размеры обращенной гексагональной фазы зависят от природы металла и типа металл-карбоксилатного взаимодействия,^{283, 284} а для амфифильных мезогенных металло-содержащих мономеров *n*-стирил- (**28**) и *n*-стирилокси-октадеканоатов (**29**) — еще и от длины и строения алифатической цепи.²⁸⁵



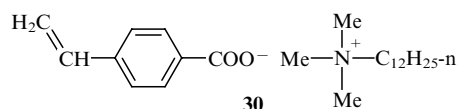
X — отсутствует (**28**), X = O (**29**); $m + n = 15$.

Для систем, содержащих жидкокристаллические соли мезогенных металломономеров и наноструктурированные полимеры и композиты на их основе, с помощью РФА найдены межплоскостные расстояния (d_{hkl}) в кристаллической решетке гексагональной мезофазы, которые определяются зарядом и размером иона металла (табл. 19).^{283, 284} Соли на основе трехвалентных ионов лантанидов имеют меньшие размеры элементарных ячеек по сравнению с аналогичными солями двухвалентных переходных металлов, что согласуется также с данными ИК-спектроскопии по типу координации карбоксилатного иона (см. раздел II.2). Более сильная хелатная координация карбоксилатной группы с ионом лантанида ($\Delta\nu = 96-97 \text{ см}^{-1}$) приводит к

уменьшению общего размера амфифильной молекулы и обеспечивает более плотную упаковку молекулы. Ионы металлов большего размера при одинаковой величине заряда более склонны к формированию ламелярной или регулярной гексагональной структуры. Например, соли калия образуют ламели с межканальным расстоянием в $38.9 \text{ \AA}$, в то время как для *n*-стирилоктадеканоата натрия (**28**) характерна четко выраженная обращенная гексагональная фаза с $r = 41.9 \text{ \AA}$.²⁸⁴

Среди аналогичных солей размер мезофазы, образуемой *n*-стирилоктадеканоатом меди, самый маленький. Данные РФА указывают на формирование термотропной колончатого-гексагональной фазы, что связано с особенностями биядерной структуры, характерной для карбоксилатов меди (см. раздел II.2.а). Важно отметить, что в ходе полимеризации и сшивания цепей микроструктура жидкокристаллической фазы существенно не изменяется (см. табл. 19).

Аналогичный подход к синтезу высокоорганизованных систем применили при получении полимерных мицелл на основе 4-винилбензоатного мономера **30**.



Стержнеобразная форма молекулы **30** сохраняется в ходе радикальной полимеризации, а образующийся продукт термически стабилен и не диссоциирует в разбавленных растворах.²⁸⁶

Ориентирующее влияние «материнской» полимерной цепи и невалентные взаимодействия способствуют формированию упорядоченных полиэлектролитных комплексов в ходе матричной полимеризации метакрилата²⁸⁷ или акрилата²⁸⁸ натрия в присутствии гидрохлорида поли(аллил-амин) в качестве темплатной полимерной молекулы (рис. 21,а). Кинетические эффекты реакции (высокая начальная скорость полимеризации и ее зависимость от молярного соотношения темплатных звеньев и мономера) согласуются с преимущественным ростом дочерних цепей по так называемому zip-механизму, в соответствии с которым молекулы мономера первоначально адсорбируются на темплатной макромолекуле, а затем осуществляется их рост. Однако

Таблица 19. Данные РФА наноструктурированных полимеров на основе жидкокристаллических солей мезогенных металломономеров **28** и **29**.^{283, 284}

Ион металла	Соединение 28 ^a			Соединение 29 ^b									
				мономерная смесь					после полимеризации				
	<i>d</i> ₁₀₀	<i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₂₀₀	<i>d</i> ₁₀₀	<i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₂₀₀	<i>r</i> ^c	фаза ^d	<i>d</i> ₁₀₀	<i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₂₀₀	<i>r</i> ^c	фаза ^d
Na ⁺	34.5	20.2	17.5	36.7	21.1	18.3	42.1	ОГ	35.7	20.5	17.7	41.0	ОГ
K ⁺	—	—	—	38.2	19.5	13.0	38.8	Л	38.2	19.2	13.0	38.6	Л
Ca ²⁺	—	—	—	30.9	18.1	15.7	36.1	ОГ	30.4	17.7	15.4	35.4	ОГ
Mg ²⁺	—	—	—	28.9	16.9	14.6	33.6	ОГ	28.1	16.5	14.2	32.9	ОГ
Ni ²⁺	35.8	20.8	18.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co ²⁺	35.6	20.3	17.7	27.7	15.9	13.8	31.9	ОГ	28.2	15.6	13.6	31.5	ОГ
Cd ²⁺	35.0	20.6	18.0	30.0	17.4	15.3	34.9	ОГ	29.5	17.2	15.1	34.5	ОГ
Cu ²⁺	—	—	—	23.0	13.3	11.5	26.7	КГ	22.6	13.1	11.4	26.2	КГ
Eu ³⁺	30.2	17.6	15.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce ³⁺	30.9	17.8	15.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Величины d даны в $\text{\AA}$. ^a После полимеризации системы **28** (85 мас.%) — H₂O (10 мас.%) — 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (ГМП, 5 мас.%); ^b после полимеризации системы **29** (87 мас.%) — ДВБ (7 мас.%) — H₂O (5 мас.%) — ГМП (1 мас.%); ^c r — межканальное расстояние, $\text{\AA}$; ^d обозначения фаз: ОГ — обращенная гексагональная, Л — ламелярная, КГ — колончатого-гексагональная.

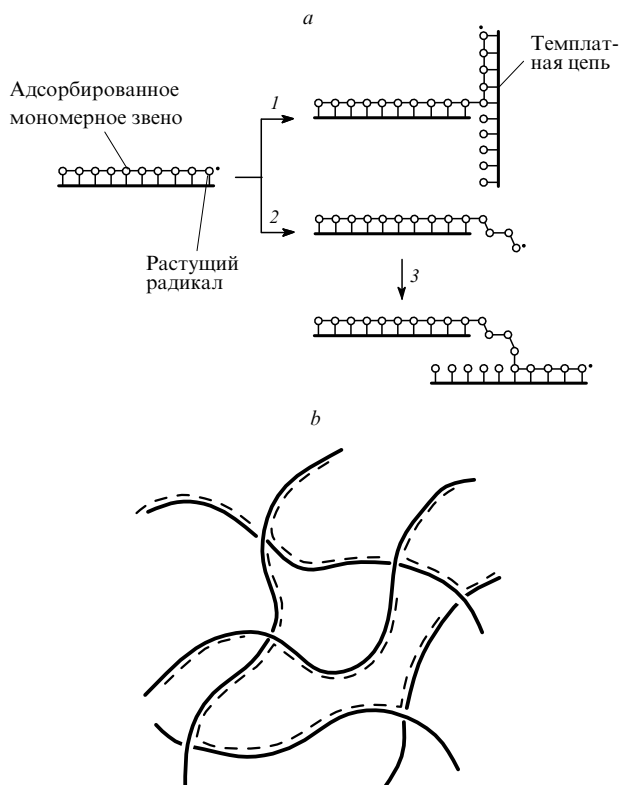


Рис. 21. Механизм темплатной полимеризации метакрилата натрия в присутствии гидрохлорида поли(аллиламина) (а) и схематическое изображение сетчатой структуры образующегося полимера (b).²⁸⁷

1 — образование узлов сетки, 2 — присоединение неадсорбированного мономера, 3 — формирование линейной цепи.

могут наблюдаться и отклонения от идеального zip-механизма: например, в тех случаях, когда растущий радикал реагирует с мономером другой темплатной цепи или когда в процессе роста цепи происходит вовлечение неадсорбированных молекул мономера с последующим присоединением другой темплатной цепи. В таком случае полимеризация становится диффузионно-контролируемой, и ее скорость уменьшается. Это приводит к формированию продукта с сетчатой структурой (см. рис. 21, b).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что молекулярная организация металлополимеров может быть различной: от линейных полимеров до двух- и трехмерных пространственных сеток и супрамолекулярных структур. Структурно-химический контроль полимеризации на всех уровнях организации металло(со)полимеров — молекулярном, топологическом и надмолекулярном — позволяет получать новые материалы с комплексом ценных свойств.

V. Свойства и области применения металло(со)полимеров

Свойства металло(со)полимеров, а также модифицированных с участием карбоксилатов металлов традиционных полимеров во многом определяются способностью ионов металлов к образованию ионных и координационных связей, возможностями реализации электронных переходов в атомах металлов под действием как электрического поля, так и высокоэнергетических излучений, проявлением когезионных и адгезионных взаимодействий, а также геометрическими и конфигурационными особенностями строения металлокомплексов.

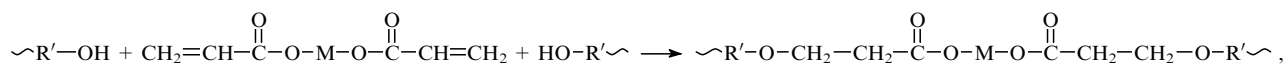
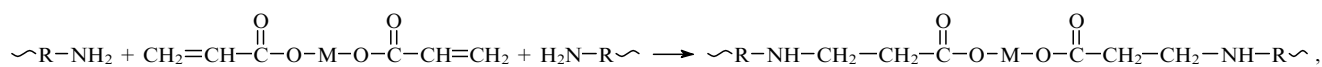
1. Улучшение свойств полимерных материалов за счет сшивания с помощью мономерных и полимерных солей

Как было показано выше, возможны различные механизмы сшивания полимеров с участием карбоксилатов металлов: (со)полимеризация мономерных солей; сшивание за счет дополнительного межцепного координационного взаимодействия иона металла с электрононасыщенным гетероатомом; полимеризация оставшихся двойных связей в полимерах; использование агрегатов и мультиплетов в молекулах иономеров как узлов физической сетки и др. Например, при фотополимеризации акрилатов металлов в матрице желатины происходит сшивание цепей по механизму присоединения NH_2 - и OH -групп желатины к двойной связи акрилатов (схема 1).^{289, 290}

После сшивания металлокарбоксилатных (со)полимеров значительно повышается их термо- и теплостойкость по сравнению с безметалльными аналогами. Температуры деструкции (T_d) металлосодержащих макромолекул обычно превышают 300–400°C. Так, для полиметакрилатов лития и натрия T_d равны 457 и 491°C соответственно.³¹ При высоких температурах происходит и разложение полиакрилатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) (табл. 20).²⁹¹ Уменьшение массы таких полимеров в процессе нагревания до 210°C вызвано выделением метанола (обычно применяемый при полимеризации растворитель), окклюдированного в полимере. Второй эндотермический пик относится к разложению полимерных солей. Термостойкость полиакрилатов зависит от природы иона металла и изменяется в ряду $\text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Сшивающее действие карбоксилатов металлов проявляется при получении сополимеров на их основе. Так, с увеличением содержания метакрилата свинца от 5 до 25 мас.% в составе терполимеров метакрилата свинца(II), стирола и метакриловой кислоты²⁹² начальная температура их деструкции, соответствующая 5%-ной потере массы в атмосфере азота, повышается от 350 до 380°C, при этом изменяется и температура стеклования — от 126 до 148°C. Добавление лишь 0.5 мол.% кластерного мономера $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_{12}$ в сополимеризующуюся

Схема 1



R, R' — макромолекулы желатины.

Таблица 20. Результаты исследования термического разложения полиакрилатов металлов в атмосфере азота.

Металл	Процесс	ДТГА ^a		ТГА ^a		ДТА ^b	
		пик температуры, °C	область, °C (см.°)	потеря массы, %	общая потеря массы в области 25–500 °C	пик температуры, °C	область, °C (см.°)
Zn(II)	Потеря MeOH	84	< 210	14.5	51.5	90	< 210
	Разложение	418	360–460	35.0		416	397–440
Co(II)	Потеря MeOH	96	< 210	18.0	60.5	110	< 210
	Разложение	410	370–480	39.4		413	403–450
Ni(II)	Потеря MeOH	93	< 210	22.0	65.5	102	< 210
	Разложение	368	300–415	40.0		374	360–415

^a (Д)ТГА — (дифференциальный) термогравиметрический анализ; ^b ДТА — дифференциальный термический анализ; ^c указана область изменения температуры.

систему приводит к повышению T_d полистирола на 50°C, а ПММА — на 110°C.^{293, 294} Плотность сшивания в кластер-содержащих сополимерах указанного типа еще более увеличивается за счет полимеризации оставшихся двойных связей, например при пост-термической обработке сополимеров метакрилата $Mn_{12}O_{12}(O_2CC(Me)=CH_2)_{16}(H_2O)_4$ с ММА.²⁹⁵ Характерно, что образующиеся металлосодержащие сополимеры отличаются композиционной однородностью, о чем свидетельствуют данные ДСК, а именно, единственное значение T_g , которое зависит от содержания кластерных звеньев в сополимере.

Для ионсодержащих сополимеров, полученных при низких степенях превращения мономеров, весьма существенна роль ионных сшивок. Об этом свидетельствует рост T_g сополимеров с увеличением концентрации ионсодержащего компонента (табл. 21).^{242, 296, 297}

Установлено²⁹⁸ хорошее соответствие между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями T_g по уравнению:

$$T_g = \frac{m_A T_{gA} + K_g m_B T_{gB}}{m_A + K_g m_B} + q m_A m_B, \quad (12)$$

где T_{gA} и T_{gB} — температуры стеклования гомополимеров А и В, m_A и m_B — массовые доли компонентов А и В в сополимере, K_g — константа сополимера ($K_g = T_{gA}/T_{gB}$), параметр q учитывает специфические взаимодействия в системе и может использоваться для оценки эффективности сшивок в ней.

Температуры стеклования полиакрилатов цинка, кобальта и никеля (см. табл. 21), определенные экстраполяцией температур стеклования сополимеров к нулевому содержанию стирола, близки к T_g поли(мет)акрилатов других металлов, например натрия (363°C) и лития (359°C),³¹ а T_g полиакрилата хрома оказалась значительно ниже (254°C).¹⁶⁷

Соли металлов на основе неперелых карбоновых кислот широко используют в качестве сшивающих агентов при отверждении ненасыщенных полиэфирных смол и при вулканизации каучуков. Наряду со значительным улучшением механических характеристик таких композитов повышается их термическая стабильность по сравнению с исходными материалами.^{299–302} Например, прочность на разрыв композита на основе диметакрилата магния и винил-ацетатного каучука составляет 22.5 МПа, а удлинение на разрыв превышает 300%, и это значение сохраняется даже при содержании метакриловой соли < 50 мол.%.³⁰⁰ Эпоксидные смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, полученные в присутствии акрилата хрома(III), характеризуются повышенной термической стабильностью.⁴³ Модифицированные таким образом эпоксидные полимеры имеют высокую электропроводность — $(4.6–6.1) \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ранее аналогичные свойства были выявлены для блочных сополимеров акрилатов хрома,⁴² меди²¹⁶ и никеля.²¹⁸

2. Радиационная стойкость, фотофизические и оптические свойства металло(со)полимеров

При воздействии ионизирующего излучения на атом или ион металла, как правило, образуются низкоэнергетические электроны, при переходе которых с одного уровня на другой наблюдаются различные радиационные эффекты полимерной матрицы. Существенным фактором является содержание металла в полимере: при небольших концентрациях металла происходит деструкция или сшивание полимерной матрицы, а при больших содержаниях (30–50 мол.%) сополимеры

Таблица 21. Температуры стеклования сополимеров стирола с акрилатами металлов.²⁹⁶

Металл	Содержание акрилата, мас. %	T_g , °C	
		эксперимент	расчет
Отсутствует	0	87	
Zn(II)	7.05	103	102
	10.41	107	109
	13.07	114	114
	22.77	134	133
	29.84	146	146
	100	423	—
Co(II)	1.76	94	91
	4.20	97	95
	8.53	103	104
	11.26	109	109
	17.06	115	119
	100	368	—
Ni(II)	2.04	95	92
	3.80	98	96
	6.01	102	100
	11.29	109	111
	13.74	114	116
	100	410	—

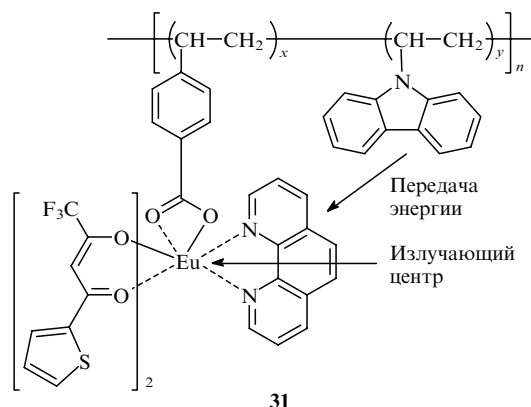
приобретают защитные свойства от различных видов излучения. Такими свойствами обладают гомополимеры (мет)акрилатов магния, цинка, стронция, кадмия, меди, ртути и свинца, а также их сополимеры с ММА и тетра(этиленгликоль)диакрилатом.³⁰³ Хорошие защитные свойства таких полимеров сочетаются с оптической прозрачностью материала. Так, светопропускаемость оптических смол на основе сополимеров солей винилбензойной или метакриловой кислот с разными металлами (Pb, Ba, Sr, Zn, Ti, Zr, Th и др.) и виниловых мономеров превышает 80%.³⁰⁴ Относительная прозрачность сополимеров (мет)акрилата свинца с алкил-акрилатами достигает 88%. Этот материал был использован при изготовлении прозрачных фильтров для рентгеновского излучения.³⁰⁵

Аналогичные оптические свойства проявляют и трехкомпонентные сополимеры Ст–МАК–метакрилат свинца(II).²⁹² Они прозрачны в области видимого света. Величина коэффициента преломления (n_D) уменьшается с увеличением содержания метакриловой кислоты и, наоборот, увеличивается при увеличении доли соли металла в сополимере вплоть до 40 мас.%. Эти данные, а также высокое (по сравнению с другими сомономерами) значение n_D для гомополимера $Pb(O_2CC(Me)=CH_2)_2$ (1.622) позволяют предположить, что добавки метакрилата свинца(II) в сополимеризующуюся систему могут значительно изменять коэффициент преломления оптических смол и повышать их радиационную стойкость. Даже при низком содержании $Pb(O_2CC(Me)=CH_2)_2$ (~5 мас.%) поглощение рентгеновских лучей его терполимером со стиролом и МАК весьма высокое (97.2% для энергии излучения $E_X = 8.04$ кэВ), а при содержании соли 25 мас.% наблюдается полное поглощение излучения. В качестве радиационно-защитного материала используют и сополимеры моно(алкил)итаконатов свинца.³⁰⁶ Сополимеры метакрилата кадмия и алкилметакрилатов представляют собой прозрачный матовый материал; его применяют для защиты от воздействия нейтронов.³⁰⁶

Необычно ведут себя металлополимеры под действием неионизирующих излучений. Полимерная природа лиганда обуславливает специфические люминесцентные и фотохимические свойства макромолекулярных комплексов. Особенно наглядно это можно продемонстрировать на примере лантанидных солей, фотолюминесцентные свойства которых хорошо известны. Например, при переходе от метакрилатов европия и тербия к их гомополимерам наблюдается значительное уменьшение интенсивности флуоресценции: почти на порядок для ионов Eu^{3+} и в 4 раза для Tb^{3+} (см.^{117,307}), что связано с наличием эффективного концентрационного тушения люминесценции благодаря высокому содержанию металла (до 50 мас.%) в металлополимере. Аналогичные явления могут быть вызваны также слабым поглощением излучения ионом металла и отсутствием эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровни излучающего центра.

Существуют два подхода к повышению интенсивности флуоресценции рассматриваемых металлополимеров. Первый способ состоит во введении в макромолекулу органического лиганда, способного осуществлять транспорт абсорбированной энергии на ион РЗЭ. Вторым методом заключается в увеличении поглощающей способности иона металла за счет изменения его пространственного окружения. В качестве хромофорных групп, усиливающих электронный транспорт, для непредельных солей РЗЭ могут использоваться такие лиганды, как дибензоилметан,^{308,309} 1,10-фенантролин,^{70,310} салицилат- (см.³¹¹) и нафтоат-анионы.³¹² При необходимости удается вводить в состав

металлополимера несколько таких группировок. Например, сополимеризацией мономерного комплекса на основе 4-винилбензоата⁷⁰ (или метакрилата³¹⁰) европия(III) с *N*-винилкарбазолом получены бифункциональные сополимеры **31**, содержащие два канала передачи энергии (карбазольный и фенантролиновый фрагменты осуществляют транспорт дырок и электронов соответственно).



Следствием такого сочетания различных функциональных групп в макромолекулярной цепи является заметное улучшение люминесцентных свойств, прежде всего увеличение интенсивности люминесценции металлополимеров по сравнению с мономерными солями РЗЭ. Так, интенсивность люминесценции при энергии возбуждения $\lambda = 300$ нм для сополимера бис(нафтоат)акрилата европия(III) с метилметакрилатом почти в 8 раз выше, чем для соответствующего мономерного комплекса.³¹²

Доказательством переноса энергии возбуждения с хромофорных групп на ион лантанида служат спектры возбуждения люминесценции. Действительно, в соответствующих спектрах³⁰⁸ металлополимера акрилатбис(добензоилметаната) европия(III) с ММА помимо дискретных линий, обусловленных внутриконтинуальными $f-f$ -переходами иона Eu^{3+} , наблюдаются широкие диффузионные полосы в области 350–500 нм, связанные с электронными переходами в лигандах. Напротив, спектр полиакрилата европия представляет собой набор узких дискретных линий (рис. 22), наиболее интенсивная полоса соответствует переходу $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (при 395 нм), который увеличивает вероятность безызлучательных потерь энергии на верхних возбужденных уровнях Eu^{3+} . Характер спектра указывает на отсутствие переноса энергии возбуждения с уровней поликислоты на резонансные уровни металла, что согласуется с невысокой люминесцирующей способностью данного металлополимера.

Зависимость интенсивности флуоресценции от содержания иона металла в металлополимере, как правило, имеет нелинейный характер. Так, сополимеры акрилатбис(салицилата) тербия с ММА и стиролом³¹¹ имеют максимальные интенсивности люминесценции при содержании металла 3.8 и 2.8 мас.% соответственно. Аналогичные зависимости обнаружены и в работе³¹². Отметим, что для полимерных систем, в которых акрилатные комплексы Eu и Tb выступают в качестве химически не связанных допирующих агентов, характерно концентрационное тушение эмиссии. В работе³¹³ исследованы спектры люминесценции полимерных систем, которые содержали добавки насыщенного карбоксилата РЗЭ. В качестве сомономеров в таких системах использовались метакрилаты тех же металлов. Показано, что введение последних в макромолекулярную цепь в качестве сомоно-

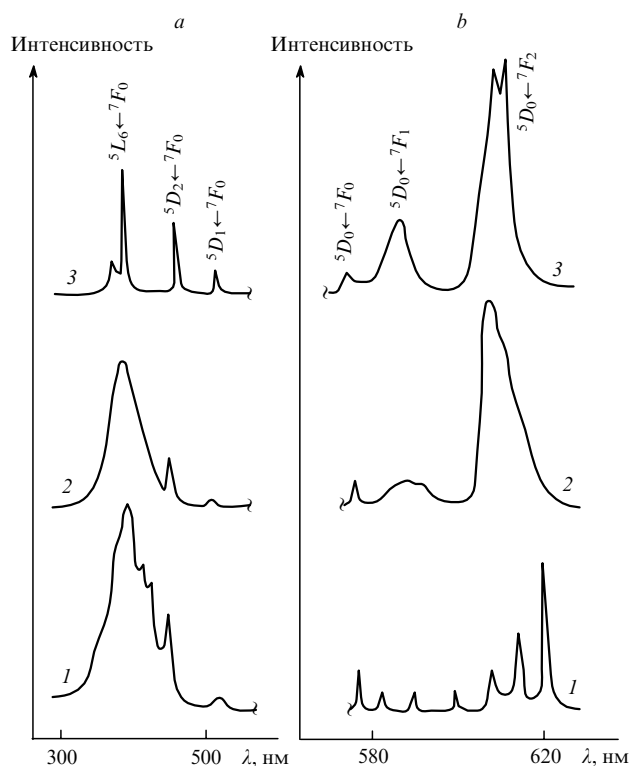


Рис. 22. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda = 612$ нм, 77 К) (а) и спектры люминесценции (77 К) акрилатбис(дibenзоилметаната) европия (III) (1), его сополимера с MMA (2) и полиакрилата европия (3) (b).³⁰⁸

меров приводит к увеличению интенсивности характеристической полосы эмиссии (почти в 10 раз в случае метакрилата европия и в 3 раза в случае метакрилата тербия) по сравнению с интенсивностью этой полосы в системах, содержащих октаоаты этих металлов.

Следует отметить, что существуют различные представления о механизме дезактивации люминесценции в рассматриваемых системах. Для многих лантанидных полимеров дезактивация связана с повышением эффективности кросс-релаксации энергии возбуждения с увеличением локальной концентрации ионов металла в мультиплетах и ионных агрегатах.^{247, 314–316} Значительный вклад в процессы тушения эмиссии могут вносить электростатические мультиполярные взаимодействия,^{311, 317} а также миграция энергии возбуждения лигандов в макрокомплексах.^{311, 312, 318, 319}

Таким образом, стабилизация люминесцирующего центра за счет ковалентного связывания металлокомплекса с полимерной цепью и его гомогенное распределение в макромолекулярной цепи в ходе сополимеризации неперелойной соли позволяют эффективно изменять фотофизические и флуоресцентные свойства металлополимеров. Кроме того, такое модифицирование помогает избежать фазового разделения и ионной агрегации, наблюдающихся в системах, полученных физическим смешением полимера и комплекса РЗЭ. Например, квантовый выход фотолюминесценции терполимера поли(*N*-винилкарбазол)–MMA – комплекс метакрилата европия с бис(бензоилацетонат-1,10-фенантролином) составил 40.28%, что в несколько раз (а в некоторых случаях на порядок) превышает соответствующую величину для низкомолекулярных комплексов и допированных полимерных систем.³¹⁰

На основе материалов, сочетающих в себе функции переносчика зарядов и эмиссионных слоев, способных к испусканию монохроматического излучения и к формированию пленок, можно создавать различные электролюминесцентные устройства, например полимерные светоизлучающие диоды. Так, однослойный монохроматический диод получен из сополимера комплекса бис(тионилтрифторацетонат-4-винилбензоат-1,10-фенантролин)европия с *N*-винилкарбазолом.⁷⁰ Основные его характеристики сопоставимы или даже превышают параметры аналогичных устройств на основе других комплексов Eu^{3+} (см.^{320, 321}).

Перспективы применения металлополимеров как флуоресцентных материалов и лазерно-активных сред стимулируют исследования их термической и фотохимической устойчивости. На фотохимическое поведение металлополимеров оказывают влияние различные факторы, в том числе состав и строение макрокомплекса, микроструктура полимерной цепи, координационное состояние иона металла и др. При УФ-облучении полимерных комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} наблюдается уменьшение интенсивности основных полос поглощения в ИК-спектрах, а в электронных спектрах поглощения появляется полоса в области 270–280 нм, соответствующая колебаниям карбонильных хромофорных групп, что свидетельствует о фотодеструкции макромолекулярного лиганда.³²² Интенсивность люминесценции полиакрилата тербия в процессе УФ-облучения практически не изменяется, в то время как для макромолекулярных комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} на основе сополимеров акриловой кислоты и алкилметакрилатов интенсивность флуоресценции ионов заметно возрастает. По мнению авторов, эффективность разгорания люминесценции металлополимеров связана с уменьшением степени диссипации энергии электронного возбуждения иона металла на высокочастотных колебаниях макролигандов при фотолизе, с большим числом координационно-ненасыщенных структур в сополимерах, с увеличением степени асимметрии ближайшего окружения лантанид-ионов. К влиянию последнего фактора особенно чувствителен электродипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (для Eu^{3+}), в то время как переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (для Tb^{3+}) имеет частично магнитодипольный характер.

Устойчивостью к воздействию УФ-облучения характеризуются терполимеры метакриловой кислоты, метакрилата кобальта или меди (1 мас.%) и фторалкилметакрилатов³²³ или MMA.³²⁴ Неизменность спектральных характеристик позволяет использовать эти полимеры в качестве полосовых и отрезающих светофильтров.

Более высокую фотостабильность, чем сополимеры MMA и метакриловой кислоты, имеют окрашенные родамином 6G тройные металлосодержащие сополимеры MMA, метакриловой кислоты и метакрилатов металлов. Их фотостойкость зависит от природы катиона и возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Er}^{3+}$. Фотодеструкцию сополимеров и фоторазрушение красителя обычно оценивают по относительным изменениям вязкости их растворов (η/η_0) и оптической плотности на длине волны максимума поглощения (D/D_0) до и после облучения смеси светом ртутной лампы (табл. 22).¹⁹³ В качестве характеристики системы используют начальные скорости фотодеструкции (w_n) и фотообесцвечивания (w_D). Наряду с непосредственным фотостабилизирующим влиянием карбоксилатных групп в металлополимерах прослеживается тенденция к заметному снижению параметров w_n и w_D при переходе от сополимеров линейного строения к сетчатым структурам с различной степенью сшивки и с повышением доли стереорегулярности полимера.

Таблица 22. Параметры фотостарения окрашенных родамином 6G сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метакрилатами металлов (0.1 мол. %).¹⁹³

Металл	Радиус катиона, Å	Коэффициент поляризации катиона	Изменение параметра, 10^{-2} отн.ед. $\cdot$ ч ⁻¹	
			w_η	w_D
Na	0.98	1.02	7.4	2.3
Ba	1.43	1.40	7.0	2.0
Pb	1.32	1.52	2.0	1.0
Er	2.04	2.88	1.8	0.5
—	—	—	7.8	2.8

Следовательно, морфология металлосополимера определяет более благоприятные условия для диссипации и передачи энергии фотовозбуждения макромолекул на ион металла.

Важным фотофизическим свойством некоторых металлосополимеров является способность к избирательному светопоглощению. Например, в сополимерах (мет)акрилата неодима с ММА или гидроксиалкил(мет)акрилатами поглощение света, характерное для соединений этого металла, наблюдается в области 580 нм.^{325, 326} При использовании таких сополимеров в качестве светофильтров металлогалогеновой или ртутной лампы данное поглощение совпадает со спектром испускания, в результате наблюдается эффект блескоподавления.

3. Водопоглощающие и сорбционные свойства металлополимеров

Благодаря большому количеству ионогенных групп металлосополимеры на основе (мет)акрилатов щелочных металлов обладают способностью к набуханию в соответствующих условиях и проявляют свойства сверхпоглощающих материалов. Объем поглощенной воды может в сотни раз превышать собственный объем сорбента. Мониторинг поглощения воды проводят с помощью гравиметрического анализа, а для исследования кинетики набухания используют методы калориметрии, видео- и телезаписи.³²⁷ Для изучения распределения диффузии воды в полимерном акрилате натрия успешно применяется техника магнитно-резонансной визуализации в низких полях и полях рассеяния.³²⁸

Например, величина сорбционной емкости для сополимеров акрилата натрия с *N,N'*-метиленбис(акриламидом) и *N,N'*-диметил(акриламидопропил)аммонийпропилсульфонатом составляет 992 (см.³²⁹) и 721 г H₂O на 1 г полимера (г H₂O $\cdot$ г⁻¹)³³⁰ в деионизованной воде и 106 и 83 г H₂O $\cdot$ г⁻¹ в 0.9%-ном растворе NaCl соответственно.

В случае сшитого сополимера акриламида с метакрилатом кальция(II)³³¹ величина равновесной набухаемости полимерного геля возрастает с увеличением содержания метакриловой соли в исходном сополимере. Движущей силой проникновения воды в полимер является градиент химического потенциала между внешней водой и каплями поглощенной (внутренней) воды. Этот градиент больше для раствора металлополимера в дистиллированной воде, чем для раствора соли, что приводит к поглощению воды макромолекулами. Набухаемость материалов на основе акрилата натрия определяется характеристиками внешнего солевого раствора, такими как концентрация, валентность металла,

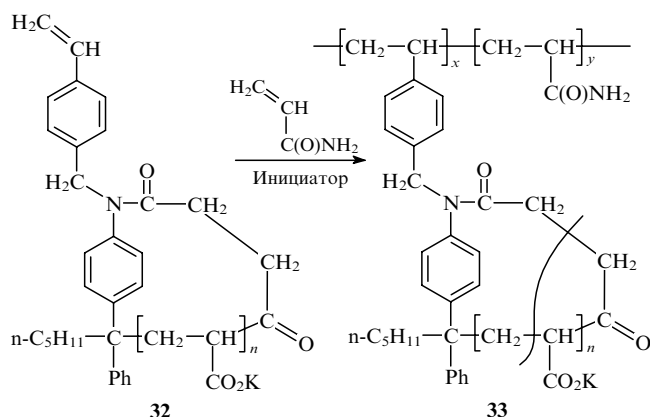
pH среды. Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению разности осмотического давления между сополимерным гелем и раствором соли одновалентных катионов³³² и, в итоге, к уменьшению поглощения воды. Однако в случае поливалентных катионов характер набухания может зависеть также от степени их комплексообразования с карбоксильными группами полимерной цепи.^{329, 332, 333} Обнаружено, что ксерогель акрилата натрия с *N,N'*-диметил(акриламидопропил)аммонийпропилсульфонатом при погружении в 0.01 М раствор поливалентной соли сначала переходит в набухшее состояние, а затем перестает поглощать воду, что может быть связано с диффузией поглощенной воды в полимерную сетку и последующим обменом катионами.³³² Аналогичные эффекты наблюдали и в случае сополимера акрилата натрия с гидроксиэтилметакрилатом.³³⁴

Следует отметить, что, согласно данным спектроскопии ЯМР ²³Na, поглощение воды полиакрилатом натрия приводит к более сильному низкочастотному смещению резонансной частоты ²³Na (–6.6 м.д.), чем для обычных гидратированных ионов натрия. Это свидетельствует об образовании молекулами воды, окружающими ионы натрия, межмолекулярных водородных связей с карбоксильными группами полиакрилата и о формировании гелевой структуры.³²⁸ Более того, достаточно узкий (ширина линии, измеренная на половине максимальной интенсивности, составляет 1.2 кГц) и симметричный сигнал ²³Na указывает на присутствие в полимере преимущественно изолированных ионов натрия. В то же время в иономерном сополимере акрилата цинка молекулы воды (до 6.5 молекул H₂O на 1 ион Zn²⁺) локализуются в ионных доменах.²⁴² Для анализируемых абсорбентных гелей характерна также высокая начальная скорость поглощения воды; например, для сополимера акрилата натрия с *N,N'*-метиленбис(акриламидом) эта величина составляет 208 г H₂O $\cdot$ г⁻¹ $\cdot$ мин⁻¹ (см.³²⁹).

Улучшенными сорбционными характеристиками обладают полученные недавно композиты полиакрилата натрия и нанокомпозиты на основе минеральных глин.^{35, 335} Эффективные водопоглощающие свойства металлоакрилатных сополимеров определяют области их применения. Такие материалы используют при изготовлении абсорбентов для воды и крови, а также пеленок, бинтов, медицинских тампонов, замедлителей испарения воды в водохранилищах, в качестве водоизолирующих веществ при нефтедобыче и в качестве агентов водоотдачи буровых растворов и т.д. Сведения о применении таких компонентов представлены в основном в патентной литературе.

В последние годы существенно возрос интерес к гидрогелям, в том числе на основе (мет)акрилатов щелочных металлов. Их способность к фазовому переходу зависит от температуры, pH и ионной силы раствора, природы растворителя, т.е. от внешнего воздействия.^{336–340} Большинство таких гидрогелей получают химической³⁴¹ или физической^{342, 343} сшивкой водорастворимых полимеров. Механически сшитый гидрогель на основе терполимера акриламида, акрилата калия и циклического макромономера **32** получен за счет формирования *in situ* полимерной сетки.³⁴⁴

Образующийся полиэлектролит **33** (изогнутая линия показывает линейную цепь другой макромолекулы, проходящую сквозь макроцикл) имеет большую набухаемость (исходный диаметр частиц $d_0 = 7.0$ мм), чем химически сшитый гель ($d_0 = 1.9$ мм), а также большую объемную усадку ($d/d_0 < 0.25$) в 0.2 М растворе хлорида меди(II).



В гидрогеле происходит эффективный обмен катионов металлов с протонами с формированием димерных карбоксильных групп за счет образования водородных связей. Это явление было продемонстрировано на примере сшитого ионами алюминия полиакрилата натрия, который помещали в воду и периодически заменяли воду свежей порцией.³⁴³ При немонотонном набухании геля происходили два релаксационных процесса: на первой стадии — быстрое набухание, на второй — усадка до состояния, характеризующегося меньшей степенью набухания, чем исходный гель. Термочувствительный переход набухание–усадка наблюдали также у сополимеров *N*-изопропилакриламида (НИПА) с акрилатом или метакрилатом натрия (рис. 23).³⁴¹ Как видно из рисунка, экспериментальные точки, соответствующие усадке при нагревании, и данные, полученные при охлаждении, хорошо согласуются между собой, т.е. изменение объема геля является термически обратимым процессом. Минимум на дифференциальной кривой dr/dT ($r = m_h/m_x$, где m_h — вес набухшей гелевой пластины, m_x — вес сухой гелевой пластины) соответствует нижней критической температуре набухания гидрогеля. Важно, что значения r для сополимеров НИПА с акрилатом и метакрилатом натрия оказались выше, чем для сополимеров НИПА с их безметалльными аналогами — акриловой и метакриловой кислотами.³⁴⁵ Следовательно, включение в гидрогель сильных электролитов — (мет)акриловых солей — способствует увеличению поглощения воды полимером.

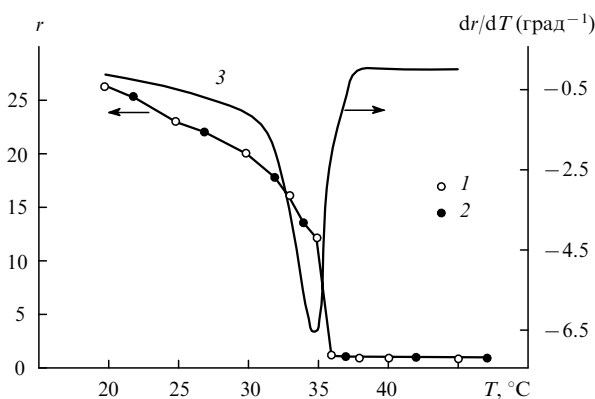


Рис. 23. Зависимость степени набухания (r) гидрогеля *N*-изопропилакриламид–метакрилат натрия (1 мол.%)–*N,N'*-метиленбис(акриламид) (0.5 мол.%) от температуры в прямых (1, 2) и дифференциальных (3) координатах.³⁴¹ Данные получены при нагревании (1) и охлаждении (2).

Таблица 23. Эффективная сорбционная емкость (в $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$) «медь-настроенных» и соответствующих «ненастроенных» полимеров, сшитых этиленгликольдиметакрилатом, по отношению к катионам металлов.⁴⁰

Сомономер	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
$[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	10.3	7.4	15.5	45
$\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.6	4.6	16.5	
$[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Py}]$	9.7	7.8	15.2	49
$[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2 \cdot 4\text{-VPy}]$	12.4	5.7	6.7	52
$\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2) \cdot 4\text{-VPy}$	3.2	4.1	12.6	30

Примечание. Условия сорбции: концентрация соли — $4.08 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, pH 4.7, 25°C, 2.5 ч.

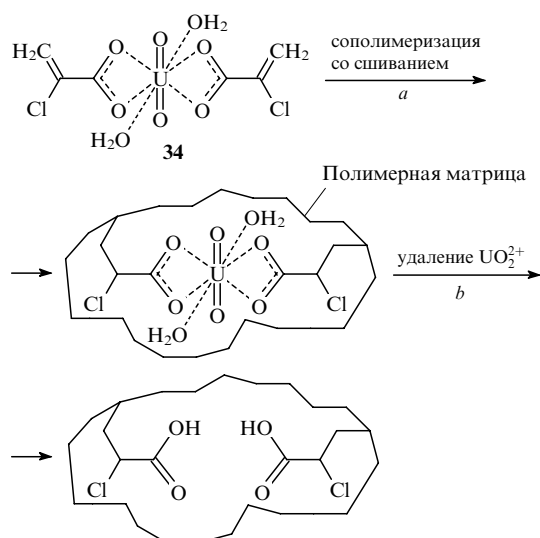
Сшитые металлосополимеры представляют также значительный интерес для процессов сорбции и концентрирования ионов металлов. Способность к формированию комплекса полимер–ион металла выявлена для сополимера акрилата натрия с малеиновым ангидридом и диэтилтриамином. В ходе адсорбции и разделения следовых количеств ионов металлов из водных растворов обнаружена достаточно высокая сорбционная емкость этого сополимера по отношению к ионам Au^{3+} , Ru^{3+} , Bi^{3+} и Hg^{2+} (220, 105, 155 и 176 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно).³⁴⁶

Наиболее перспективным методом получения сорбентов такого типа является метод молекулярного распознавания.^{347–350} Известно, что металло(со)полимеры характеризуются, например, высокой субстратной селективностью, но могут отличаться низкой адсорбционной емкостью. В связи с первым фактором металлосоодержащие мономеры представляют дополнительные возможности для темплатного связывания ионов металлов или органических молекул.^{40, 213, 351, 352} (Со)полимеризация (мет)акрилатов металлов в присутствии сшивающего агента с последующим удалением металла подходящим элюентом приводит к формированию сшитого сополимера (так называемого «металл-настроенного» сополимера), в котором сохраняется благоприятная для комплексообразования с данными ионами конформация макромолекулы исходного металлосополимера. По такой схеме были получены, например, сшитые макропористые сополимеры метакрилата меди(II) и их макромолекулярные темплаты на основе этиленгликольдиметакрилата, проявляющие селективные сорбционные свойства по отношению к ионам Cu^{2+} (табл. 23).⁴⁰

Связанные «собственные» ионы составляют 60–70% от исходного содержания в сополимере, и их селективная адсорбция осуществляется из достаточно разбавленных растворов (10^{-3} – 10^{-5} моль $\cdot \text{л}^{-1}$), что важно для концентрирования и извлечения ионов металлов, когда их содержание, например в загрязненных водах, ниже уровня детектирования.

Одно из практически важных применений металлосополимеров — создание на их основе селективных сорбентов радионуклидов. Используя описанный выше подход и исходя из соответствующих мономерных солей, можно получать сшитые сополимеры, «настроенные», например, на ионы Sr^{2+} (см.³⁵¹) или U^{4+} (см.³⁵³).

Темплатный сополимер 2-хлоракриловой кислоты, этиленгликольдиметакрилата и соли **34** показывает высокую селективность по отношению к UO_2^{2+} в присутствии сильных комплексообразователей.



a — 2-хлоракриловая кислота, этиленгликольдиметакрилат, AIBN, CH₂Cl₂, Δ; *b* — конц. HNO₃, ультразвук (30 кПа), 15 мин.

Фактор селективности (отношение количества «собственного» иона к количеству сорбированного «чужого» иона) «настроенных» на уранил сополимеров имеет в случае конкурирующих ионов достаточно высокие значения.³⁵³

Ион	Cu ²⁺	VO ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Th ⁴⁺
Фактор селективности	8.8	3.8	8.6	8.1	2.7

С увеличением степени сшивания сорбционная емкость материала, как правило, уменьшается. Так, для сополимеров акрилата стронция(II) с этиленгликольдиметакрилатом³⁵¹ имеется оптимальная область составов, когда сорбционные свойства сополимера проявляются наиболее эффективно: фактор селективности составляет 20–27 при содержании сшивающего агента 42–53 мол.% (табл. 24). Вероятно, снижение селективности при более высокой концентрации металла в сополимере происходит из-за изменения механизма сорбции ионов, которая осуществляется не только «настроенными» центрами, но и другими, в частности сложнотетрамерными, группами по координационному механизму.

Таблица 24. Сорбционные свойства сополимеров Sr(O₂C₃H₅)₂ (m₁) с этиленгликольдиметакрилатом (m₂).

Состав сополимера, %		Количество [Sr] в исходном сорбенте, мг-экв · г ⁻¹	Концентрация металла после сорбции, мг-экв · г ⁻¹		Фактор селективности
m ₁	m ₂		Sr	Ba	
61	39	6.03	—	—	—
58	42	5.73	2.74	0.10	27.4
49	51	4.84	3.07	0.14	21.9
46	54	4.5	1.23	0.06	20.5
18	82	1.78	0.54	0.78	0.69
7	93	0.68	0.80	0.96	0.83

4. Металло(со)полимеры как предшественники нанокompозитных материалов

Интерес к металлополимерным нанокompозитам обусловлен уникальным сочетанием свойств металлосодержащих наночастиц с механическими, пленкообразующими и дру-

гими характеристиками полимеров, что позволяет использовать такие материалы в качестве магнитных устройств для записи и хранения информации, катализаторов, сенсоров, а также для разных целей медицины и биологии.³⁵⁴ Гомо- и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их соли часто применяют для стабилизации металлосодержащих дисперсий. Например, получены нанокompозиты PbS с сополимером стирола и метакриловой кислоты³⁵⁵ и с сополимером этилена и метакриловой кислоты,³⁵⁶ CuS с сополимером поливинилового спирта и полиакриловой кислоты,³⁵⁷ CdS с полиакрилатом меди,³⁵⁸ частиц Co с блоксополимером полиакриловой кислоты и полистирола.³⁵⁹ Гетерометаллические нанокристаллы ZnS/CdS в полимерной матрице, имеющие необычные люминесцентные свойства, синтезированы обработкой H₂S тройного сополимера стирол–диакрилат цинка–диакрилат кадмия (*M_n* = 4.7 · 10⁴, отношение (ат.) Zn : Cd = 3.3 : 1).³⁶⁰

Агрегативная устойчивость наночастиц в полимерной матрице определяется возможностью пространственного расположения, флокуляцией, фазовым разделением, электростатическими взаимодействиями и т.д. С использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано,³⁶¹ что вандер-ваальсовы силы притяжения действуют между двумя не покрытыми полимером поверхностями наночастиц иттрийстабилизированного циркония (YSZ) на расстоянии до 200 нм, вызывая их агрегацию. В то же время наличие адсорбированного слоя поли(мет)акрилата аммония на поверхности наночастиц YSZ приводит к возникновению между ними сил отталкивания на расстоянии 35 нм от поверхностей. Найдено, что полиметакрилат аммония обеспечивает более сильное отталкивание наночастиц (4 нН на расстоянии 25 нм), чем полиакрилат, что вызвано дополнительным стерическим влиянием метильной группы.

Конформационные эффекты полимерной цепи особенно чувствительны к условиям реакции, например к pH среды. Так, радиационно-химическое восстановление ионов Ag⁺ в водных слабощелочных средах в присутствии ПАК сопровождается окрашиванием их растворов в ярко-синий цвет.^{362–364} В щелочном растворе молекулы ПАК за счет отталкивания CO₂-групп разворачиваются наружу и ионы Ag⁺ могут взаимодействовать с ними. В результате образуется «синее серебро», которое устойчиво на воздухе и может быть выделено в чистом виде при упаривании воды. С условиями реакции тесно связаны формирование и эволюция олигомерных кластеров Ag до субколлоидных частиц при γ-радиолизе солей серебра в присутствии ПАК или полиакрилат-аниона.³⁶⁵

Необычные эффекты влияния концентраций ионов Ag⁺ и полиакрилата натрия, а также молекулярной массы последнего наблюдали авторы работы³⁶⁶. При добавлении небольшого количества ионов Ag⁺ (1–2% от количества связанных CO₂-групп) к разбавленному раствору (<0.1 г · л⁻¹) полиакрилата натрия с молекулярной массой 650 кДа происходило сжатие полимерного клубка, а УФ-облучение такой системы приводило к формированию наночастиц серебра. При уменьшении молекулярной массы полиакрилата с 650 до 149 кДа наночастицы не образовывались (даже при добавлении большего количества ионов Ag⁺). Это свидетельствует о том, что для формирования наночастиц необходима достаточно высокая локальная концентрация ионов Ag⁺, которая обусловлена определенной молекулярной массой полиакрилатных цепей. Характерно, что мономерный акрилат и полиакрилат натрия более низкой молекулярной массы (2100–30 000) проявляют свойства не только стабилизаторов, но и восстановителей при синтезе наночастиц Ag и Au.³⁶⁷

Концентрация ПАК оказывает существенное влияние на морфологию наночастиц Ag: при 0.1%-ном (по массе) содержании полимера формировались дендримерные частицы Ag с диаметром 400–500 нм.³⁶⁸ Увеличение концентрации ПАК до 0.5 мас. % приводило к образованию частиц Ag преимущественно сферической формы (размер частиц 160–200 нм).

Сферические наночастицы меди также получали восстановлением пленок полиакрилата меди в атмосфере H_2 при температурах $> 220^\circ C$.³⁶⁹ Следует отметить, что нанокомпозитные пленки, полученные при $220^\circ C$, были малоустойчивыми, а частицы Cu^0 окислялись до Cu^{2+} в течение нескольких недель. В то же время восстановление при температурах свыше $230^\circ C$ сопровождалось возникновением кетогрупп за счет конденсации карбоксилат-анионов и образованием сшивок между цепями ПАК, что обеспечивало более высокую стабильность формирующихся наночастиц меди.

Одним из перспективных методов получения металлосодержащих наночастиц и их полимерных композитов являются термические превращения металломономеров, в ходе которых можно совместить формирование *in situ* высокодисперсных частиц металлов и стабилизирующей их полимерной матрицы.^{370–375} С использованием такого подхода получены полимерные нанокомпозиты на основе акрилатов меди(II),³⁷⁰ кобальта(II),^{376, 377} железа(III),³⁷⁸ никеля(II),³⁷⁹ их сополимеров,³⁸⁰ а также малеинатов кобальта(II)³⁸¹ и железа(III).³⁸² Такие композиты состоят из металлосодержащих наночастиц диаметром 5–30 нм с формой, близкой к сферической, которые гомогенно диспергированы в полимерной матрице со средним расстоянием между частицами 10–12 нм (рис. 24).³⁸³ Однородность распределения металлических частиц в матрице и их узкое распределение по размерам, по-видимому, свидетельствуют о гомогенности процессов декарбоксилирования и образования новой фазы.

В зависимости от природы металлосодержащей дисперсной фазы полимерные нанокомпозитные материалы обладают необычными магнитными, каталитическими, оптическими и другими свойствами. В частности, благодаря формированию ферромагнитных наночастиц Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ или антиферромагнитного оксида CoO продукты термолиты сокристаллизатов акрилатов кобальта(II) и железа(III) проявляют свойства твердых магнитов с коэр-

цитивной силой 0.18 Т и остаточной намагниченностью 15.5 мТ при комнатной температуре.³⁸³ Вдвое большую коэрцитивную силу проявляют полученные из акрилата кобальта(II) в полимерной матрице Co-содержащие частицы (средний диаметр 7 нм), состоящие в основном из CoO .³⁷⁷ Шпинельные ферриты $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$,³⁸⁴ $CoFe_2O_4$,³⁸⁵ а также $MnFe_2O_4$ ³⁸⁶ и нанокомпозит $MnFe_2O_4/TiO_2$, синтезированные пиролизом полиакрилатных солей соответствующих металлов, при комнатной температуре обладают суперпарамагнитными свойствами и могут использоваться как магнитные и радиопоглощающие материалы.

Непредельные карбоксилаты металлов представляют большой интерес и в качестве предшественников при создании мультиметаллической сверхпроводящей керамики, многокомпонентных сплавов, оксидных электродов и т.д. Традиционные методы приготовления шихты для высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики плохо воспроизводятся, часто сопровождаются формированием микро- и макронеоднородностей, в том числе и непроводящих фаз. Синтез многокомпонентной керамики на основе полимеров позволяет преодолеть эти недостатки и получать структурно-однородные продукты. Это достигается, например, использованием полимерной матрицы с диспергированными в ней до молекулярного уровня ионами металлов. Этим методом была получена ВТСП-керамика $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ из полимерных комплексов Y^{3+} , Ba^{2+} и Cu^{2+} с полиакриловой³⁸⁷ или полиметакриловой^{388, 389} кислотой, взятых в определенном соотношении.

В другом подходе — при синтезе полимеров в присутствии компонентов ВТСП-керамики — полимеризация акриловой кислоты осуществляется из смеси с водными растворами нитрата иттрия, ацетатов бария и меди.³⁹⁰ Однородного распределения ионов металлов можно достичь, вводя их в молекулу мономера сополимеризацией соответствующих непредельных карбоксилатов металлов. В этом случае акрилаты иттрия, бария и меди смешивают в молярном соотношении 1:2:3 в минимальном количестве метанола с последующим его упариванием, затем осуществляют твердофазную сополимеризацию.^{391, 392} В другом варианте данного метода однофазные стехиометрические пленки ВТСП-керамики получают методом спрей-пиролиза растворов соответствующих метакрилатов (капли аэрозоля наносят на нагреваемую подложку, осадок высушивают и дважды отжигают в атмосфере кислорода — при 500 и $920^\circ C$).^{393, 394} Такая ВТСП-керамика имеет температуру сверхпроводящего перехода 87–92 К и плотность критического тока до $540 A \cdot cm^{-2}$. Характер зависимостей электросопротивления и магнитной восприимчивости от температуры свидетельствует о резком фазовом переходе и о наличии единственной сверхпроводящей фазы (рис. 25).³⁹¹

Важными областями применения наноструктурированных полиметаллических материалов, полученных из непредельных карбоксилатов металлов, являются акустико- и оптоэлектроника, сенсорные датчики, электродные материалы топливных элементов и др.

При получении сегнетоэлектрических пленок $PbTi_{0.6}Zr_{0.55}O_3$ использован метод аэрозольного осаждения и пиролиза растворов насыщенных карбоксилатов металлов в метакриловой кислоте.³⁹⁵ Реакция переацилирования (замена насыщенных карбоксилатных лигандов в координационной сфере металла на метакрилат) способствует снижению температуры отжига (до $650^\circ C$), при этом существенно улучшается качество поверхности пленок — в них не образуются поры и трещины. Техника золь–гель-синтеза также

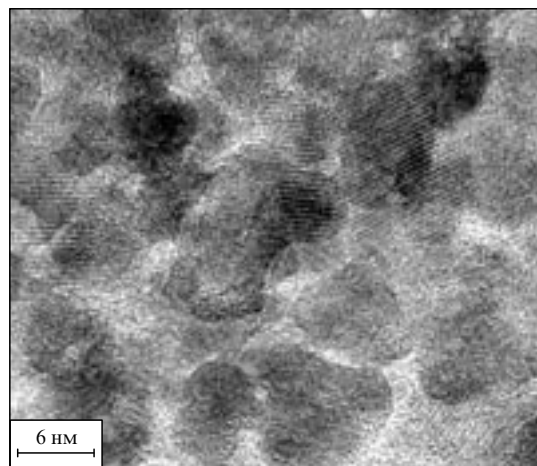


Рис. 24. Микрофотография продукта термолиты (370°C) сокристаллизата акрилатов кобальта(II) и железа(III), полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа.³⁸³

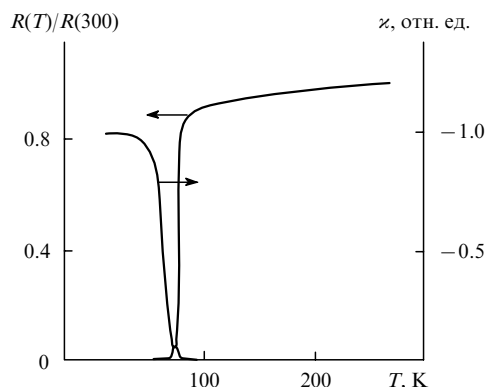


Рис. 25. Температурные зависимости приведенного сопротивления (R) и магнитной восприимчивости (χ) ВТСП-керамики, полученной из сополимера акрилатов иттрия, бария и меди.³⁹¹

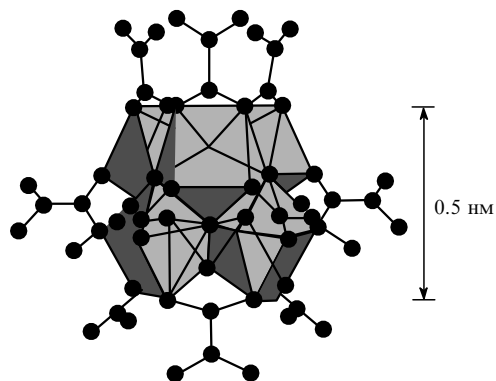


Рис. 26. Молекулярная структура и размер типичного металло-оксострелера.³⁹⁸

позволяет снизить температуру отжига (до 550°C) при получении ультрадисперсных слоистых оксидов LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$) (размер частиц 30–50 нм, удельная поверхность $2.3\text{--}17\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) в присутствии малеиновой³⁹⁶ или полиакриловой³⁹⁷ кислот как хелатирующих агентов.

В последние годы значительное внимание уделяют материалам на основе неперелелных оксокарбоксилатов металлов (см. раздел II.5). Небольшие размеры (~ 1 нм) оксострелеров позволяют использовать их в качестве структурных элементов гибридных органо-неорганических нанокомполитов (рис. 26).^{21, 22, 398–400} Традиционные способы получения этих систем часто сопровождаются фазовым разделением из-за трудностей контроля за размером, формой и распределением частиц неорганического компонента в органической матрице.⁴⁰¹ Устранению таких эффектов способствует наличие ковалентного связывания или сильных межмолекулярных взаимодействий (например, водородных связей) между основными компонентами системы.⁴⁰²

В качестве исходного компонента можно использовать оксокарбоксилатные кластеры, содержащие функциональные группы, за счет которых достигается ковалентное связывание металлооксострелерного фрагмента с полимерной цепью. В этом случае неорганическое ядро соединяется с неперелелными фрагментами гибридной молекулы посредством электростатических взаимодействий и водородных связей, как это показано для оксострелера $[(\text{Bu}^n\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2]$.⁴⁰³ При его сополимеризации с ММА образуется полиметилметакрилат-метакрилатный сополимер, сшитый звеньями $[(\text{Bu}^n\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]$, которые не изменяются в ходе полимеризационных превращений (рис. 27).

Для получения гибридных тонких пленок на основе силикагеля с внедренными оксострелерами гафния были использованы метакрилат оксострелера $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_{12}$

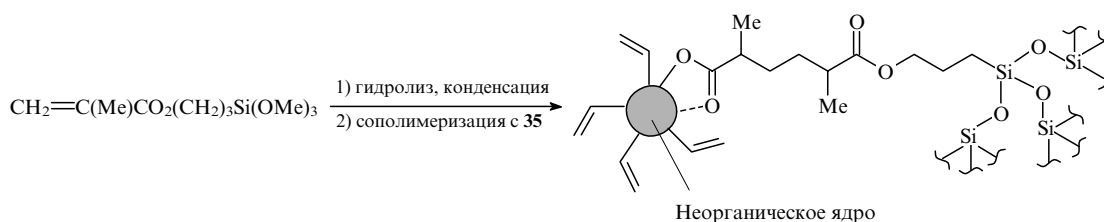
(35) и 3-метакрилоилпропилтриметоксисилан (схема 2).^{404, 405} Химическое связывание компонентов осуществлялось фотохимической полимеризацией метакрилатных групп, алкоксигруппы силана подвергались предварительному гидролизу и конденсации с формированием оксидной сетки.

Такие гибридные нанокомполитные пленки имеют низкие значения диэлектрической проницаемости (1.8 при атомном отношении $\text{Si}:\text{Hf} = 18$), поэтому они могут найти применение в различных микроэлектронных устройствах, например в качестве изолирующих пленок.

Аналогичным способом получены трехмерные фотонные кристаллы на основе наночастиц TiO_2 в полимерной матрице: на систему, содержащую метакрилат алкоксида титана(IV) и фотополимеризуемую уретановую акриловую смолу, воздействовали лазерным пучком (780 нм) с последующим гидролизом и термообработкой.⁴⁰⁶

Перспективная область применения рассматриваемых гибридных нанокомполитов — иммобилизация молекулярных магнитов. С использованием метода SAXS продемонстрировано, что магнитный кластер $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}.\text{CH}=\text{CH}_2)_{16}$ (36), сополимеризованный в присутствии пероксида бензоила при 80°C с этилакрилатом, взятым в различных молярных отношениях (от 25 до 200), не претерпевает агрегации и гомогенно распределяется в полимерной матрице.¹³ Полученные гибридные полимеры ведут себя как суперпарамагниты при температуре выше 8 К. Примечательным является тот факт, что даже несмотря на относительно низкое содержание кластерных звеньев (0.1–1 мол. %), такие материалы обладают свойствами молекулярных магнитов с характеристиками, близкими к таковым для исходных кластеров. Например, полевые зависимости намагниченности для метакрилатного кластера 36 и его сополимера с ММА (отношение $\text{MMA}:\text{36} = 200$) имеют петлю гистерезиса с коэрцитивной силой 0.8 и 0.1 Т соответственно.²⁹⁵ Таким

Схема 2



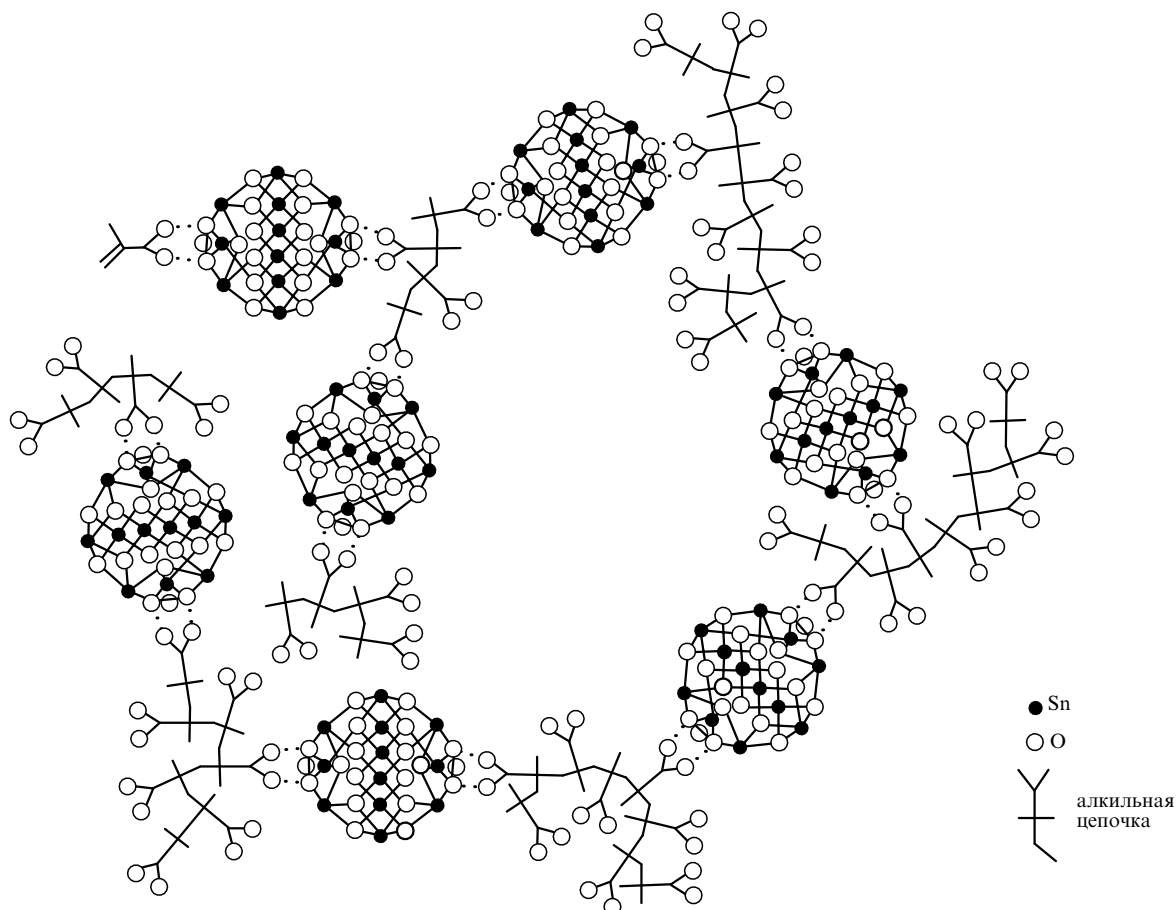


Рис. 27. Фрагмент структуры гибридного нанокompозита, полученного сополимеризацией $[(\text{Bu}^n\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6](\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2)_2$ и метилметакрилата (бутильные группы в оксокластере и сложноэфирные метильные группы в полимере не показаны).⁴⁰³

образом, полимеризация магнитоактивных кластеров в присутствии органических мономеров позволяет получать материалы, которые можно перерабатывать как типичные полимеры с сохранением свойств молекулярных магнитов.

VI. Заключение

Исследования неперелых карбоксилатов металлов — интенсивно развиваемая область химической науки. В настоящее время разработаны и оптимизированы методы синтеза таких солей практически для всех металлов и для многих полиметаллических соединений, известна их структурная организация и найдены методы ее установления. Однако полимеризационные превращения данных потенциальных мономеров изучены недостаточно. Так, практически нет сведений о том, какие структурные изменения претерпевает координационный узел при его включении в полимерную цепь, не выявлены в полном объеме многочисленные реакции с участием иницирующих и растущих радикалов в полимеризующихся металлополимерных системах. Нет сомнений в том, что полимеризация металлосодержащих мономеров протекает по комплексно-радикальному механизму,²²⁹ однако выявление его особенностей требует дополнительных исследований. В первую очередь это связано со спецификой таких систем, для которых даже определение молекулярно-массовых характеристик требует огромных экспериментальных усилий. Из-за протекания побочных процессов на различных этапах полимеризации конечный продукт может

иметь разные звенья в формирующихся цепях,⁴⁰⁷ что также требует специальных исследований. Полученные рассмотренными методами металлополимеры — компоненты или предшественники металлополимерных нанокompозитов — являются объектами нового направления в химии, связанного с нанотехнологиями.³⁵⁴

Наконец, полимеризационные превращения составляют лишь одну из областей использования неперелых карбоксилатов металлов. Такие производные — потенциальные субстраты реакций гидрирования, эпоксидирования, озонирования и др. Кроме того, мономерные и полимерные карбоксилаты могут быть катализаторами различных органических реакций. Исследования в этих направлениях практически еще не начаты, хотя их перспективность очевидна.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 07-03-00113-а и 07-03-91582-АСП-а) и Института передовых исследований (Institute for Advanced Study, Hanse Wissenschaftskolleg) г. Дельменхорст, Германия.

Литература

1. C.He, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 105 (1998)
2. W.Ruttinger, G.C.Dismukes. *Chem. Rev.*, **97**, 1 (1997)
3. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. *Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе*. Химия, Москва, 1988
4. L.Rozes, N.Steunou, G.Fornasieri, C.Sanchez. *Monatsh. Chem.*, **137**, 501 (2006)

5. Y.Chen, S.Zhou, H.Yang, L.Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1032 (2005)
6. M.Xiong, S.Zhou, L.Wu, B.Wang, L.Yang. *Polymer*, **45**, 8127 (2004)
7. T.P.Chou, G.Cao. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 31 (2003)
8. Y.-Y.Yu, C.-Y.Chen, W.-C.Chen. *Polymer*, **44**, 593 (2003)
9. C.R.Kagan, D.B.Mitzi, C.D.Dimitrakopoulos. *Science*, **286**, 945 (1999)
10. E.J.L.McInnes, S.Piligkos, G.A.Timco, R.E.P.Winpenny. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2577 (2005)
11. A.Mishra, W.Wernsdorfer, K.A.Abboud, G.Christou. *Inorg. Chem.*, **45**, 10197 (2006)
12. J.Padilla, W.E.Hatfield, J.R.Wasson, W.E.Estes. *Transition Met. Chem.*, **14**, 217 (1989)
13. F.Palacio, P.Oliete, U.Schubert, I.Mijatovic, N.Husing, H.Peterlik. *J. Mater. Chem.*, **14**, 1873 (2004)
14. R.C.Mehrotra, R.Bohra. *Metal Carboxylates*. Academic Press, London, 1983
15. М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т. 15.* (Под ред. Э.А.Гилинской). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1981. С. 3
16. G.B.Deacon, R.J.Phillips. *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227 (1980)
17. А.П.Писаревский, Л.И.Мартыненко. *Коорд. химия*, **20**, 324 (1994)
18. М.А.Кискин, И.Л.Еременко. *Успехи химии*, **75**, 627 (2006)
19. A.D.Pomogailo, V.S.Savostyanov. *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
20. R.F.Schlam. Ph.D. Thesis. Brandeis University, Ann Arbor, 1998
21. U.Schubert. *Chem. Mater.*, **13**, 3487 (2001)
22. G.Kickelbick. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 83 (2003)
23. J.R.Allan, G.M.Baillie, J.G.Bonner, D.L.Gerrard, S.Hoey. *Thermochim. Acta*, **143**, 283 (1989)
24. J.R.Allan, G.M.Baillie, J.G.Bonner, D.L.Gerrard, J.Birnie. *Eur. Polym. J.*, **26**, 963 (1990)
25. Y.Y.Wang, X.Wang, Q.Z.Shi, Y.C.Gao. *Transition Met. Chem.*, **27**, 481 (2002)
26. П.Ю.Завалий, М.Г.Мыськив, Е.И.Гладышевский. *Кристаллография*, **30**, 688 (1985)
27. В.В.Олийник, М.Г.Мыськив. *Журн. неорг. химии*, **41**, 398 (1996)
28. R.Baggio, B.Foxman, M.T.Garland, M.Perec, W.Shang. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **56**, e505 (2000)
29. M.Badea, R.Olar, D.Marinescu, G.Vasile. *J. Therm. Anal. Cal.*, **80**, 683 (2005)
30. P.-Y.Jiang, Z.-C.Zhang, M.-W.Zhang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 695 (1996)
31. E.S.Rufino, E.E.C.Monteiro. *Polymer*, **41**, 4213 (2000)
32. S.M.Schlitter, H.P.Beck. *Chem. Ber.*, **129**, 1561 (1996)
33. M.J.Vela, B.B.Snider, B.M.Foxman. *Chem. Mater.*, **10**, 3167 (1998)
34. I.Vancso-Szmercsanyi, A.Kallo. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 639 (1982)
35. F.Santiango, A.E.Mucientes, M.Osorio, C.Rivera. *Eur. Polym. J.*, **43**, 1 (2007)
36. Z.Woiczak, A.Gronowski. *Polimery*, **27**, 471 (1982)
37. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян, Ю.М.Шульга, А.Г.Стариков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1525 (1988)
38. Ю.М.Шульга, О.С.Рощупкина, Г.И.Джардималиева, И.В.Чернушевич, А.Ф.Додонов, Ю.В.Балдохин, П.Я.Колотыркин, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1739 (1993)
39. Y.Wang, Q.Shi, B.Yang, Q.Z.Shi, Y.Gao, Z.Zhou. *Sci. China, Ser. B*, **42**, 363 (1999)
40. W.Kuchen, J.Schram. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1695 (1988)
41. F.Urena-Núñez, P.Diaz-Jimenez, C.Barrera-Diaz, M.Romero-Romo, M.Palomar-Pardave. *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 819 (2003)
42. S.M.Sayyah, A.A.Bahgat, A.I.Sabby, F.I.A.Said, S.H.El-Hamouly. *Acta Polym.*, **39**, 399 (1988)
43. M.Anand, A.K.Srivastava. *Angew. Makromol. Chem.*, **219**, 1 (1994)
44. Z.H.Asadov, M.Nurbas, S.Kabasakai, M.Solener, S.M.Nasibova, A.D.Agazade. *Iranian Polym. J.*, **14**, 597 (2005)
45. M.A.Ghandour, E.Aboulkazim. *J. Indian Chem. Soc.*, **61**, 504 (1984)
46. А.С.Симеу, А.Ф.Радченко, Г.Е.Ермолина, А.К.Молодкин. *Журн. неорг. химии*, **33**, 3107 (1988)
47. А.С.Симеу, Г.Е.Ермолина, А.К.Молодкин. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1249 (1988)
48. Г.Н.Макушова, Б.Л.Файфель, С.Б.Пиркес, А.В.Лапицкая, Л.В.Бессуднова. *Журн. неорг. химии*, **34**, 628 (1989)
49. L.Mu, V.Y.Young, N.B.Comerford. *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 481 (1993)
50. Т.А.Красовская, С.Б.Пиркерс, А.С.Молотков. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1964 (1984)
51. J.E.Contreras, B.V.Ramirez, G.Diaz de Delgado. *J. Chem. Crystallogr.*, **27**, 391 (1997)
52. A.V.Briceno, G.Diaz de Delgado, B.V.Ramirez, W.O.Velasquez, A.B.Bahsas. *J. Chem. Crystallogr.*, **29**, 785 (1999)
53. P.R.S.Sharma, R.Jagannathan, M.Vithal. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 723 (1992)
54. A.Gálvan-Sanchez, F.Urena-Núñez, H.Flores-Llamas, R.López-Castanares. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 995 (1999)
55. M.Schmidt, A.Bauer, H.Schmidbaur. *Inorg. Chem.*, **36**, 2040 (1997)
56. C.Y.Wong, J.D.Woolins. *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 243 (1994)
57. D.M.Young, U.Geiser, A.J.Schultz, H.H.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1331 (1998)
58. L.Marcot, P.Maldivi, J.-C.Marchon, D.Guillon, M.Ibn-Elhaj, D.J.Broer, G.N.Mol. *Chem. Mater.*, **9**, 2051 (1997)
59. H.-L.Wu, Y.-C.Gao. *J. Coord. Chem.*, **59**, 137 (2006)
60. Г.И.Джардималиева, И.Н.Ивлева, Ю.М.Шульга, Е.Н.Фролов, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1145 (1998)
61. Т.П.Стороженко, В.Т.Панюшкин. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2396 (1990)
62. T.Shi, L.I.Elding. *Inorg. Chem.*, **37**, 5544 (1998)
63. А.Н.Несмеянов, О.В.Ногина, А.М.Берлин, А.С.Гиршович, Г.В.Шаталов. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 2146 (1961)
64. R.S.P.Coutts, P.C.Wailes. *Aust. J. Chem.*, **20**, 1579 (1967)
65. L.C.Francesconi, D.R.Corbin, A.W.Clauss, D.N.Hendrickson, G.D.Stucky. *Inorg. Chem.*, **20**, 2078 (1981)
66. T.Güthner, U.Thewalt. *J. Organomet. Chem.*, **350**, 235 (1988)
67. Н.-Р.Кlein, K.Döppert, U.Thewalt. *J. Organomet. Chem.*, **280**, 203 (1985)
68. Ю.Г.Ятлук, А.Л.Суворов. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1824 (1985)
69. M.Camail, M.Humbert, A.Margaillan, A.Riondel, J.L.Vernet. *Polymer*, **39**, 6525 (1998)
70. Q.D.Ling, Q.J.Cai, E.T.Kang, K.G.Neoh, F.R.Zhu, W.Huang. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2741 (2004)
71. А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 726 (2005)
72. G.Kickelbick, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **130**, 473 (1997)
73. S.Gross, G.Kickelbick, M.Puchberger, U.Schubert. *Monatsh. Chem.*, **134**, 1053 (2003)
74. V.Moraru, G.Kickelbick, M.Battistella, U.Schubert. *J. Organomet. Chem.*, **636**, 172 (2001)
75. G.Kickelbick, P.Wiede, U.Schubert. *Inorg. Chim. Acta*, **284**, 1 (1999)
76. M.Puchberger, F.R.Kogler, M.Jupa, S.Gross, H.Fric, G.Kickelbick, U.Schubert. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3293 (2006)

77. F.R.Kogler, M.Jupa, M.Puchberger, U.Schubert. *J. Mater. Chem.*, **14**, 3133 (2004)
78. E.Martinez-Ferrero, K.Boubekeur, F.Ribot. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 802 (2006)
79. U.Schubert, E.Arpac, W.Glaubitt, A.Helmerich, C.Chau. *Chem. Mater.*, **4**, 291 (1992)
80. G.Kickelbick, U.Schubert. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 159 (1998)
81. H.Fric, M.Jupa, U.Schubert. *Monatsh. Chem.*, **137**, 1 (2006)
82. M.Jupa, G.Kickelbick, U.Schubert. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1835 (2004)
83. B.Moraru, G.Kickelbick, U.Schubert. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1295 (2001)
84. J.Mendez-Vivar, P.Bosch, V.H.Lara. *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 1949 (2005)
85. A.Albinati, F.Faccini, S.Gross, G.Kickelbick, S.Rizzato, A.Venzo. *Inorg. Chem.*, **46**, 3459 (2007)
86. B.Wu, W.-M.Lu, X.-M.Zheng. *Chin. J. Chem.*, **20**, 846 (2002)
87. B.Wu, W.-M.Lu, X.-M.Zheng. *J. Coord. Chem.*, **55**, 497 (2002)
88. B.Wu, W.-M.Lu, X.-M.Zheng. *J. Chem. Crystallogr.*, **33**, 203 (2003)
89. B.Wu, W.-M.Lu, X.-M.Zheng. *Transition Met. Chem.*, **28**, 323 (2003)
90. V.V.Sharutin, O.K.Sharutina, A.P.Pakusina, V.K.Belsky. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 87 (1997)
91. В.Ф.Мищенко, З.М.Рзаев, В.А.Зубов. *Биостойкие олово-органические полимеры*. Химия, Москва, 1995
92. M.Kamal, A.K.Srivastava. *React. Funct. Polym.*, **49**, 55 (2001)
93. M.Kamal, A.K.Srivastava. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **40**, 293 (2001)
94. А.В.Гущин, В.А.Додонов. В кн. *Фундаментальные проблемы науки о полимерах. (Тез. докл. Международной конференции)*. Москва, 1997. С. С1–21
95. E.Klei, J.H.Teuben, H.J.de Liefde Meijer, E.J.Kwak, A.P.Bruins. *J. Organomet. Chem.*, **224**, 327 (1982)
96. J.Blenkers, H.J.de Liefde Meijer, J.H.Teuben. *J. Organomet. Chem.*, **218**, 383 (1981)
97. G.Schubert, I.Papai. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14847 (2003)
98. I.Papai, G.Schubert, I.Mayer, G.Besenyi, M.Aresta. *Organometallics*, **23**, 5252 (2004)
99. R.Fischer, J.Langer, A.Malassa, D.Walther, H.Gorls, G.Vaughan. *Chem. Commun.*, 2510 (2006)
100. A.Galindo, A.Pastor, P.J.Perez, E.Carmona. *Organometallics*, **12**, 4443 (1993)
101. C.Collazo, M.der Mar Conejo, A.Pastor, A.Galindo. *Inorg. Chim. Acta*, **272**, 125 (1998)
102. J.Cernak, J.Chomic, C.Kappenstein, F.Robert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2981 (1997)
103. W.Clegg, P.A.Hunt, B.P.Straughan, M.A.Mendiola. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1127 (1989)
104. Пат. 243823 ЧССР; *РЖХим*, 11Н53П (1988)
105. K.M.Alam, F.M.Kaniz, A.Gulzar. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **30**, 707 (1987)
106. М.А.Порай-Кошиц. *Журн. структ. химии*, **21**, 146 (1980)
107. K.Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (4th Ed). Wiley, New York, 1986
108. H.Hashimoto, S.Kutsumizu, K.Tsunashima, S.Yano. *Macromolecules*, **34**, 1515 (2001)
109. S.Kutsumizu, M.Nakamura, S.Yano. *Macromolecules*, **34**, 3033 (2001)
110. C.Ohe, H.Ando, N.Sato, Y.Urai, M.Yamamoto, K.Itoh. *J. Phys. Chem., B*, **103**, 435 (1999)
111. D.D.LeCloux, A.M.Barrios, T.J.Mizoguchi, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9001 (1998)
112. A.Demšar, J.Košmrlj, S.Petriček. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3951 (2002)
113. B.Wu, W.Lu, X.Zheng. *J. Coord. Chem.*, **56**, 65 (2003)
114. В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, И.Н.Ивлева. *Коорд. химия*, **14**, 1537 (1988)
115. Y.-C.Gao, Y.-Y.Wang, Q.-Z.Shi. *Polyhedron*, **10**, 1893 (1991)
116. Y.-Y.Wang, Q.Shi, Q.-Z.Shi, Y.-C.Gao, Z.Y.Zhou. *Chin. Sci. Bull.*, **44**, 602 (1999)
117. Н.В.Петроченкова, Б.В.Буквецкий, А.Г.Мирочник, В.Е.Карасев. *Коорд. химия*, **28**, 67 (2002)
118. W.-M.Lu, Z.-P.Shao, J.-B.Hu, X.-Y.Luo, N.Dong, J.-M.Gu. *J. Coord. Chem.*, **40**, 145 (1996)
119. Y.-Y.Wang, Q.Shi, Q.-Z.Shi, Y.-C.Gao, Z.-Y.Zhou. *Polyhedron*, **18**, 2009 (1999)
120. Y.-Y.Wang, Q.Shi, Q.-Z.Shi, Y.-C.Gao, X.Hou. *Polyhedron*, **19**, 891 (2000)
121. Н.П.Поролло, З.Г.Алиев, Г.И.Джардималиева, И.Н.Ивлева, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло, Н.С.Ованесян. *Изв. АН. Сер. хим.*, 375 (1997)
122. R.K.Barman, R.Chakrabarty, B.K.Das. *Polyhedron*, **21**, 1189 (2002)
123. M.P.Gupta, H.J.Geise, A.T.H.Lenstra. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 1152 (1984)
124. A.Sequeira, H.Rajagopall, P.Gupta, F.Vanhouteghem, A.T.H.Lenstra, H.J.Geise. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1192 (1992)
125. T.Lis. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 39 (1983)
126. M.P.Gupta, C.Van Alsenoy, A.T.H.Lenstra. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 1526 (1984)
127. F.Vanhouteghem, A.T.H.Lenstra, P.Schweiss. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **43**, 523 (1987)
128. Н.П.Поролло, Г.И.Джардималиева, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Рос. хим. журн.*, **60**, 190 (1996)
129. Y.-Q.Zheng, Z.-P.Kong. *J. Coord. Chem.*, **56**, 967 (2003)
130. M.Pajtašová, E.Jóna, M.Koman, D.Ondrušová. *Pol. J. Chem.*, **75**, 1209 (2001)
131. Y.-Q.Zheng, H.-Z.Xie. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1352 (2004)
132. L.W.Ter Haar, W.E.Hatfield. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107**, 171 (1984)
133. R.Baggio, M.T.Garland, O.Pena, M.Perec. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2332 (2005)
134. G.Smith, D.S.Sagatys, C.Dahlgren, D.E.Lynch, R.C.Bott. *Z. Krystallogr.*, **210**, 44 (1995)
135. J.W.Sprengers, M.J.Agerbeek, C.J.Elsevier, H.Kooijman, A.L.Spek. *Organometallics*, **23**, 3117 (2004)
136. N.Navon, A.Masarwa, H.Cohen, D.Meyerstein. *Inorg. Chim. Acta*, **261**, 29 (1997)
137. O.Hamed, P.M.Henry. *Organometallics*, **16**, 4903 (1997)
138. K.Zaw, P.M.Henry. *Organometallics*, **11**, 2008 (1992)
139. R.Kumar, F.R.Fronczek, A.W.Maverick, A.J.Kim, L.G.Butler. *Chem. Mater.*, **6**, 587 (1994)
140. P.A.Chaloner, S.E.Davies, P.B.Hitchcock. *J. Organomet. Chem.*, **527**, 145 (1997)
141. T.Shi, L.I.Elding. *Inorg. Chem.*, **36**, 528 (1997)
142. R.D.Cannon, R.P.White. *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 195 (1988)
143. C.D.Chandler, C.Roger, M.J.Hampden-Smith. *Chem. Rev.*, **93**, 1205 (1993)
144. S.J.Lippard. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 344 (1988)
145. D.Lee, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4611 (2001)
146. S.M.Oh, S.R.Wilson, D.N.Hendrickson, S.E.Wöhler, R.J.Wittebort, D.Inniss, C.E.Strouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1073 (1987)
147. R.W.Saalfraank, A.Scheurer, K.Pokorny, H.Maid, U.Reimann, F.Hampel, F.W.Heinemann, V.Schönmann, A.X.Trautwein. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1383 (2005)
148. К.И.Туртэ, С.Г.Шова, Ф.К.Жовмир, В.М.Мереакре, Д.Н.Продиус, М.Гданец, И.Г.Каделник, Ю.А.Симонов. *Журн. неорг. химии*, **48**, 80 (2003)
149. L.D.Slep, A.Mijovilovich, W.Meyer-Klaucke, T.Weyhermuller, E.Bill, E.Bothe, F.Neese, K.Wieghardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15554 (2003)
150. T.Fujihara, J.Aonahata, S.Kumakura, A.Nagasawa, K.Murakami, T.Ito. *Inorg. Chem.*, **37**, 3779 (1998)
151. П.А.Васильев, А.Л.Иванов, А.Н.Глебов. *Журн. общ. химии*, **68**, 535 (1998)

152. G.Losada, M.A.Mendiola, M.T.Sevilla. *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 125 (1997)
153. Ю.М.Шульга, И.В.Чернушевич, Г.И.Джардималиева, О.С.Рошупкина, А.Ф.Додонов, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1047 (1994)
154. А.Д.Помогайло, В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева. *Журн. коллоид. химии*, **64**, 524 (2002)
155. M.-L.Tong, X.-M.Chen, Z.-M.Sun, D.N.Hendrickson. *Transition Met. Chem.*, **26**, 195 (2001)
156. G.Kickelbick, M.P.Feth, H.Bertagnolli, B.Moraru, G.Trimmel, U.Schubert. *Monatsh. Chem.*, **133**, 919 (2002)
157. U.Schubert, G.Trimmel, B.Moraru, W.Tesch, P.Fratzl, S.Gross, G.Kickelbick, N.Hüsing. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **628**, CC2.3.1 (2000)
158. B.Moraru, N.Hüsing, G.Kickelbick, U.Schubert, P.Fratzl, H.Peterlik. *Chem. Mater.*, **14**, 2732 (2002)
159. I.Mijatovic, G.Kickelbick, M.Puchberger, U.Schubert. *New J. Chem.*, **27**, 3 (2003)
160. Y.C.Neo, J.S.L.Yeo, P.M.N.Low, S.W.Chien, T.C.W.Mak, J.J.Vittal, T.S.A.Hor. *J. Organomet. Chem.*, **658**, 159 (2002)
161. Y.Y.Wang, L.J.Zhou, Q.Shi, Q.Z.Shi, Y.C.Gao, X.Hou. *Transition Met. Chem.*, **27**, 145 (2002)
162. Z.-Y.Li, D.-J.Xu, W.-L.Shi, D.-Y.Chen, J.-Y.Wu, M.Y.Chiang. *Chin. J. Chem.*, **20**, 390 (2002)
163. J.Baier, U.Thewalt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1890 (2002)
164. C.Ma, C.Chen, Q.Liu, F.Chen, D.Liao, L.Li, L.Sun. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2872 (2003)
165. Пат. 5964615 Япония; *Chem. Abstr.*, **101**, 91678 (1984)
166. Н.Ю.Новоспасская, А.Н.Шмелева. В кн. *Физико-химия процессов синтеза и свойства полимеров*. Горьковский университет, Горький, 1988. С. 29
167. B.Chaturvedi, A.K.Srivastava. *Indian J. Technol.*, **31**, 851 (1993)
168. Б.С.Селенова, Г.И.Джардималиева, М.В.Цикалова, С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин, И.Я.Левитин, А.Д.Помогайло, М.Е.Вольпин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 500 (1993)
169. I.Y.Levitin, M.E.Vol'pin. *J. Mol. Catal.*, **23**, 315 (1984)
170. Б.С.Селенова, Г.И.Джардималиева, Е.Б.Байшиганов, О.Н.Ефимов, А.Д.Помогайло. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1025 (1989)
171. J.H.O'Donnell, P.J.Pomery, R.D.Sothman. *Makromol. Chem.*, **181**, 409 (1980)
172. М.Р.Муйдинов, Г.И.Джардималиева, Б.С.Селенова, А.Д.Помогайло, И.М.Баркалов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2507 (1988)
173. J.P.Rabe, J.F.Rabolt, C.A.Brown, J.D.Swalen. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4096 (1986)
174. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996)
175. K.Matyjaszewski, Y.Nakagawa, C.B.Jasieczek. *Macromolecules*, **31**, 1535 (1998)
176. T.E.Patten, K.Matyjaszewski. *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998)
177. E.J.Ashford, V.Naldi, R.O'Dell, N.C.Billingham, S.P.Armes. *Chem. Commun.*, 1285 (1999)
178. V.L.Osborne, D.M.Jones, W.T.S.Huck. *Chem. Commun.*, 1838 (2002)
179. S.Tugulu, R.Barbey, M.Harms, M.Fricke, D.Volkmer, A.Rossi, H.-A.Klok. *Macromolecules*, **40**, 168 (2007)
180. A.Yoshiro, M.Shuichi, M.Takeshi, S.Kaname. *Yukagoku*, **31**, 586 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 199861 (1982)
181. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. *Полимеризация ионизирующихся мономеров*. Наука, Москва, 1975
182. R.P.Hopkins. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2258 (1955)
183. T.Czerniawski. *Eur. Polym. J.*, **36**, 635 (2000)
184. T.Czerniawski, H.Dynasinska, Z.Wojtczak. *Polimery*, **28**, 78 (1983)
185. Т.Ф.Логинова, А.А.Шубин, В.В.Вялков, В.Н.Кисельников. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **26**, 1476 (1983)
186. L.-Y.Liu, Z.-X.Zhang, W.-T.Yang. *Chin. J. Polym. Sci.*, **23**, 219 (2005)
187. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **40**, 442 (1989)
188. Z.Wojtczak, T.Czerniawski. *Acta Polym.*, **40**, 409 (1989)
189. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Eur. Polym. J.*, **32**, 1035 (1996)
190. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, С.П.Давтян, В.И.Пономарев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1531 (1988)
191. G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo. *Macromol. Symp.*, **131**, 19 (1998)
192. G.Schröder. *Makromol. Chem.*, **97**, 232 (1966)
193. В.Н.Серова, О.П.Шмакова, В.В.Чирков, В.И.Морозов, В.П.Архиреев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 970 (1999)
194. M.Zeldin, J.J.Kin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2333 (1985)
195. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, З.А.Карпетян. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **19**, 2239 (1977)
196. И.А.Чернов, Г.Ф.Новиков, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49**, 428 (2007)
197. M.J.Vela, V.Buchholz, V.Enkelmann, B.B.Snider, B.M.Foxman. *Chem. Commun.*, 2225 (2000)
198. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 774 (2006)
199. Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Докл. АН*, **371**, 488 (2000)
200. Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.М.Могилевич, В.П.Грачев, Е.О.Перепелицина, Е.С.Евплонова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 883 (2003)
201. F.R.Mayo, F.M.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
202. K.Plochocka, T.J.Wojnarowski. *Eur. Polym. J.*, **8**, 921 (1972)
203. A.Hamoudi, I.C.McNeill. *Eur. Polym. J.*, **14**, 177 (1978)
204. A.Gronowski, Z.Wojtczak. *Eur. Polym. J.*, **25**, 241 (1989)
205. A.Gronowski, Z.Wojtczak. *Makromol. Chem.*, **190**, 2063 (1989)
206. N.E.Ikladios, A.F.Shaaban. *Polymer*, **24**, 1635 (1983)
207. N.A.Ghanem, N.N.Messiha, N.E.Ikladios, A.F.Shaaban. *Eur. Polym. J.*, **15**, 823 (1979)
208. N.A.Ghanem, N.N.Messiha, N.E.Ikladios, A.F.Shaaban. *Eur. Polym. J.*, **16**, 339 (1980)
209. N.N.Messiha, N.A.Ghanem, N.E.Ikladios, A.F.Shaaban. *Eur. Polym. J.*, **16**, 1047 (1980)
210. A.F.Shaaban, M.A.Salem, M.M.Azab, N.N.Messiha. *Acta Polym.*, **39**, 654 (1988)
211. A.F.Shaaban, M.M.H.Arief, A.A.Mahmoud, N.N.Messiha. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1735 (1987)
212. A.Gronowski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **36**, 59 (1985)
213. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 352 (1991)
214. Z.Wojtczak, A.Gronowski. *Makromol. Chem.*, **186**, 139 (1985)
215. Ю.А.Беганцова, А.С.Малышев, С.Д.Зайцев, Ю.Д.Семчиков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 560 (2002)
216. E.S.M.Higgy, S.M.Sayyah, I.H.Rashed, E.El-Mamoun, A.M.Hussein. *Acta Polym.*, **37**, 606 (1986)
217. A.A.Razik, H.Talaat, S.Fayek. *Polym. Degrad. Stab.*, **46**, 41 (1994)
218. S.M.Sayyah, M.A.Khaled, A.I.Sabry, I.A.Sabbah. *Acta Polym.*, **40**, 293 (1989)
219. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **35**, 443 (1984)
220. Z.Wojtczak, T.Czerniawski, B.Rozwadowska. *Acta Polym.*, **34**, 125 (1983)
221. B.Chaturvedi, A.K.Srivastava. *Polymer*, **35**, 642 (1994)
222. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Кинетика и катализ*, **39**, 893 (1998)
223. В.Ф.Куренков, Т.А.Желонкина. *Журн. прикл. химии*, **77**, 310 (2004)
224. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **41**, 201 (1990)
225. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **42**, 277 (1991)
226. T.Czerniawski, Z.Wojtczak. *Acta Polym.*, **43**, 219 (1992)
227. В.П.Прокопьев, Б.И.Утэй, Л.Х.Хазрятова, Е.В.Кузнецов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **19**, 222 (1977)
228. Е.А.Гоноух, Е.В.Кузнецов, Л.Х.Хазрятова, В.П.Прокопьев, М.А.Ахмеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **27**, 1070 (1984)

229. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
230. N.A.Ghanem, N.N.Messiha, N.E.Ikladiou, A.F.Shaaban. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 97 (1981)
231. A.F.Shaaban, A.A.Mahmoud, N.N.Messiha. *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1191 (1988)
232. B.P.Agrawal, A.K.Srivastava. *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 528 (1994)
233. P.Shukla, A.K.Srivastava. *Polymer*, **35**, 4665 (1996)
234. P.Shukla, A.K.Srivastava. *Polym. Int.*, **41**, 407 (1996)
235. A.Baccante, R.Quaresima, S.Lora, G.Palma, R.Volpe, B.Corain. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 11 (1998)
236. A.Eisenberg. *Macromolecules*, **3**, 147 (1970)
237. A.Eisenberg, B.Hird, R.B.Moore. *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990)
238. W.J.Macknight, W.P.Taggart, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 113 (1974)
239. D.J.Yarusso, S.L.Cooper. *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983)
240. D.J.Yarusso, S.L.Cooper. *Polymer*, **26**, 371 (1985)
241. S.Kumar, M.Pineri. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1767 (1986)
242. C.Slusarczyk, A.Wlochowicz, A.Gronowski, Z.Wojtczak. *Polymer*, **29**, 1581 (1988)
243. K.Suchocka-Galas, C.Slusarczyk, A.Wlochowicz. *Eur. Polym. J.*, **36**, 2175 (2000)
244. D.J.Yarusso, Y.S.Ding, H.K.Pan, S.L.Cooper. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2073 (1984)
245. K.V.Farrell, B.P.Brady. *Macromolecules*, **33**, 7122 (2000)
246. Y.Okamoto, Y.Ueba, N.F.Dzhanibekov, E.Banks. *Macromolecules*, **14**, 17 (1981)
247. В.А.Смирнов, Г.А.Сухадольский, О.Е.Филиппова, А.Р.Хохлов. *Журн. физ. химии*, **72**, 710 (1998)
248. D.Garcia, J.-S.Kim, A.Eisenberg. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 2877 (1998)
249. K.Suchocka-Galas. *Eur. Polym. J.*, **34**, 127 (1998)
250. S.Bagrodia, R.Pisipati, G.L.Wilkes, R.F.Storey, J.P.Kennedy. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3065 (1984)
251. Y.Tsujita, M.Yasuda, M.Takei, T.Kinoshita, A.Takizawa, H.Yoshimizu. *Macromolecules*, **34**, 2220 (2001)
252. N.M.Benetatos, K.I.Winey. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3549 (2005)
253. K.Suchocka-Galas. *Eur. Polym. J.*, **25**, 1291 (1989)
254. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибав. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 53 (2001)
255. D.Duchesne, A.Eisenberg. *Can. J. Chem.*, **68**, 1228 (1990)
256. S.-H.Kim, J.-S.Kim. *Macromolecules*, **36**, 1870 (2003)
257. J.-S.Kim, Y.H.Nah, S.-S.Jarng. *Polymer*, **42**, 5567 (2001)
258. О.Е.Филиппова, N.L.Sitnikova, G.B.Demidovich, A.R.Khokhlov. *Macromolecules*, **29**, 4642 (1996)
259. N.T.M.Klooster, F.Van der Touw, M.Mandel. *Macromolecules*, **17**, 2087 (1984)
260. A.R.Khokhlov, E.Y.Kramarenko. *Macromolecules*, **29**, 681 (1996)
261. О.Е.Филиппова, D.Hourdet, R.Audebert, A.R.Khokhlov. *Macromolecules*, **30**, 8278 (1997)
262. K.Kruczala, S.Schlick. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1934 (1999)
263. V.Torma, N.Hüsing, H.Peterlik, U.Schubert. *C.R. Chimie*, **7**, 495 (2004)
264. M.Camail, M.Humbert, A.Margaillan, J.L.Vernet. *Polymer*, **39**, 6533 (1998)
265. И.А.Мальшикина, Н.Д.Гаврилова, Е.Е.Махаева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **41**, 368 (1999)
266. G.S.Mishra, A.K.Srivastava. *Polym. Int.*, **42**, 281 (1997)
267. N.Gupta, A.K.Srivastava. *Macromolecules*, **28**, 827 (1995)
268. N.Gupta, A.K.Srivastava. *Acta Polym.*, **47**, 224 (1996)
269. P.Moham, A.K.Srivastava. *Indian J. Chem. Technol.*, **6**, 219 (1999)
270. M.Kamal, A.K.Srivastava. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **37**, 1627 (2000)
271. Т.А.Быкова, Б.В.Лебедев, В.Н.Ларина, Л.Я.Цветкова, Г.И.Джардималиева, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 921 (2003)
272. S.Takamizawa, M.Furihata, S.Takeda, K.Yamaguchi, W.Mori. *Macromolecules*, **33**, 6222 (2000)
273. S.Takamizawa, M.Furihata, S.Takeda, K.Yamaguchi, W.Mori. *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 840 (2000)
274. S.Takamizawa, W.Mori, M.Furihata, S.Takeda, K.Yamaguchi. *Inorg. Chim. Acta*, **283**, 268 (1998)
275. F.A.Cotton, L.M.Daniels, C.Lin, C.A.Murillo, S.-Y.Yu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 502 (2001)
276. S.Takamizawa, T.Ohmura, K.Yamaguchi, W.Mori. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342**, 199 (2000)
277. M.Tanaka, I.Y.Park, K.Kuroda, C.Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3442 (1989)
278. S.Rey, J.Merida-Robles, K.-S.Han, L.Guerlou-Demourgues, C.Delmas, E.Duguet. *Polym. Int.*, **48**, 277 (1999)
279. C.Vaysse, L.Guerlou-Demourgues, E.Duguet, C.Delmas. *Inorg. Chem.*, **42**, 4559 (2003)
280. C.Vaysse, L.Guerlou-Demourgues, C.Delmas, E.Duguet. *Macromolecules*, **37**, 45 (2004)
281. K.Tajima, T.Aida. *Chem. Commun.*, 2399 (2000)
282. R.C.Smith, W.M.Fischer, D.L.Gin. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4092 (1997)
283. H.Deng, D.L.Gin, R.C.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3522 (1998)
284. D.H.Gray, D.L.Gin. *Chem. Mater.*, **10**, 1827 (1998)
285. M.A.Reppy, D.H.Gray, B.A.Pindzola, J.L.Smithers, D.L.Gin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 363 (2001)
286. S.R.Kline. *Langmuir*, **15**, 2726 (1999)
287. G.Polacco, M.G.Cascone, L.Petarca, G.Maltinti, C.Cristallini, N.Barbani, L.Lazzeri. *Polym. Int.*, **41**, 443 (1996)
288. P.Cerrai, G.D.Guerra, S.Maltinti, M.Tricoli, P.Giusti, L.Petarca, G.Polacco. *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 983 (1994)
289. А.П.Боцман, Л.Н.Федорова, А.И.Васильченко, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 576 (1992)
290. А.В.Боцман, Л.В.Марченко. *Укр. хим. журн.*, **52**, 952 (1986)
291. A.Gronowski, Z.Wojtczak. *J. Therm. Anal.*, **26**, 233 (1983)
292. Q.Lin, B.Yang, J.Li, X.Meng, J.Shen. *Polymer*, **41**, 8305 (2000)
293. Y.Gao, F.R.Kogler, U.Schubert. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6586 (2005)
294. G.Trimmel, P.Fratzl, U.Schubert. *Chem. Mater.*, **12**, 602 (2000)
295. S.Willemin, B.Donnadien, L.Lecren, B.Henner, R.Clérac, C.Guérin, A.Meyer, A.V.Pokrovskii, J.Larionova. *New J. Chem.*, **28**, 919 (2004)
296. A.Gronowski. *Acta Polym.*, **41**, 156 (1990)
297. K.Suchocka-Galas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 55 (2003)
298. T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984)
299. X.Yuan, Z.Peng, Yo.Zhang, Yi.Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2740 (2000)
300. A.Du, Z.Peng, Yo.Zhang, Yi.Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2379 (2004)
301. H.Szalinska, M.Pietrzak, G.Janowska. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 101 (1986)
302. N.Nagata, T.Sato, T.Fujii, Y.Saito. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **53**, 103 (1994)
303. Пат. 4429094 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 193230 (1984)
304. Заявка 60-181107 Япония; *Chem. Abstr.*, **104**, 150329 (1985)
305. Заявка 58-185641 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 211223 (1983)
306. Заявка 54-95695 Япония; *Chem. Abstr.*, **92**, 42804 (1979)
307. А.Г.Мирочник, Н.В.Петроченкова, В.Е.Карасев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 1642 (1999)
308. М.В.Петухова, Н.В.Петроченкова, А.Г.Мирочник, В.Е.Карасев, Е.Ф.Радаев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **44**, 1267 (2002)
309. Н.В.Петроченкова, М.В.Петухова, А.Г.Мирочник, В.Е.Карасев. *Коорд. химия*, **27**, 717 (2001)

310. Q.Ling, M.Yang, Z.Wu, X.Zhang, L.Wang, W.Zhang. *Polymer*, **42**, 4605 (2001)
311. C.Du, L.Ma, Y.Xu, Y.Zhao, C.Jiang. *Eur. Polym. J.*, **34**, 23 (1998)
312. C.Du, Y.Xu, L.Ma, W. Li. *J. Alloys Compd.*, **265**, 81 (1998)
313. W.-Y.Xu, Y.-S.Wang, D.-G.Zheng, S.-L.Xia. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **25**, 1397 (1988)
314. I.Nagata, R.Li, E.Banks, Y.Okamoto. *Macromolecules*, **16**, 903 (1983)
315. Y.Okamoto, J.Kido, H.G.Brittain, S.Paoletti. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **25**, 1385 (1988)
316. А.Г.Мирочник, Н.В.Петроченкова, В.Е.Карасев. *Журн. физ. химии*, **75**, 1808 (2001)
317. W.Li, T.Mishima, G.-Y.Adachi, J.Shiokawa. *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 93 (1986)
318. K.D.Matthews, S.A.Bailey-Folkes, I.A.Kahwa, G.L.McPherson, C.A.O'Mahoney, S.V.Ley, D.J.Williams, C.J.Groombridge, C.A.O'Connor. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7021 (1992)
319. J.-C.G.Bunzli, P.Froidevaux, J.M.Harrowfield. *Inorg. Chem.*, **32**, 3306 (1993)
320. M.R.Robinson, M.B.O'Regan, G.C.Bazan. *Chem. Commun.*, 1645 (2000)
321. M.Sun, H.Xin, K.Z.Wang, Y.A.Zhang, L.P.Jin, C.H.Huang. *Chem. Commun.*, 702 (2003)
322. А.Г.Мирочник, Н.В.Петроченкова, В.Е.Карасев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007 (1996)
323. Е.Л.Корягина, В.П.Архиреев, Т.А.Волкова. *Пластмассы*, 4142 (2003)
324. Е.А.Гонюх, Е.В.Кузнецов, В.П.Прокопьев. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **27**, 367 (1984)
325. Пат. 100519 Европа; *Chem. Abstr.*, **101**, 15150 (1984)
326. Пат. 4504616 США
327. I.Ogawa, H.Yamano, K.Miyagawa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 217 (1993)
328. T.G.Nunes, G.Guillot, J.M.Bordado. *Polymer*, **41**, 4643 (2000)
329. W.-F.Lee, P.-L.Yeh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2371 (1997)
330. W.-F.Lee, P.-L.Yeh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 499 (1997)
331. Y.M.Mohan, P.S.K.Murthy, B.Sreedhar, K.M.Raju. *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1 (2006)
332. W.-F.Lee, C.-H.Hsu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 229 (1998)
333. W.-F.Lee, R.-J.Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1702 (1997)
334. W.-F.Lee, R.-J.Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1099 (1996)
335. F.Santiago, A.E.Mucientes, M.Osorio, F.J.Poblete. *Polym. Int.*, **55**, 843 (2006)
336. C.L.Bell, N.A.Peppas. In *Advances in Polymer Science. Vol. 122*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1995. P. 125
337. G.Bai, A.Suzuki. *Eur. Phys. J., E: Soft Matter*, **14**, 107 (2004)
338. Y.Hirashima, H.Tamanishi, H.Sato, K.Saito, A.Naito, A.Suzuki. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1090 (2004)
339. Y.Hirashima, A.Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 404 (2004)
340. Y.Hirokawa, T.Tanaka. *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984)
341. Y.Liu, J.L.Velada, M.B.Huglin. *Polymer*, **40**, 4299 (1999)
342. T.Harada, Y.Hirashima, A.Suzuki, M.Goto, N.Kawamura, M.Tokita. *Eur. Polym. J.*, **41**, 2189 (2005)
343. H.Sato, Y.Hirashima, A.Suzuki, M.Goto, M.Tokita. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 753 (2005)
344. M.Kubo, T.Matsuura, H.Morimoto, T.Uno, T.Iton. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5032 (2005)
345. J.L.Velada, Y.Liu, M.B.Huglin. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1127 (1998)
346. Z.Su, X.Lu, X.Chang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 819 (1999)
347. G.Wulff. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1812 (1995)
348. J.Steinke, D.C.Sherrinton, I.R.Dunkin. In *Advances in Polymer Science. Vol. 123*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1995. P. 81
349. A.A.Efendiev, V.A.Kabanov. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 2077 (1982)
350. C.Alvarez-Lorenzo, O.Guney, T.Oya, Y.Sakai, M.Kobayashi, T.Enoki, Y.Takeoka, T.Ishibashi, K.Kuroda, K.Tanaka, G.Wang, A.Y.Grosberg, S.Masamune, T.Tanaka. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2812 (2001)
351. А.Д.Помогайло, Н.П.Архипов, Т.С.Мешалкин, Г.И.Джардималиева, А.М.Бочкин, Н.М.Бравая, Н.А.Бакунов. *Докл. АН*, **335**, 749 (1994)
352. K.Sreenivasan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2795 (2001)
353. G.D.Saunders, S.P.Foxon, P.H.Walton, M.J.Joyce, S.N.Port. *Chem. Commun.*, 273 (2000)
354. A.D.Pomogailo, V.N.Kestelman. *Metallopolymers Nanocomposites*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2005
355. M.Y.Gao, Y.Yang, B.Yang, F.L.Bian, J.C.Shen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2779 (1994)
356. Y.Wang, A.Suna, W.Mahler, R.Kasowski. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7315 (1987)
357. А.В.Волков, М.А.Москвина, И.В.Карачевцев, А.В.Ребров, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **40**, 45 (1998)
358. L.Sheeney-Haj-Idia, Z.Cheglakov, I.Willner. *J. Phys. Chem.*, **108**, 11 (2004)
359. G.Liu, X.Yan, Z.Lu, S.A.Curda, J.Lal. *Chem. Mater.*, **17**, 4985 (2005)
360. Y.Yang, J.Huang, B.Yang, S.Liu, J.Shen. *Synth. Met.*, **91**, 347 (1997)
361. J.Wang, L.Gao. *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 181 (1999)
362. H.Yokoi, Y.Mori, Y.Fuijse. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2061 (1995)
363. H.Yokoi, Y.Mori, T.Mitani, S.Kawata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1989 (1992)
364. R.F.Ziolo, E.P.Giannelis, B.A.Weinstein, M.P.O.Horo, B.N.Ganguly, V.Mehrotra, M.W.Russel, D.R.Huffman. *Science*, **257**, 219 (1992)
365. M.Mostafavi, M.O.Delcourt, G.Picq. *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 453 (1993)
366. K.Huber, T.Witte, J.Hollmann, S.Keuer-Baumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1089 (2007)
367. I.Hussain, M.Brust, A.J.Papworth, A.I.Cooper. *Langmuir*, **19**, 4831 (2003)
368. G.-J.Lee, S.-I.Shin, S.-G.Oh. *Chem. Lett.*, **33**, 118 (2004)
369. Y.Gotoh, R.Igarashi, Y.Ohkoshi, M.Nagura, K.Akamatsu, S.Deki. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2548 (2000)
370. Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 303 (1993)
371. А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Докл. АН*, **356**, 66 (1997)
372. A.S.Rozenberg, G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo. *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 527 (1998)
373. A.D.Pomogailo, A.S.Rozenberg, G.I.Dzhardimalieva. In *Metal-Polymer Nanocomposites* (Eds L.Nicolaï, G.Carotenuto). Wiley-Interscience, Hoboken, 2005. P. 75
374. А.С.Розенберг, А.А.Розенберг, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 70 (2005)
375. E.Sówka, M.Leonowicz, J.Kazmierczak, A.Sławska-Waniewska, A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva. *Physica B: Condens. Matter*, **384**, 282 (2006)
376. Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.С.Розенберг, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 308 (1993)
377. M.Lawecka, A.Sławska-Waniewska, K.Racka, M.Leonowicz, G.I.Dzhardimalieva, A.S.Rozenberg, A.D.Pomogailo. *J. Alloys Compd.*, **369**, 244 (2004)
378. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, А.Н.Титков, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1743 (1993)
379. А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, Н.В.Чуканов, А.Д.Помогайло. *Коллоид. журн.*, **67**, 57 (2005)
380. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, Г.И.Джардималиева, Н.В.Кирияков, П.Е.Чижов, В.И.Петинов, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 885 (1995)

381. А.С.Розенберг, Е.И.Александрова, Н.П.Ивлева, Г.И.Джардималиева, А.В.Раевский, О.И.Колесова, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 265 (1998)
382. А.Т.Шуваев, А.С.Розенберг, Г.И.Джардималиева, Н.П.Ивлева, В.Г.Власенко, Т.И.Недосейкина, Т.А.Любезнова, И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1505 (1998)
383. M.Lawecka, M.Kopcewicz, A.Slawska-Waniewska, M.Leonowicz, J.Kozubowski, G.I.Dzhardimalieva, A.S.Rozenberg, A.D.Pomogailo. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 373 (2003)
384. X.-M.Liu, S.-Y.Fu. *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 61 (2007)
385. X.-M.Liu, S.-Y.Fu, H.-M.Xiao, C.-J.Huang. *Physica B: Condens. Matter*, **370**, 14 (2005)
386. H.-M.Xiao, X.-M.Liu, S.-Y.Fu. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2003 (2006)
387. S.Dubinsky, Y.Lumelsky, G.S.Grader, G.E.Shter, M.S.Silverstein. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1168 (2005)
388. J.C.W.Chien, B.M.Gong, J.M.Madsen, R.B.Hallock. *Phys. Rev. B*, **38**, 11853 (1988)
389. J.C.W.Chien, B.M.Gong, X.Mu, Y.Yang. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1999 (1990)
390. I.Valente, C.Sanchez, M.Henri, J.Livage. *Ind. Ceram.*, **836**, 193 (1989)
391. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов, Г.И.Джардималиева, А.В.Дубовицкий, А.Н.Пономарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1096 (1995)
392. В.С.Савостьянов, В.А.Жорин, Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, А.В.Дубовицкий, В.Н.Топников, М.К.Макова, А.Н.Пономарев. *Докл. АН*, **318**, 378 (1991)
393. Ю.А.Томашпольский, Л.Ф.Рыбакова, О.Ф.Федосеева, И.А.Носкова, С.А.Меньших. *Неорг. матер.*, **37**, 75 (2001)
394. Т.А.Старостина, О.П.Сюткина, Л.Ф.Рыбакова, В.В.Богатко, Р.Р.Шифрина, Ю.Н.Веневцев. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2402 (1992)
395. Ю.А.Томашпольский, Л.Ф.Рыбакова, Т.В.Лунина, О.В.Федосеева, С.Г.Прутченко, С.А.Меньших. *Неорг. матер.*, **37**, 596 (2001)
396. I.-H.Oh, S.-A.Hong, Y.-K.Sun. *J. Mater. Sci.*, **32**, 3177 (1997)
397. Y.-K.Sun, I.-H.Oh, S.-A.Hong. *J. Mater. Sci.*, **31**, 3617 (1996)
398. H.Peterlik, P.Fratzl. *Monatsh. Chem.*, **137**, 529 (2006)
399. C.Sanchez, B.Julian, P.Belleville, M.Popall. *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559 (2005)
400. U.Schubert. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 47 (2003)
401. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **69**, 60 (2000)
402. S.Trabelsi, A.Janke, R.Hassler, N.E.Zafeiropoulos, G.Fornasieri, S.Bocchini, L.Rozes, M.Stamm, J.-F.Gerard, C.Sanchez. *Macromolecules*, **38**, 6068 (2005)
403. F.Ribot, F.Banse, C.Sanchez, M.Lahcini, B.Jousseau. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 529 (1997)
404. S.Gross, A.Zattin, V.Di Noto, S.Lavina. *Monatsh. Chem.*, **137**, 583 (2006)
405. L.Armelao, C.Eisenmenger-Sittner, M.Groenewolt, S.Gross, C.Sada, U.Schubert, E.Tondello, A.Zattin. *J. Mater. Chem.*, **15**, 1838 (2005)
406. X.-M.Duan, H.-B.Sun, K.Kaneko, S.Kawata. *Thin Solid Films*, **453-454**, 518 (2004)
407. A.D.Pomogailo, G.I.Dzhardimalieva. In *Metal and Metalloid Containing Macromolecules. Vol. 6*. (Eds C.Carraher Jr., C.Pittman Jr., Abd-El-Aziz, M.Zeldin, J.Sheats). Wiley-Interscience, New York, 2006. P. 147

MACROMOLECULAR METAL CARBOXYLATES

G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)522-3507

Data on the synthesis and physicochemical studies of salts of mono- or dibasic unsaturated carboxylic acids and unsaturated metal carboxylates are generalised and described systematically. The structures and properties of the COO group in various compounds and characteristic features of the structures of carboxylate complexes are analysed. The main routes and kinetics of polymerisation transformations of unsaturated metal carboxylates are considered. The attention is focused on the effect of the metal ion on the monomer reactivity and the polymer morphology and structure. The possibility of stereochemical control of radical polymerisation of unsaturated metal carboxylates is demonstrated. The electronic, magnetic, optical, absorption and thermal properties of metal (co)polymers and the main applications are considered.

Bibliography — 407 references.

Received 12th September 2007