

На правах рукописи

МОВЧАН Татьяна Ильинична

УДК 541.49:547.442.8

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3-d МЕТАЛЛОВ
И МЕТАКРОИЛАЦЕТОНА

02.00.01 — неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Робота виконана в Одеському державному університеті та Інституті хімічної фізики в Черноголовці РАН.

Научні керівники:

кандидат хімічних наук, доцент Волошановський І. С.,
доктор хімічних наук, професор Помогайло А. Д.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор Вайнтштейн Э. Ф.,
кандидат хімічних наук, ст. науч. сотр. Мешкова С. Б.

Ведущая организация:

Московский государственный университет им. М. В.
Ломоносова, химический факультет

Защита состоится „30“ ноября 1992 г. в ____ час.
на заседании специализированного совета Д.016.58.01 в физико-
химическом институте им. А. В. Богатского АН Украины
(270080, г. Одесса, Черноморская дорога, 86).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
физико-химического института им. А. В. Богатского АН Ук-
раины.

Автореферат разослан «30» октября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Е. И. Шелихина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы: Металлосодержащие комплексы на основе β -дикарбонильных соединений привлекают внимание исследователей широким спектром свойств, позволяющих использовать их в различных областях науки и техники. В последние годы в современной химии получило развитие новое направление - синтез и исследование макромолекулярных комплексных соединений. Развитие новой техники обусловило необходимость поиска новых материалов, а металлополимеры открывают интересные, пока еще во многом потенциальные, перспективы. На их основе могут быть получены композиционные материалы с новыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами. В них заложена вся многогранность свойств переходных металлов, обогащенная полимерной природой реагентов. В настоящее время известно три метода получения макромолекулярных хелатов: во-первых, полимераналогичные превращения, заключающиеся во взаимодействии макролиганда с соединениями переходного металла; во-вторых, конденсация соответствующих соединений (метод сборки макрохелатов) и, наконец, полимеризация металлосодержащих мономеров хелатного типа. Последний метод является наиболее интересным, т.к. позволяет синтезировать структурно однородные продукты, у которых каждое мономерное звено содержит эквивалент металла. Однако, для реализации этого подхода необходимо разработать удобные методы синтеза соответствующих металломономеров (МММ) хелатного типа с одной стороны, а также изучить их полимеризационные превращения - с другой. В литературе практически отсутствуют сведения по этим вопросам. Настоящая работа призвана, в некоторой степени, восполнить этот пробел.

Целью настоящего исследования является синтез и изучение мономерных и полимерных координационных соединений хелатного типа на основе неперделельного β -дикетона - метакроил-ацетона и ряда переходных металлов, а также выявление их основных областей применения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- разработать удобный способ получения неперделельных лиган-

дов, позволяющий увеличить выход целевого продукта, существенно сократить длительность и препаративную сложность процесса;

- выяснить основные закономерности реакций комплексообразования метакроилацетона с ионами переходных металлов в водно-органических средах и установить взаимосвязь между природой металла и устойчивостью комплексных соединений;
- изучить процесс радикальной полимеризации синтезированных металломономеров и исследовать состав, строение и физико-химические свойства полученных макрохелатов;
- провести исследование термической устойчивости синтезированных мономерных и полимерных координационных соединений и установить зависимость температуры разложения хелатного узла от природы металла-комплексообразователя, а также от мономерной и полимерной природы лиганда;
- выявить некоторые пути применения полученных мономерных и полимерных металл-хелатов.

Научная новизна. В настоящей работе впервые синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения нового типа - металлосодержащие мономеры (МСМ) на основе метакроилацетона и переходных металлов I ряда; изучены их полимеризационные превращения, получены полиметакроилацетонаты этих металлов с молекулярной массой $5500 + 18200$ и использованы в качестве катализаторов различных процессов (разложения H_2O_2 , отверждения тетраэольных смол), а также полимерных сорбентов и химических модификаторов электродов.

Практическое значение работы. Разработан новый, защищенный авторским свидетельством, способ получения непредельных β -дикетонатов, позволяющий увеличить выход целевого продукта в 3-11 раз, сократить длительность процесса, уменьшить его препаративную сложность.

Оптимизирован метод получения координационных соединений мономерного и полимерного типа на основе метакроилацетонатов переходных металлов.

Показана возможность ускорения процесса отверждения и модификации структурно-механических свойств вулканизатов те-

травольного связующего полученными метакроилацетонатами метяльс (акт о внедрении).

Установлено, что полиметакроилацетонаты переходных металлъс обладают высокой каталазной активностью и являются катализатрами многократного действия.

Обнаружено, что полученный макролиганд проявляет высокую селективность в сорбции ионов стронция и может быть рекомендован в качестве сорбента для связывания растворимого ^{90}Sr в пахотных почвах агроценоза (акт испытаний).

Основные положения, инносимые на защиту:

- новый способ получения α,β -ненасыщенных β -дикетонзов;
- результаты исследования комплексообразования ионов переходных металлов с мономерными и полимерными лигандами;
- радикальная полимеризация метакроилацетонатов переходных металлов и основные свойства полученных макрохелатов;
- результаты применения синт зированных веществ как катализаторов и новых композиционных материалов.

Дубликации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 4 тезисов докладов, получено авторское свидетельство.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались и докладывались на VII Всесоюзном совещании по химии β -дикетонзов (Москва, 1989 г.), I Всесоюзной конференции по радикальной полимеризации (Горький, 1990 г.), Международной школе-семинаре по нетрадиционным способам синтеза полимеров (Алма-Ата, 1990 г.), XVIII Чугаевском совещании по координационной химии (Минск, 1990 г.), советско-германской конференции по общей химии (Гюстав, 1990 г.), V Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Рига, 1991 г.), научных семинарах отдела полимеров и композиционных материалов Института химической физики в Черногоровке РАН.

Объем и структура работы. Содержание работы изложено на 152 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 23 рисунка. Библиография насчитывает 163 наименования.

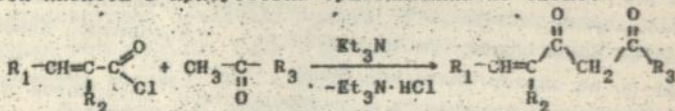
В первой главе дана классификация мономерных и полимерных металохелатов и обзор литературных данных по их синтезу, полимеризации и применению. На основании материалов литературного обзора обоснована цель работы. Во второй главе

описан синтез и очистка объектов исследования, очистка растворителей, методики проведения радикальной полимеризации МСМ и физико-химических исследований. В третьей главе представлен новый способ получения непредельных лигандов класса β-дикетон в, рассмотрен синтез и строение МСМ на основе метакроилацетона и переходных металлов I ряда. Четвертая глава посвящена изложению результатов изучения радикальной полимеризации синтезированных МСМ и анализу структурных особенностей полученных полимеров. В пятой главе изучена возможность использования синтезированных веществ как катализаторов химических процессов и как новых композиционных материалов - термоустойчивых координационных соединений и эффективных сорбентов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

I. Синтез и характеристика металлохелатов, полученных на основе непредельных β-дикетонов и переходных металлов I ряда.

Для получения новых металлополимеров, обладающих специфическими свойствами, необходимо было прежде всего разработать удобную и эффективную методику синтеза исходных лигандов - непредельных β-дикетонов. С этой целью разработан способ получения β-дикетонов, содержащих непредельный фрагмент в боковой цепи, заключающийся в реакции эципирования производного кетона с помощью хлорангидрида непредельной карбоновой кислоты в присутствии триэтиламина по схеме:

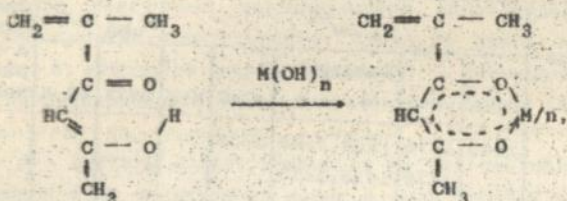


Реакцию проводили с эквимолярным количеством исходных веществ в среде абсолютного гексана при температуре 0 +10°С. Таким способом были получены с высокими выходами следующие β-дикетоны:

акроилацетофенон (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = C ₆ H ₅),	59%
метакроилацетон (R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ , R ₃ = CH ₃),	52%
метакроилацетофенон (R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ , R ₃ = C ₆ H ₅),	65%
кротонилацетофенон (R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H, R ₃ = C ₆ H ₅),	71%
иннамоилацетофенон (R ₁ = C ₆ H ₅ , R ₂ = H, R ₃ = C ₆ H ₅),	56%.

Синтезированные β -дикетоны представляют собой бесцветные жидкости с характерным резким запахом (кроме пиннамоил-ацетофенона, являющегося кристаллическим веществом). Применение предложенного метода позволяет в несколько раз увеличить выход β -дикетонов (известные в настоящее время методики приводят к выходам 5-45%), существенно сократить длительность и препаративную сложность процесса.

В данном исследовании в качестве исходного лиганда для синтеза МСМ был применен метакроилацетон (МАц). Был использован гетерогенный метод синтеза, основанный на взаимодействии гидроксидов переходных металлов и хелатирующего лиганда в органическом растворителе. Реакция протекает по схеме:



где $n = 2$, $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $n = 3$, $M = \text{Fe}, \text{Cr}$

Образующийся при этом металлохелат растворяется в органической фазе и легко отделяется от непрореагировавшего гидроксида металла. Дополнительная очистка от несвязанного исходного лиганда с помощью неполярных растворителей позволяет получать высокочистые продукты.

Полученные соединения представляют собой окрашенные мелкодисперсные вещества, растворимые в этаноле, метаноле, хлороформе, диоксане, ДМФА и нерастворимые в воде и неполярных растворителях.

Строение синтезированных МСМ было исследовано методами Уф-, ИК-спектроскопии, элементного анализа, магнетохимии. Значительное смещение полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей в длинноволновую область (табл.1) свидетельствует о хелатном строении полученных соединений. Полоса поглощения $\text{C}=\text{C}$ связи метакроильного фрагмента наблюдается при $\sim 1635 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комплексов и ее положение не зависит от природы металла. В области $3400-3500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комплексов

Co, Ni и Mn наблюдается в рокая полоса поглощения OH-групп молекул воды, координационно связанных с металлом. Это позволяет предположить дополнительную аксиальную координацию молекул H₂O с образованием октаэдрической конфигурации координационного узла в этих металлохелатах. В пользу такого предположения свидетельствуют и данные магнетохимических исследований (табл.1). Согласно теории поля лигандов магнитные моменты тетраэдрических и октаэдрических ионов Co(II) и

Таблица 1. Данные спектральных и магнитных исследований полученных комплексов

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$				$\mu_{\text{эфф}}$ м.Б.		Состояние окисления и структура хелатного узла	
	O, OH	C=O	Хелатный узел	C=C	M-O	293K		80 K
MAc	2800	1720	1568, 1506 1433, 1413 1353	1639	-	-	-	-
(MAc) ₂ Cu	--	--	1570, 1520 1447, 1415 1376	1634	305	1,84	1,85	d ⁶ , плоский квадрат
(MAc) ₂ Ni · 2H ₂ O	3450	--	1567, 1519 1447, 1410 1371	1635	280	3,40	3,42	d ⁸ , высоко-спиновый октаэдр
(MAc) ₂ Co · 2H ₂ O	3440	--	1565, 1516 1448, 1407 1368	1635	265	5,01	5,03	d ⁷ , высоко-спиновый октаэдр
(MAc) ₂ Mn · 2H ₂ O	3450	--	1568, 1511 1457, 1419 1371	1635	412	5,06	4,68	d ⁵ , высоко-спиновый октаэдр
(MAc) ₃ Fe	--	--	1567, 1514 1453, 1421 1369	1634	380	5,08	4,85	d ⁵ , высоко-спиновый октаэдр
(MAc) ₃ Cr	--	--	1568, 1520 1459, 1418 1368	1635	430	3,80	3,22	d ³ , высоко-спиновый октаэдр

Ni(II) существенно различны, что позволяет определить тип их координации. Полученные значения $\mu_{\text{эфф}}$ для комплексов кобальта (5,01 м.Б.) и никеля (3,40 м.Б.) указывают на их высокоспиновое состояние в октаэдрическом поле лигандов. Независимость магнитного момента от температуры для хелатов Cu, Ni, Co в интервале 80-291 К свидетельствует об отсутствии антиферромагнитных взаимодействий в этих системах. В случае комплексов Mn и Fe, наблюдаемое понижение магнитного момента объясняется наложением тетраэдрической компоненты, что приводит к возникновению спин-орбитального взаимодействия. Понижение же с температурой магнитного момента хелата хрома, возможно, связано с наличием слабых антиферромагнитных взаимодействий.

Структура полученных металлохелатов подтверждается и данными электронной спектроскопии: $(\text{Mn})_2\text{Cu}$ имеет плоскочетырёхугольное, а комплексы других металлов - октаэдрическое строение координационного узла. Полученные значения параметров расщепления (в частности, величина нефелоксетического параметра $\beta = 0,523 \pm 0,820$) указывают на то, что связь металл-лиганд в этих соединениях носит в значительной степени ковалентный характер, предполагающий сильное экранирование d-оболочки от ядра и уменьшение эффективного положительного заряда на металле.

Использование различных хелатирующих лигандов в качестве комплексообразующих соединений и ионообменников требует знания их констант устойчивости для ионов различных металлов. рН-метрическим методом было оценено содержание енольной формы и определены константы устойчивости комплексов Mn в водно-диоксидных средах. Титрование Mn дает характерную S-образную кривую с буферным интервалом в нейтральной области рН (рис. 1).

Значение константы кислотной диссоциации находится в пределах 6-7 единиц рК. Участок кривой в области 0-0,3 экв. КОН принадлежит енольной форме Mn. Соотношение енольной и кетонной форм не изменяется в ходе рН-титрования из-за малых значений констант взаимопревращений таутомеров, что позволяет количественно определить содержание енольной формы в при-

сутствии кетонной. Найденная массовая доля енольной формы МАц составляет ~30 % и согласуется с данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Кривые титрования МАц в присутствии ионов металла имеют буферную зону, расположенную ниже области титрования енольной формы лиганда (рис.1), следовательно в реакции комплекссообразования МАц выступает как ОН-кислота. Константа кислотно-основной диссоциации лиганда в данных условиях была определена из уравнения:

$$pH = pK_{\alpha} - n \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Где α - мольная доля прореагировавших частиц,
 n - основность кислоты.

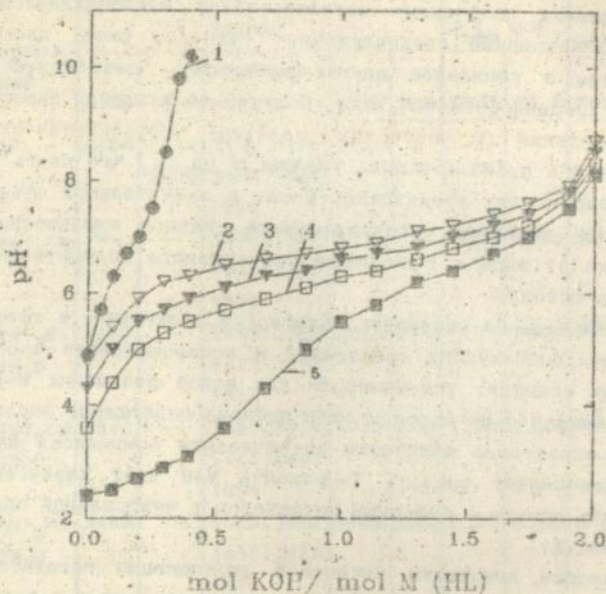
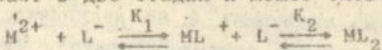


Рис.1. Кривые pH-метрического титрования МАц в отсутствие (1 - с учетом кетонной и енольной форм и 2 - с учетом только енольной формы) и в присутствии ионов кальция (3), никеля (4) и меди (5).

Реакция комплексообразования МАL с ионами двухвалентных металлов протекает в две стадии и может быть представлена в виде:



Последовательные константы присоединения

$$K_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}] \cdot [L^-]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML^+] \cdot [L^-]}$$

метакроилацетонатов d-металлов находили путем линеаризации зависимости

$$n = \frac{K_1 \cdot [L^-] + 2 \cdot K_1 K_2 \cdot [L^-]^2}{1 + K_1 \cdot [L^-] + K_1 K_2 \cdot [L^-]^2}$$

где n - число координированных лигандов.

Общая константа устойчивости была также оценена по методу Лефевра, согласно которому значение $\lg \beta$ численно равно интегралу

$$\lg \beta = \int_{n=0}^{n=2} p([L^-]) dn$$

Таблица 2. Логарифмы констант равновесия в системе
ИАН-М(II), T = 295 К, n = 0,4

M(II)	70% диоксана $pK_a = 6,81 \pm 0,04$				30% диоксана $pK_a = 6,61 \pm 0,04$		
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta$			$\lg \beta$	
			$\lg K_1 + \lg K_2$	2 $\lg K$	Метод Лефевра	2 $\lg K$	Метод Лефевра
Mg	--	--	--	4,8	4,8	5,7	5,7
Ca	--	--	--	4,9	4,9	5,8	5,9
Sr	--	--	--	5,1	5,0	6,1	6,0
Ba	--	--	--	4,8	4,9	6,2	6,2
Mn	2,8	2,2	5,0	4,9	4,8	5,6	5,6
Co	3,2	3,0	6,2	6,2	6,2	7,0	7,1
Ni	3,4	2,9	6,3	6,2	6,2	7,0	6,8
Cu	7,3	4,0	11,3	11,2	11,3	9,8	9,7
Zn	3,2	2,9	6,1	6,0	6,1	6,4	6,4

Как видно из данных табл.2, значения констант устойчивости метакроилацетонатов, определенные разными методами, удовлетворительно совпадают и на несколько порядков ниже, чем для соответствующих ацетилацетонатов, что согласуется с большей кислотностью МАц по сравнению с ацетилацетоном ($pK_{\alpha} = 9$). Следует также отметить, что с понижением содержания диоксиана в смешанном растворителе прочность комплексов возрастает. Полученный ряд устойчивости метакроилацетонатов аналогичен известному ряду Уильямса-Ирвинга для низкомолекулярных хелатов и имеет вид:



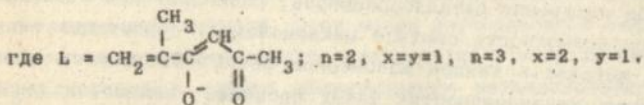
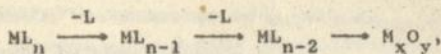
В табл.2 для сравнения приведены значения констант устойчивости метакроилацетонатов щелочно-земельных элементов, которые на несколько порядков ниже, чем для комплексов переходных металлов.

Изучение термических свойств метакроилацетонатов переходных металлов также представляет значительный интерес.

Термогравиметрический анализ исследуемых хелатов показал, что потеря их массы начинается уже при 328-343 К и к 543 К достигает ~10%, что соответствует отщеплению двух координационно связанных молекул воды в метакроилацетонатах никеля, кобальта и марганца. Однако в этом же интервале температур, вероятно, происходит полимеризация МСМ; экзотермический эффект которой перекрывает эндозффект процесса дегидратации. На рис.2 в качестве примера приведены термогравиметрические кривые метакроилацетонатов никеля (а) и марганца (б).

Процесс разложения данных хелатов, по-видимому, начинается с отщепления молекулы МАц в температурном интервале 513-673 ° (потеря массы 29-40% на ТГ-кривой). По данным ИК-спектроскопии, промежуточные продукты термоллиза сохраняют хелатную структуру. Конечные продукты, по результатам рентгенофазового анализа, представляют собой оксиды металлов.

В общем виде термическое разложение метакроилацетонатов переходных металлов можно представить формальной схемой:



По термоустойчивости полученные хелаты можно расположить в следующий ряд:

$\text{Fe(III)} < \text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cr(III)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$,
 который хорошо согласуется с рядом устойчивости Ирвинга - Уильямса для комплексов переходных металлов I ряда.

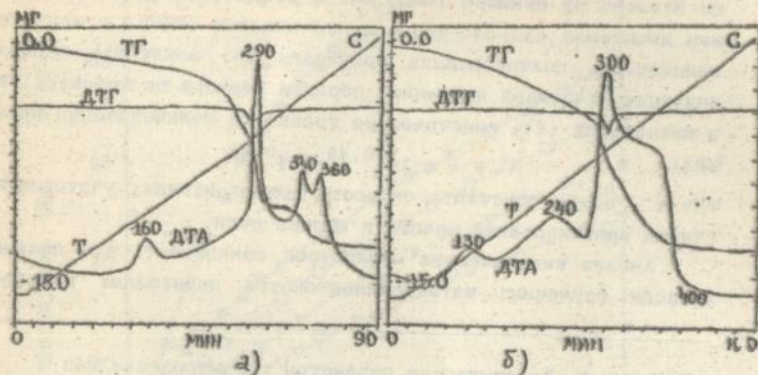


Рис. 2. Термогравиметрические диаграммы метакроилацетонатов никеля (а) и марганца (б).

II. Синтез и изучение свойств макрохелатов на основе метакроилацетона и переходных металлов I ряда.

Полимеризация МСМ является одним из самых перспективных способов получения металлополимеров, поскольку при этом реализуется возможность синтеза макромолекул, содержащих эквивалент металла в каждом мономерном звене. Сведения о количественных закономерностях таких процессов немногочисленны, а для метакроилацетонатов отсутствуют вообще, что делает изучение процессов их полимеризации актуальным.

Скорость жидкофазной радикальной полимеризации метакроилацетонатов переходных металлов ниже, чем в случае МАц, зависит от природы металла (рис. 3) и убывает в ряду:



Для понимания механизма полимеризации МСМ была более детально изучена на примере $(\text{МАц})_2\text{Co}$. В среде этанола в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ЖИВН) в качестве инициатора, полимеризация протекала без заметного периода индукции. Учитывая найденные порядки реакции по мономеру (M) и инициатору (I), кинетическое уравнение полимеризации имеет вид:

$$w = k \cdot [M]^{0,45} \cdot [I]^{0,95}$$

Где k - общая константа скорости полимеризации, учитывающая стадии иницирования, роста и обрыва цепи.

Анализ кинетических параметров показывает, что полимеризация изученных метакроилацетонатов переходных металлов

Таблица 3. Кинетические параметры полимеризации МАц и $(\text{МАц})_2\text{Co}$. $[M]=0,8 \text{ M}$, $[I]=1,64 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 343 К, этанол

Мономер	$w \cdot 10^5$, моль/(л·сек)	-Q, КДж/Моль	E_a , КДж/Моль	порядок реакции	
				по инициатору	по мономеру
МАц	2,02	62,8±0,7	58,2±3	0,52	1,03
$(\text{МАц})_2\text{Co}$	0,83	92,6±0,8	84,8±3	0,45	0,95

характеризуется теми же элементарными актами, что и полимеризация обычных виниловых мономеров.

Сопоставляя основные кинетические характеристики процессов полимеризации $(MAc)_2Co$ и исходного лиганда (табл. 3), можно сделать вывод, что введение иона металла в координационную сферу MAc значительно снижает полимеризационную способность, вероятно, за счет эффекта дополнительного сопряжения с d -электронами металла. Этот вывод подтверждается найденными значениями теплового эффекта реакции (Q) и энергии активации (E_a), которые в случае полимеризации металлмономера $\sim 1,5$ раза выше, чем для координированного лиганда.

Полученные полиметакроацетонаты переходных металлов (ПМАцМ) представляют собой окрашенные мелкодисперсные вещества нерастворимые в воде и органических растворителях. Из-за

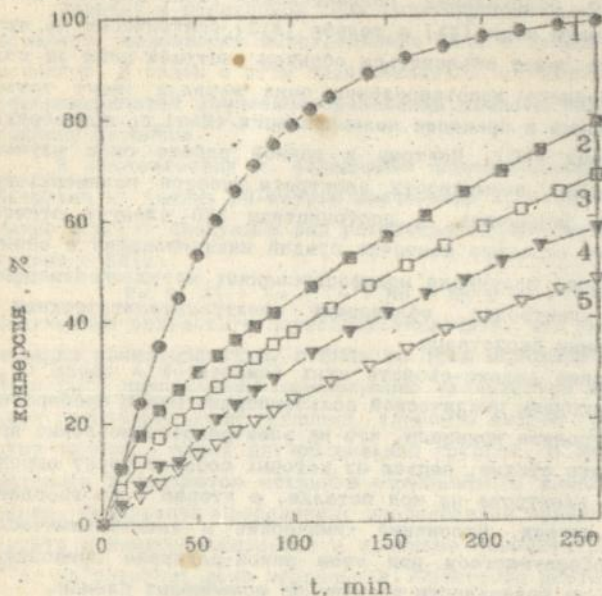


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации MAc - 1 и метакроацетонатов $Ni(II)$ - 2, $Co(II)$ - 3, $Ni(II)$ - 4 и $Cr(III)$ - 5 в этаноле, $[M] = 0,8 M$, $[I] = 0,016 M$ и $343 K$.

образования свитых структур молекулярные массы (M_n) оценивали косвенным путем (после удаления металла). Найденные значения составляли $5500 + 18200$ (для ПМАц, полученного в тех же условиях, $\bar{M}_n \approx 27000$).

По данным элементного анализа, содержание металла в ПМАцМ соответствует расчетному значению. В ИК-спектрах сохраняются валентные колебания связи М-О ($265 - 430 \text{ см}^{-1}$), хелатного узла ($1368 - 1570 \text{ см}^{-1}$) и происходит существенное уменьшение интенсивности валентных и деформационных колебаний связи С=С. Полученные данные позволяют сделать вывод, что полимеризация метакроилацетонатов направлена по винильной группе мономера и протекает с сохранением структуры хелатного узла. Это подтверждается данными спектроскопии диффузного отражения и магнитными измерениями.

Однако радикальная полимеризация таких МСМ как метакроилацетонаты меди (II) и железа (III) практически не протекает, что может объясняться обрывом растущей цепи за счет одноэлектронного восстановления иона металла (факт такого восстановления в процессе полимеризации $(MAc)_2Cu$ подтверждается данными РФС). Поэтому в данной работе была изучена принципиальная возможность электрохимической полимеризации (ЭХП) этих мономеров. К достоинствам ЭХП следует отнести возможность строгого контроля стадий инициирования и обрыва цепи, а также получения модифицированных металлополимерными пленками электродов, обладающих электрокаталитическими и ионообменными свойствами.

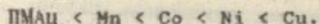
Изучение редокс-свойств этих комплексов в среде CH_3CN или ТГФ методами циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза показало, что их электроослабление протекает в две стадии, первая из которых соответствует переносу одного электрона на ион металла, а вторая - на координированный лиганд. Вторичные химические и электрохимические реакции образующегося при этом анион-радикала приводят к осаждению на поверхности электродов полимерных пленок.

Полученные методом ЭХП макрохелаты также сохраняют структуру координационного узла и степень окисления металла.

Применение металломономеров и соответствующих макрохелатов.

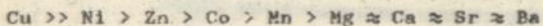
Полученные макрохелаты переходных металлов представляют интерес по крайней мере в двух аспектах: как новые композиционные материалы, обладающие специфическими свойствами, и как макромолекулярные металлокомплексные соединения, содержащие в каждом элементарном звене эквивалент металла. Исходя из этих соображений, рассмотрим некоторые области их применения.

Исследование термической устойчивости полиметакроилацетонатов переходных металлов показало, что они могут использоваться в качестве термоустойчивых материалов. Температуры начала деструкции полихелатов на 50-100 К выше, чем у нехелатированного макролиганда и располагаются в ряд:



Наличие в полимерной цепи хелатирующих фрагментов предполагает возможность использования ПМАц в качестве ионообменников. В связи с этим представляется необходимым изучение закономерностей комплексообразования данного макролиганда с ионами металлов.

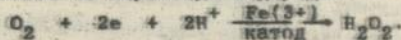
В соответствии с найденными модифицированным методом Бьеррума из данных рН-метрии значениями констант образования можно вывести следующий ряд устойчивости макрокомплексов металлов с ПМАц:



Полученные результаты позволяют заключить, что исследованные металлы взаимодействуют с ПМАц по трем основным механизмам. Ионы Cu^{2+} практически одновременно связываются двумя соседними дикарбонильными группами, элементы второй группы реагируют только с одной дикарбонильной группой, а для остальных металлов реализуется механизм ступенчатого комплексообразования. Результаты проведенных исследований позволили использовать полиметакроилацетон в качестве сорбента радионуклида ^{90}Sr из пахотных почв агроценоза. Сочетание достаточно высокой константы устойчивости ПМАцSr с высоким коэффициентом распределения (11,3) и хорошей селективностью позволяет рекомендовать ПМАц для расширенных испытаний.

Как макромолекулярные металлокомплексные соединения полиметакроилацетонаты переходных металлов могут и использоваться в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Каталитическая активность полученных полихелатов изучалась на примере модельной реакции разложения пероксида водорода, протекающей по первому порядку по субстрату. Данные табл. 4 и рис. 4 указывают на то, что способность полихелатов катализировать разложение H_2O_2 зависит от природы металла и pH среды и почти на порядок превосходит активность низкомолекулярных аналогов. Кроме того, исследуемые металлополимерные комплексы обладают стабильностью действия и могут быть использованы как катализаторы многоразового применения.

Каталитическая активность ПМАцFe в реакции разложения пероксида водорода открывает интересную возможность использования модифицированных этим комплексом электродов для окисления органических субстратов под действием молекулярного кислорода. В качестве примера можно привести реакцию электроокисления циклогексена до циклогексанола и циклогексанона в присутствии O_2 . Первой стадией этого процесса является, вероятно, образование пероксида водорода:



В дальнейшем реакция протекает с участием OH радикалов, образующихся при разложении пероксида.

Таблица 4. Кинетические параметры реакции разложения H_2O_2 в присутствии макролиганда и некоторых металлополимеров

Полимер	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$w \cdot 10^3, \text{Моль}/(\text{л} \cdot \text{сек} \cdot \text{г})$
ПМАц	0,11	1,60
ПМАцCu(II)	8,75	12,68
ПМАцCo(II)	7,50	10,87
ПМАцNi(II)	4,80	6,96
ПМАцNi(II)	2,28	3,30

Металломономерные соединения, полученные на основе МАц и переходных металлов, также обладают интересными свойствами. Так, была исследована возможность ускорения процесса отверждения и модификации структурно-механических свойств вулканизатов тетраэсльного связующего данными металлохелатами. Показано, что при введении комплекса в штатную систему отверждения реализуется снижение температуры до 313-318 К и времени отверждения до 7-10 суток, в 2-3 раза ускоряется достижение оптимума отверждения, в 1,5-2 раза увеличивается прочность связующего при сохранении уровня деформируемости. Полученные данные позволили рекомендовать метакроллацетонаты переходных металлов для их внедрения.

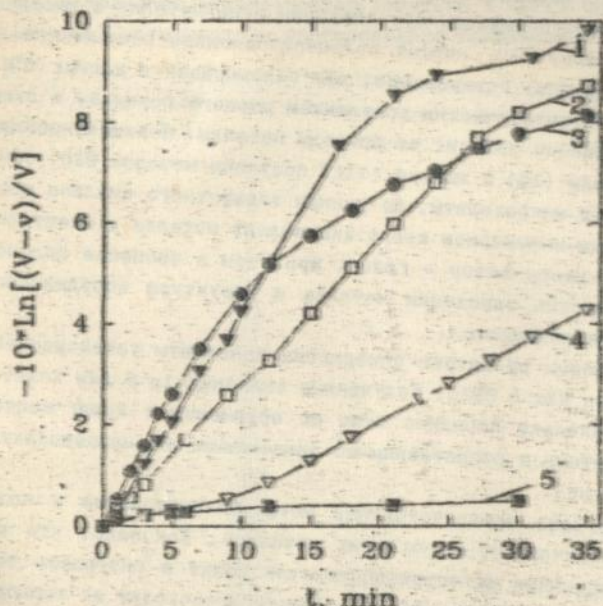
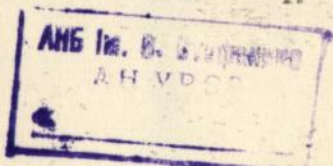


Рис. 4. Каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии металлополимеров: ПМАцСо - 1, ПМАцМп - 2, ПМАцСи - 3, ПМАцNi - 4, ПМАц - 5.



1. Разработан новый способ получения непредельных β -дикетоннов, основанный на взаимодействии хлорангидрида непредельной карбоновой кислоты с кетоном в присутствии триэтиламина. Предложенный метод позволяет существенно (в 3-11 раз) увеличить выход целевого продукта, сократить длительность и паративную сложность процесса.

2. Синтезированы координационные соединения МАц и переходных металлов I ряда. Методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также магнетохимии установлено, что полученные комплексы имеют хелатное строение; для метакроилацетоната меди реализуется плоско-квадратная, а для остальных металлов - октаэдрическая структура координационного узла.

3. Методом радикальной полимеризации метакроилацетонатов переходных металлов получены новые макромолекулярные металл-комплексы. Показано, что введение иона металла в координационную сферу МАц снижает полимеризационную способность винильной группы. Установлено, что полимеризация данных МСМ описывается кинетическим уравнением первого порядка, а скорость этой реакции зависит от природы металла. Полиметакроилацетонаты меди (II) и железа (III) получены методом ЭХП. Синтезированные макрохелаты, по данным элементного анализа содержат в каждом мономерном звене эквивалент металла и имеют молекулярные массы 55000 - 12000. При этом в процессе полимеризации степень окисления металла и структура координационного узла не изменяются.

4. Методом pH-метрии определены константы устойчивости комплексов МАц и ПМАц. Полученные значения $\lg \beta$ для хелатов МАц на несколько порядков ниже по сравнению с комплексами ацетилацетона и сопоставимы со значениями его макромолекулярных аналогов.

5. Изучена термодеструкция метакроилацетонатов и полиметакроилацетонатов переходных металлов. Показано, что процесс дегидратации метакроилацетонатов лежит в интервале температур 283-543 К и в этой же области происходит их термополимеризация. Показано, что введение металла в координационную сферу макролиганда увеличивает его термостойкость. Уста-

новлено, что температура полного разложения изученных соединений зависит от природы металла и изменяется в ряду, аналогичном известному ряду Ирвинга-Уильямса.

6. Исследование возможности использования полиэтакрилатона в качестве сорбента радионуклида ^{90}Sr в почвах показало сочетание достаточно высокой константы устойчивости PMAcSr с высоким коэффициентом распределения и хорошей селективностью, что позволило рекомендовать PMAc для расширенных испытаний.

7. Установлена принципиальная возможность использования полученных макрохелатов в качестве катализаторов реакций разложения пероксида водорода и окисления циклогексана. Способность полихелатов катализировать разложение H_2O_2 зависит от природы металла и pH среды. Исследуемые металлополимерные комплексы обладают стабильностью действия и могут быть использованы как катализаторы многообразного применения.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Мовчан Т.И., Стариков В.И., Ивлева И.Н., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. Получение и реакционная способность металлоосодержащих мономеров. Сообщение 23. Комплексы метакроилацетона с переходными металлами первого ряда. // Изв. РАН Сер. хим. - 1992. - № 3. - С.694-699.
2. Мовчан Т.И., Желтвая И.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. Получение и реакционная способность металлоосодержащих мономеров. Сообщение 24. Исследование равновесия в растворах комплексов металлов (II) с метакроилацетоном. // Изв. РАН Сер. хим. - 1992. - № 9. - С.2056-2073.
3. Мовчан Т.И., Волошановский И.С. Новый способ получения α, β -ненасыщенных β -дикетонов. // Ж. прикл. химии. - 1992. - № 5. - С.
4. Т.И.Мовчан, И.С.Волошановский, Л.Ю.Пакарина. Способ получения непредельных β -дикетонов. А.С. 1726472 (СССР) // Б.И. 1992.- № 14. - С.99.
5. Волошановский И.С., Чумаченко Т.К., Деркач А.Е., Мовчан Т.И. Синтез мономеров на основе β -дикарбонильных соединений и изучение их радикальной полимеризации и сополимеризации // Тез. докл. I-ой Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация", Горький, 1989. - С. 87.
6. Voloshanovskii I.S., Movchan T.I., Pakarina L.Yu. Synthesis of polymers containing β -dicarbonyl fragments and their metal complexes // International school-seminar: Non traditional methods of polymer synthesis, Alma-Ata, 1990. - 164-165.
7. Мовчан Т.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д., Пакарина Л.Ю. Синтез и радикальная полимеризация металлохелатных мономеров на основе метакроилацетона // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии компл. соед., Минск, 1990. - Ч. 1. - С. 94.
8. Мовчан Т.И., Помогайло А.Д., Волошановский И.С. Синтез и полимеризация новых металлоосодержащих мономеров. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии, Рига, 1991. - С. 229.

Копь

AB 25.771
4

AB 25.771