

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННО-ЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

I. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ бис-(β-ДИКЕТОНОВ) С МЕТАЛЛАМИ

*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков,
В. Е. Шеина, Л. К. Лунева*

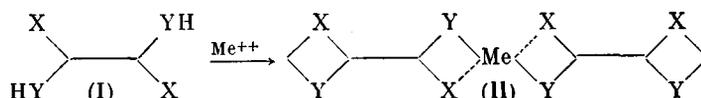
В большом числе высокомолекулярных соединений, известных в настоящее время, для построения основной цепи макромолекулы используются ковалентные связи. Лишь в последнее время была показана принципиальная возможность построения полимерной цепи с включением в ее состав атомов различных металлов, связанных координационными связями [1—5]. Получение полимеров, содержащих координационно-связанные атомы металлов, возможно следующими путями:

1. Исходя из полимера, содержащего функциональные группы, способные к комплексообразованию с ионами металлов.

2. Полимеризацией или поликонденсацией некоторых комплексных соединений, имеющих функциональные группы, способные к этим реакциям.

3. Получение полимеров, в которых координационно-связанные ионы металла обуславливают образование самого полимера, входя в основную цепь полимера (поликоординация).

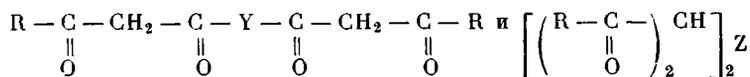
Мартин [2] указывает, что для получения линейного полимера последнего типа необходима молекулярная структура I:



X и Y являются донорными атомами; два из этих донорных атомов должны быть связаны с водородом, обладающим протонной подвижностью. Тогда, при реакции с двухвалентным металлом с координационным числом 4 (Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и др.) каждая молекула (I) теряет два протона и образуется линейный полимер (II).

Было описано несколько примеров реакций этого типа. Уилькинс и Уиттбеккер [3] обрабатывали ряд тетракетонов солями бериллия и получили полимеры, имеющие структуру, подобную (II). Координационные полимеры были получены из 4-окси-5-фенилсалицилового альдегида [5], бис-α-тиопиколиламинов [2] и др.

В настоящей статье описывается получение ряда координационных полимеров на основе бис-β-дикетонных двух типов:



Нами были синтезированы следующие тетракетоны: адипилдиацетофенон, 1, 1, 3, 3-тетраацетилпропан, 4,4'-бис-(ацетоацетил) дифенилметан, терефталилдиацетон и терефталилдиацетофенон. Терефталилдиацетофе-

нон был получен конденсацией диметилтерефталата с ацетофеноном в присутствии амида натрия по описанному методу [6], но с некоторыми изменениями. Терефталилдиацетон получали взаимодействием *n*-диацетилбензола с уксусным ангидридом в присутствии трехфтористого бора. 4,4'-бис-(Ацетоацетил)-дифенилметан был получен конденсацией 4,4'-диацетилдифенилметана с этилацетатом в присутствии металлического натрия.

Тетракетоны второго типа $[(RCO)_2CH]_2Z$ были получены взаимодействием ацетилацетоната натрия и α -, ω -дибромалканов. Тетраацетилпропан был получен конденсацией формальдегида с ацетилацетоном в присутствии диэтиламина [7].

Для реакции с тетракетонами были взяты двухвалентные металлы с координационным числом 4 (медь, никель, бериллий, цинк, кобальт и др.).

Получение координационно-цепных полимеров бис-(β-дикетонов) осуществляли двумя путями: взаимодействием водных растворов уксуснокислых солей соответствующих металлов со спиртовыми растворами бис-(β-дикетонов) или нагреванием стехиометрических количеств ацетилацетоната соответствующего металла с тетракетоном в вакууме, иногда в высококипящем растворителе. В последнем случае выделяется ацетилацетон и образуется металлическое производное исходного тетракетона.

Производные тетракетонов типа $[RCOCH_2CO]_2Y$ (терефталилдиацетофенон, терефталилдиацетон и 4,4'-бис-ацетоацетилдифенилметан) с ионами металлов Cu, Ni, Co, Zn, Cd и др. были получены в виде аморфных окрашенных порошков, плохо растворимых или нерастворимых в обычных

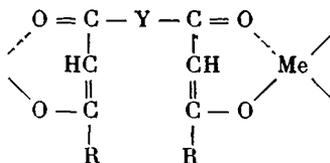
Таблица 1

Свойства продуктов из бис-(β-дикетонов) и различных металлов

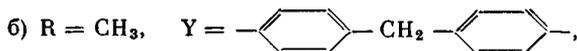
бис-β-Дикетоны	Металл	Цвет	Температура разложения, °C	Растворимость в органическом растворителе
Адипилдиацетофенон	Cd	Светло-зеленый	132—140	Плохо растворимы в диметилформамиде
	Co	Желтый	182—206	
	Cu	Зеленый	230—260	
	Mn	Розовый	160—170	
Тетраацетилпропан	Zn ¹	Желтый	195—200	Растворимы в хлороформе, диметилформамиде, метаноле
	Co ¹	Зеленый	230—240	
	Cu	Светло-зеленый	240—250	
4,4'-бис-(Ацетоацетил)-дифенилметан	Cd ¹	Желтый	118—120	Растворимы только в диметилформамиде
	Mn ¹	Розовый	240—250	
	Zn ¹	Желтый	200—210	
	Co ¹	Желтый	260—270	
	Ni	Светло-зеленый	240—250	
	Cu ¹	Зеленый	295—300	
	Cu	Зеленый	280—285	
Терефталилдиацетон	Cu	Зеленый	340—350	Не растворяются
	Be	Светло-желтый	400	
Терефталилдиацетофенон	Cd ¹	Желтый	295—300	То же
	Mn ¹	Розовый	240—250	
	Zn ¹	Желтый	300—310	
	Co ¹	Желто-красный	350	
	Cu ¹	Темно-зеленый	370	
	Cu	То же	400	
	Hg ₁	Белый	400	

¹ Применяли ацетат металла; в остальных случаях использовали ацетилацетонаты металлов.

органических растворителях. Для растворимых продуктов была определена характеристическая вязкость в диметилформамиде. Элементарные анализы этих соединений сравнивались с содержанием элементов в полимерной формуле следующей структуры:



где а) R = C₆H₅, CH₃; Y = *n*-C₆H₄,



Me = Cu, Ni, Zn, Co, Hg, Mn, Cd, Be.

Температура плавления полученных продуктов лежала выше 200°, кроме полимера с кадмием, который плавился ~ 140°.

В табл. 1 и 2 приведены некоторые характеристики полученных координационных соединений.

Таблица 2

Характеристика продуктов из бис-(β-дикетон) и различных металлов

бис-(β-Дикетоны)	Металл	Элементарный состав. %						Коэффициент полимеризации
		углерод		водород		металл		
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
Адипилдиацетофенон	Cd	57,39	63,17	4,75	5,63	24,52	13,73	1
	o	64,81	62,95	4,93	4,84	14,5	18,88	—
	Cu	64,54	64,08	4,83	4,72	15,43	15,54	∞
	Mn	65,49	62,65	5,48	5,53	13,64	12,52	9
Тетрац тилпропан	Zn ¹	47,10	48,54	5,10	4,73	23,6	23,19	∞
	Co ¹	49,3	50,36	5,22	5,36	21,9	19,8	7
	Cu	48,3	47,16	5,15	5,65	23,2	21,81	11
4,4'-бис-(Ацетоацетил)-дифенилметан	Cd ¹	55,0	62,15	4,21	4,97	19,65	13,49	1
	Mn ¹	64,5	63,37	5,12	4,87	14,1	14,61	∞
	Zn ¹	62,4	61,16	5,46	5,49	16,2	15,15	10
	Co ¹	63,7	59,14	5,05	5,09	15,0	17,52	—
	Ni	64,12	62,52	5,09	5,25	15,0	11,5	3
	Cu ¹	63,4	60,64	4,52	4,53	16,08	16,37	∞
Терефталилдиацетон	Cu	54,66	51,28	3,90	4,05	20,68	24,92	—
	Be	66,44	66,47	4,74	4,71	3,56	3,33	∞
Терефталилдиацетофенон	Cd ¹	61,91	56,98	3,73	3,97	23,23	21,56	∞
	Mn ¹	67,81	65,18	4,29	4,74	12,95	9,05	—
	Zn ¹	66,01	61,04	4,13	4,43	15,0	13,21	—
	Co ¹	67,34	67,15	4,2	4,97	13,9	14,33	∞
	Cu ¹	66,48	64,25	4,15	3,84	14,72	15,91	—
	Cu	66,48	66,21	4,15	3,92	14,7	13,39	—
	Hg ¹	50,07	50,61	3,16	2,91	35,12	35,32	∞
Be ¹	76,01	74,02	4,75	4,47	2,37	2,75	—	

¹ Применяли ацетат металла; в остальных случаях использовали ацетилацетонаты металлов.

Обсуждение результатов

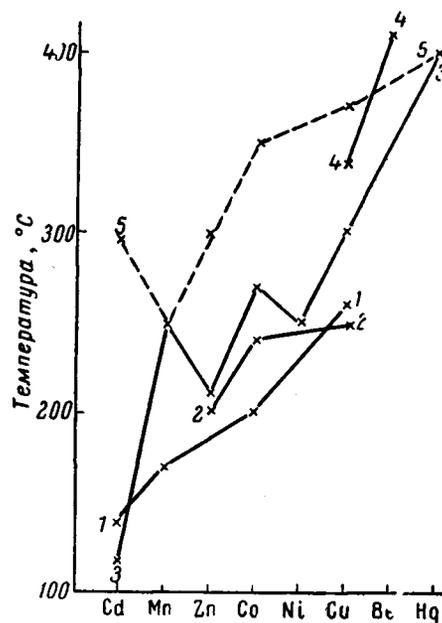
Еще очень трудно на основании имеющихся экспериментальных данных сделать исчерпывающие выводы о зависимости свойств полиметаллических производных от строения бис- β -дикетон и вида металла. Однако некоторые закономерности все же становятся очевидными при анализе имеющихся литературных данных о свойствах некоторых металлических производных β -дикетон и сравнении этих данных с полученными в настоящем исследовании.

Так, Ван-Уитертом, Фернелиусом и Дугласом [7] был составлен следующий эмпирический ряд прочности комплексных производных различных β -дикетон с двухвалентными четырехкоординационными металлами (в порядке уменьшения стабильности):

Металл	Hg	Cu	Be	Fe	Ni	Co	Zn	Pb	Mn	Cd	Mg	Ca	Sr	Ba
pK	—	15,16	14,63	—	10,77	9,57	9,02	—	7,35	6,72	6,38	—	—	—

При сопоставлении этого ряда с показателями констант неустойчивости ($pK = -\lg K$) ацетилацетонатов [8] видно, что порядок уменьшения стабильности зависит от природы металла. Это обстоятельство дает нам право провести сравнение термической устойчивости полученных нами полиметаллических производных тетракетон с константами неустойчивости, приведенными выше для ацетилацетонатов.

На рисунке по оси абсцисс отложены металлы, с которыми нами были получены производные тетракетон в порядке увеличения стабильности их ацетилацетонатов. На оси ординат представлены значения термической устойчивости полученных производных тетракетон. Из рассмот-

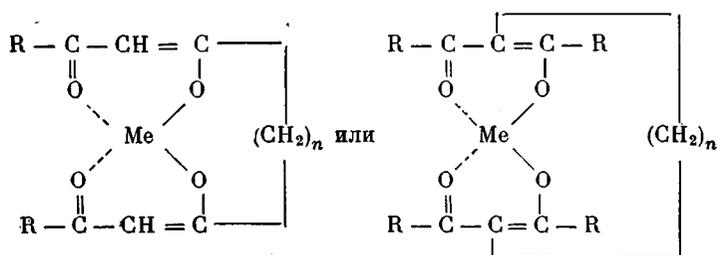


Термическая устойчивость полиметаллических производных бис-(β -дикетон):

1 — адипилдиацетофенон; 2 — тетраацетилпропан;
3 — 4,4'-бис-(ацетоацетил)-дифенилметан; 4 — терефталилдиацетон; 5 — терефталилдиацетофенон

рения графика видно, что в общем наблюдается закономерность, характерная для ряда Ван-Уитерта и Фернелиуса; это чрезвычайно важное следствие, на основании которого можно делать предварительную оценку термической устойчивости полиметаллического производного, сравнивая ее с показателем константы неустойчивости однотипного соединения. Отклонения от этой закономерности могут быть объяснены различиями в молекулярных весах полиметаллических производных тетракетон; что, возможно, связано с изменениями в пространственных конфигурациях поликоординационных соединений в зависимости от ионного радиуса металла; по-видимому, достаточно гибкая цепь и близкое расположение

карбонильных групп допускают (в некоторых случаях) замыкание цикла на один атом металла, если его ионный радиус не препятствует образованию циклов подобного типа:



Следует отметить, что теплостойкость поликоординационных соединений на основе бис- β -дикетонов, имеющих в составе молекулы фенильные группы, зависит от количества последних. Так, наибольшей термической устойчивостью из исследованных производных обладает терефталидди-ацетофенон (три фенильные группы, разделенные тремя С-атомами), наименьшей — адипилди-ацетофенон (две фенильные группы, разделенные десятью С-атомами).

Важнейшей характеристикой полученных производных является молекулярный вес. К сожалению, только металлические производные тетра-ацетилпропана растворялись в метаноле, хлороформе, бензоле, тетрагидрофуране, дихлорэтано, диметилформамиде и других растворителях. Поскольку характеристическая вязкость растворов этих соединений мала, можно предположить, что полученные производные являются низкомолекулярными. Металлические производные всех прочих исследованных бис- β -дикетонов были совершенно нерастворимы в названных органических растворителях. Была проведена оценка молекулярных весов некоторых производных по концевым группам.

При образовании металлических производных бис- β -дикетонов возможны три варианта концевых групп полимера:

- а) ТК — Ме — ТК — Ме...ТК — Ме — ТК
- б) Асас — Ме — ТК — Ме...ТК — Ме — ТК
- в) Асас — Ме — ТК — Ме...ТК — Ме — Асас

где ТК — замещенный тетракетон, Асас — замещенный ацетилацетон.

Молекулярный вес полимера, исходя из предположения, что обеими конечными группами являются группы тетракетона [вариант а)], может быть выражен:

$$(M_{\text{ТК}} - 2 + M_{\text{Ме}})n + M_{\text{ТК}} - 1 = M_{\text{п}},$$

где $M_{\text{ТК}}$ — мол. вес тетракетона; $M_{\text{Ме}}$ — атомный вес металла; $M_{\text{п}}$ — мол. вес полимера; 2 — мол. вес H_2 ; 1 — мол. вес $\text{H}_2/2$; n — коэффициент полимеризации.

Если обозначить $\text{Ме} \%$ — найденное содержание металла в производном, то

$$\frac{M_{\text{Ме}} \% \cdot n \cdot 100}{(M_{\text{ТК}} - 2 + M_{\text{Ме}})n + M_{\text{ТК}} - 1} = \text{Ме} \%,$$

откуда можно вычислить коэффициент полимеризации n и мол. вес полимера $M_{\text{п}}$.

Вычисленные по этой формуле молекулярные веса некоторых металлических производных показали следующие значения (табл. 3).

Таблица 3
Молекулярные веса некоторых полученных полимеров

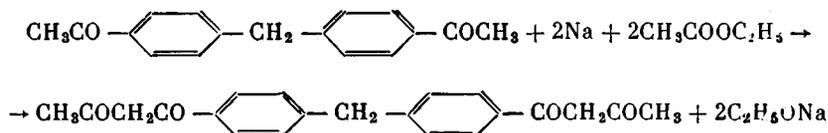
бис-β-Дикетон	Адиптацетофенон		Тетраацетилпропаны			4,4'-бис-(Ацетоацетил)ди- фенилметан	
	Металл <i>n</i> <i>M_n</i>	Cd 1 811	Mn 9 4000	Co 7 2200	Cu 11 3200	Cd 1 783	Zn 10 4300

Если считать, что приведенные значения молекулярных весов в какой-то степени отражают действительные показатели, то можно сделать вывод о том, что полученные полимеры являются продуктами, имеющими сравнительно небольшой молекулярный вес.

Экспериментальная часть

4,4'-Диацетилдифенилметан. а) 4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилметан. К смеси 80 г дифенилметана, 200 г хлористого ацетила и 400 мл свежеперегнанного дихлорэтана при 0—3° и при энергичном перемешивании в течение 2,5 час. прибавляли 408 г безводного AlCl₃. Через два часа после прибавления всего AlCl₃ реакционную массу выливали в смесь соляной кислоты со льдом. 4,4'-Диацетилдифенилметан экстрагировали бензолом, бензольный экстракт сушили и после отгонки бензола остаток перегоняли в вакууме. Получено 76 г 4,4'-диацетилдифенилметана, выход 60%, т. пл. 92—93°. По литературным данным [9] т. пл. 93°.

б) Конденсация 4,4'-диацетилдифенилметана с этилацетатом в присутствии порошкообразного натрия



К порошкообразному натрию в бензоле прибавляли раствор 46 г 4,4'-диацетилдифенилметана в 200 мл этилацетата при 45—50°. После прибавления нагревали еще 3 часа и оставляли на ночь. Затем реакционную смесь выливали в воду, подкисляли конц. соляной кислотой и образовавшийся осадок отфильтровывали. Получено 16,5 г тетракетона; выход 27,0%. После двух перекристаллизаций из ацетона т. пл. 136°.

Найдено %: С 75,03; 75,26; Н 6,09; 6,18.
C₂₁H₂₀O₄. Вычислено %: С 75,0; Н 5,9.

Терефталилдиацетофенон. К смеси 23,5 г амида натрия с 36 г ацетофенона в 300 мл абсолютного эфира при 0—3° и перемешивании порциями добавляли 30 г диметилтерефталата. Реакционную смесь перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре и оставляли на ночь. Затем продукты реакции выливали в смесь льда с водой и отфильтровывали от образовавшегося в значительном количестве осадка. Фильтрат насыщали СО₂, причем в осадок выпадал ожидаемый продукт. Выход 3,0—5%. После трех перекристаллизаций из метанола т. пл. 175—178°. По литературным данным [6] т. пл. 176—177°.

Найдено %: С 77,94; 77,73; Н 5,17; 4,91.
C₂₄H₁₈O₄. Вычислено %: С 77,82; Н 4,86.

Т е р е ф т а л и л д и а ц е т о н. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газа, помещали 16 г *n*-диацетилбензола, 40 мл уксусного ангидрида и 180 мл дихлорэтана. Смесь насыщали фтористым бором в течение 2,5 час. при интенсивном перемешивании и охлаждении реакционной колбы смесью сухого льда с хлороформом. Затем продолжали пропускать BF_3 в течение часа при нагревании реакционной смеси до 80° . Отфильтровывали выпавший осадок, растворяли его в едком натре и вновь отфильтровывали от посторонних примесей. Из щелочного раствора тетракетон высаживали подкислением уксусной кислотой до слабокислой реакции. После перекристаллизации из кипящего спирта получили 8 г кристаллов желтого цвета с т. пл. $187\text{--}188^\circ$; выход 35%. По литературным данным [10] т. пл. 186° .

Найдено %: С 68,22; 68,71; Н 5,71; 5,89.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено %: С 68,24; Н 5,73.

Т е т р а а ц е т и л п р о п а н. К 100 г ацетилацетона и 15 г параформальдегида при перемешивании прибавляли 40 капель диэтиламина. Реакционную смесь нагревали при $65\text{--}70^\circ$ до тех пор, пока она не становилась однородной, затем оставляли стоять на несколько дней. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром и кристаллизовали из спирта. Получено 21,4 г вещества с т. пл. $79\text{--}82^\circ$; выход 21%. По литературным данным [11] т. пл. $87\text{--}88^\circ$.

Найдено %: С 63,00; 62,97; Н 7,53; 7,58.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,26; Н 7,55.

А д и п и л д и а ц е т о ф е н о н. К суспензии 25 г амида натрия в 350 мл абс. эфира при перемешивании по каплям прибавляли раствор 80 г ацетофенона в эфире; через 2 часа добавляли 70 г диэтилового эфира адипиновой кислоты при $0\text{--}5^\circ$. Реакционную смесь оставляли на ночь, после чего разлагали смесью льда с водой. Отделяли водный слой и насыщали его CO_2 . При этом выделился осадок в количестве 3 г, который после перекристаллизации из метанола имел т. пл. $112\text{--}113^\circ$. По литературным данным [6] т. пл. 117° . Выход 3% от теории, считая на взятый в реакцию диэтиловый эфир адипиновой кислоты.

Найдено %: С 76,20; 75,98; Н 6,38; 6,47.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено %: С 75,45; Н 6,29.

А ц е т и л а ц е т о н а т м е д и. К смеси 200 мл бензола и 100 мл ацетилацетона при кипячении и непрерывном перемешивании добавляли небольшими порциями 30 г окиси меди и продолжали кипячение реакционной смеси еще 2 часа. Образовавшийся обильный осадок отфильтровывали в горячем состоянии. После перекристаллизации из хлороформа получено вещество синего цвета.

А ц е т и л а ц е т о н а т н и к е л я [12]. К раствору 59,4 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде при перемешивании добавляли раствор 50 г ацетилацетона в 100 мл метанола. К образовавшейся смеси прибавляли раствор 41 г ацетата натрия в воде и быстро нагревали. Затем охлаждали до комнатной температуры и помещали в холодильник на несколько часов. Осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из метанола. Получены зеленые кристаллы, т. пл. $136\text{--}140^\circ$, которые являются моногидратом ацетилацетоната никеля.

А ц е т и л а ц е т о н а т к о б а л ь т а и б е р и л л и я получали аналогично ацетилацетонату никеля.

А ц е т и л а ц е т о н а т ц и н к а получали так же, как и ацетонат меди. После отфильтровывания и перекристаллизации получены кристаллы желтого цвета, т. пл. $126\text{--}127^\circ$.

П о л у ч е н и е п о л и м е р о в и з б и с - (\beta - д и к е т о н о в).
 Получение полиметаллических производных проводили двумя способами:

1. Нагреванием в вакууме стехиометрической смеси соответствующего ацетилацетоната металла и тетракетона при 200—250° до прекращения выделения ацетилацетона. В каждом случае в охлаждаемом приемнике было собрано теоретическое количество ацетилацетона; полимер оставался в реакционном сосуде и представлял окрашенный порошок (см. табл. 1).

2. К спиртовому раствору бис-(β -дикетона) прибавляли эквимолекулярное количество раствора уксуснокислой соли соответствующего металла. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали этанолом (см. табл. 1). Этим способом удалось получить производные только ароматических бис-(β -дикетонов). Металлические производные тетраацетилацетона получали следующим образом: смешивали эквимолекулярные количества растворов тетракетона и уксуснокислой соли соответствующего металла в диметилформамиде. При этом наблюдалось изменение окраски раствора, но осадок не образовывался. Затем растворитель отгоняли в вакууме, создаваемом водоструйным насосом при 100°, после чего нагревали в вакууме (5 мм) при 200—220° до превращения выделения жидкости. Твердый остаток растворяли в диметилформамиде и осаждали из раствора спиртом или водой.

Выводы

Синтезирован ряд бис-(β -дикетонов) двух типов $(\text{RCOCH}_2\text{CO})_2\text{Y}$ и $\{(\text{RCO})_2\text{CH}\}_2\text{Z}$ и получены их полиметаллические производные с некоторыми двухвалентными четырехкоординационными металлами.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Lions, K. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2733, 1957.
2. K. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 233, 1958.
3. J. P. Wilkins, E. Z. Wittebecker, Пат. США 2659711, 1953; Chem. Abstr., 48, 11110, 1954.
4. Англ. пат. 791325, 1958; Chem. Abstr., 52, 14194, 1958.
5. R. H. Bailes, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1892, 1947.
6. D. F. Martin, M. Shamina, W. C. Fernelius, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4891, 1958.
7. Van Wister, W. C. Fernelius, A. Douglas, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2736, 1953.
8. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексов соединений, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 175.
9. В. М. Беляков, Диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1958.
10. G. T. Morgan, C. J. A. Taylor, J. Chem. Soc., 1926, 431.
11. E. Knoevenagel, Ber., 36, 2154, 1903.
12. R. G. Charles, M. A. Pawlikowsky, J. Phys. Chem., 62, 440, 1958.

STUDIES IN COORDINATION CHAIN POLYMERS. I. THE PREPARATION OF POLYMERS OF *bis*-(β -DIKETONES) AND METALS

V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Stadkov, V. E. Sheina,
L. K. Luneva

Summary

Several *bis*-(β -diketones) of the two types $(\text{RCOCH}_2\text{CO})_2\text{Y}$ and $\{(\text{RCO})_2\text{CH}\}_2\text{Z}$ have been synthesized and their polymetal derivatives with a number of divalent (quaternary coordination) metals prepared. A comparison has been made of the thermal stability of the polymetal derivatives with the instability constants of metal acetylacetonates and it has been shown that similar correlations obtain for both cases.