

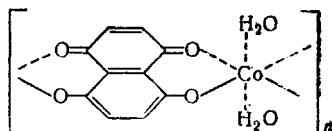
## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННО-ЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

II. О НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРАХ ХИНИЗАРИНА С МЕТАЛЛАМИ

*B. B. Коршак, C. B. Виноградова, B. C. Артемова*

В предыдущем сообщении один из нас с сотрудниками [1] описал получение полимеров с внутримолекулярными связями на основе различных бис-( $\beta$ -дикетонов) и металлов.

В качестве лигандов для получения координационных полимеров линейной структуры могут быть использованы не только тетракетоны, но и другие органические соединения, содержащие в молекуле четыре атома, способных образовывать циклы с металлами, координационное число которых четыре. Нам представлялось интересным выяснение возможности синтеза координационных полимеров из 1,4-диоксантрахинона (хинизарина). Бейлес и Кальвин [2] в 1947 г. указали на то, что нафтазарин с солями кобальта способен образовывать полимеры строения



Хинизарин имеет строение, аналогичное нафтазарину, с той лишь разницей, что в его молекуле содержится на одно ароматическое ядро больше. Учитывая это, можно было полагать, что хинизарин с солями металлов также должен образовывать координационные полимеры. В 1939 и 1942 гг. Флумиани и Байик [3] описали синтез медных солей оксиантрахинонов различного строения. В частности, при обработке кипящего спиртового раствора хинизарина водным раствором сульфата меди в присутствии нескольких капель серной кислоты им удалось получить медную соль хинизарина состава  $C_{14}H_6O_2(O)_{1,4}Cu_2(O)_{1,4}O_2C_{14}H_6$ , которая, на наш взгляд, должна представлять собой координационный полимер хинизарина с медью, но которая с этой точки зрения Флумиани и Байиком не была рассмотрена.

Уже после выполнения данной работы в печати появилась статья Кноблоха и Раишера о получении координационных полимеров меди на границе раздела двух фаз. В частности, авторы этим способом при взаимодействии бензольного раствора хинизарина с водным раствором, содержащим медно-аммиачный комплексный ион, получили полимер меди и хинизарина, содержание меди в котором составляло 20,6% [4].

В настоящей работе описывается получение координационных полимеров хинизарина с цинком, марганцем, кобальтом, никелем, медью и кадмием.

### Обсуждение результатов

Данные о полученных координационных соединениях хинизарина приведены в табл. 1 и 2. По аналогии с координационными полимерами

Таблица 1

## Координационные полимеры хинизарина и различных металлов

№ п.п.	Элементарный состав, %						Формула	
	Найдено			Вычислено				
	C	H	Me	C	H	Me		
1	55,48 55,48	2,43 2,55	18,27 18,22	55,62	2,36	18,56		
2	57,00 57,24	2,63 2,58	18,73 18,84	57,35	2,05	18,40		
3	51,61 51,73	3,31 3,21	17,16 17,12	51,67 51,45	3,02 3,02	16,16 17,09		
4	55,71	2,52	17,37	55,75	2,41	17,70		
5	60,14 60,20	2,40 2,61	13,76 13,59	60,49	2,39	14,08		
6	57,06 56,94	2,55 2,74	17,96 17,89	57,09 57,74	2,26 2,18	17,98 18,19		
7	38,53 38,40	2,50 2,40	36,05 36,09	47,94	1,71	32,07		

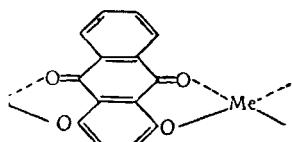
Таблица 2

Координационные полимеры хинизарина и различных металлов<sup>1</sup>

№ по пор.	Металл	Поведение при на- гревании в капилляре	Темпера- тура наиболь- шего из- менения размеров образца, °С <sup>2</sup>	Раствори- мость полиме- ра в крезоле, г/л	Кристалличность образца	Молекуляр- ный вес <sup>3</sup>
1	Цинк	Начинает разла- гаться при 340°	396	2,59	Кристаллический, с очень плохой упорядоченностью внутри кристалла	2110
2	Марга- нец	Не изменяется до 480°	368	0,73	Кристаллический, с большими разме- рами кристаллов	—
3	Кобальт	То же	318	1,11	Аморфный	3900—6900
4	Никель	»	>400	—	Кристаллический	3320
5	То же	Начинает разла- гаться при 270°	406	0,51	Как № 2	836
6	Медь	То же, при 300°	332	0,91	То же	1000
7	Кадмий	Не изменяется до 480°	350	0,35	Кристаллический, с очень плохой упорядоченностью внутри кристалла	—

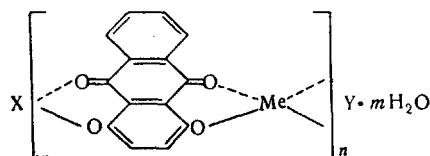
<sup>1</sup> Внешний вид образца — порошок черного цвета.<sup>2</sup> Температура определена из термомеханической кривой и соответствует точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой.<sup>3</sup> Молекулярный вес был рассчитан по данным элементарного анализа.

нафтазарина можно было ожидать, что в случае хинизарина строение повторяющейся единицы координационного полимера должно быть следующим:

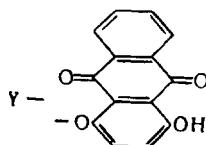


Концевыми группами такого полимера могут быть или остатки хинизарина, или остатки ацетилацетона (соответственно уксусной кислоты, если в качестве металлического производного в реакцию был взят не ацетилацетонат металла, а его уксусно-кислая соль) или одновременно остатки хинизарина и остатки ацетилацетона (соответственно уксусной кислоты). В связи с наличием в полимерной цепи атомов металла возможно также содержание в полимере кристаллизационной воды.

Сопоставляя найденный элементарный состав продуктов взаимодействия хинизарина с металлическими производными с элементарным составом, вычисленным для соединения



(где  $\text{X} = \text{H}$  или  $\text{MeCH}(\text{COCH}_3)_2$  (соответственно  $\text{MeOOCCH}_3$ ) или  $\text{Me}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2$  (соответственно  $\text{Me}(\text{OOCCH}_3)_2$ );



или  $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$  (соответственно  $-\text{OOCCH}_3$ ) или  $[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2$  (соответственно  $(\text{OOCCH}_3)_2$ ),  $n$  — любое целое число (при большом значении  $n$  величинами  $\text{X}$  и  $\text{Y}$  можно пренебречь),  $m$  — нуль или какое-то число, нам удалось в большинстве случаев установить формулы координационных полимеров хинизарина (см. табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что для большинства синтезированных полимеров, за исключением полимеров на основе марганца, характерны небольшие коэффициенты полимеризации. Так, в случае цинка получается гексамер, в случае меди — пентамер, в случае никеля — ди- и декамеры. Несколько больший коэффициент полимеризации (11—20) был получен у полимера кобальта. На примере координационных соединений никеля можно видеть, что существует возможность изменения молекулярного веса полимера варьированием условий его синтеза. Так, проведение реакции в растворе динила с избытком ацетилацетоната никеля позволило увеличить коэффициент полимеризации в 5 раз. По-видимому, увеличение молекулярного веса возможно и в случае полимеров других металлов.

Тот факт, что некоторые координационные полимеры хинизарина содержат в своем составе кристаллизационную воду, был доказан нами дополнительным высушиванием полимера до постоянного веса, определением содержания в высшенном полимере металла и сопоставлением изменения содержания металла с потерей в весе, которая, как мы считали, происходит за счет удаления кристаллизационной воды. Так, координационный полимер хинизарина с цинком при высушивании в течение 6 дней при температуре 180—200° уменьшил свой вес на 2,2%. Найденное в нем после высушивания содержание цинка составило 18,88; 19,09%, что хорошо согласуется с расчетным значением цинка (19,05%), которое должно быть, если потеря в весе полимера происходит за счет кристаллизационной воды.

Из данных табл. 2 видно, что все координационные полимеры хинизарина представляют собой порошки, окрашенные в черный цвет, что, впрочем, и следовало ожидать благодаря накоплению в молекуле систем с сопряженными двойными связями. Для полученных координационных соединений хинизарина характерна весьма незначительная растворимость. В таких органических растворителях, как спирт и хлороформ, они совершенно нерастворимы. Заметно нерастворимы координационные полимеры хинизарина в диниле и диметилформамиде; правда, они несколько окрашивают эти растворители. Наибольшей растворимостью в крезоле

обладает координационное соединение хинизарина с цинком, однако величина этой растворимости составляла всего лишь 2,6 г/л.

При нагревании в капилляре координационных полимеров хинизарина с марганцем, кобальтом, никелем (декамер) и кадмием не наблюдалось изменения внешнего вида полимера и выделения каких-либо летучих веществ вплоть до 480°. При нагревании же в капилляре координационных полимеров хинизарина с цинком, никелем (димер) и медью, начиная с 340, 275 и 300°, соответственно, наблюдалось разложение полимера, проявляющееся в возгонке в первых двух случаях оранжевых веществ (как оказалось, хинизарина), а в последнем случае — вещества, окрашенного в фиолетовый цвет.

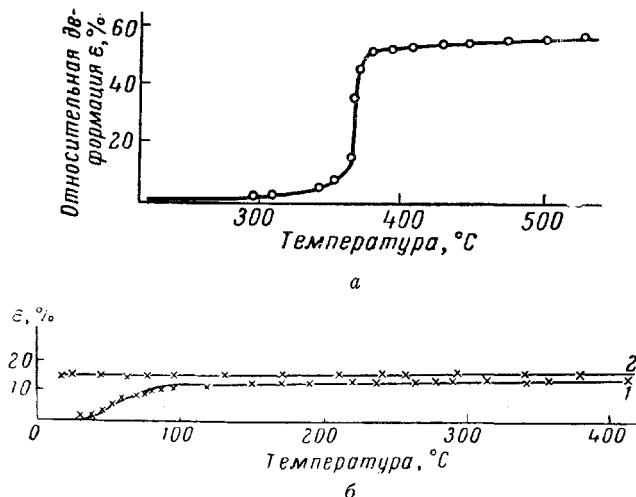


Рис. 1. Термомеханические кривые полимера хинизарина: *а* — с марганцем; *б* — с никелем (декамер):  
1 — исходный, 2 — прогретый при 400°

Термомеханические кривые координационных полимеров хинизарина показали, что наибольшее изменение размеров полимеров происходит при следующих температурах: у полимера, содержащего цинк, при  $\sim 396^\circ$ ; у полимера, содержащего марганец, при  $\sim 368^\circ$ ; у полимера, содержащего кобальт, при  $\sim 318^\circ$ ; у полимера, содержащего медь, при  $\sim 332^\circ$ ; у полимера, содержащего никель, выше 400° и у полимера, содержащего кадмий, при  $\sim 350^\circ$ . По-видимому, эти цифры за исключением полимера, содержащего никель, характеризуют температуры, при которых происходит довольно интенсивное разложение координационных полимеров. В качестве примера на рис. 1, *а* приведена термомеханическая кривая полимера хинизарина с марганцем. На основании ее можно полагать, что основное разложение полимера происходит в области температур  $\sim 300$ — $380^\circ$  (где наблюдается наиболее сильное изменение размеров образца). К  $\sim 380^\circ$  полимер, по-видимому, уже полностью разлагается, на что указывает тот факт, что дальнейшее повышение температуры вплоть до 500° не вызывает уже изменения его размеров. На рис. 1, *б* приведены термомеханические кривые координационного полимера хинизарина с никелем (декамера). Кривая 2 была снята для образца, предварительно подвергнутого снятию термомеханической кривой (кривая 1), т. е. предварительно прогретому до 400°. Из этих термомеханических кривых можно сделать заключение, что данный полимер не разлагается и не размягчается до 400°. Некоторая деформируемость образца в области температур до  $\sim 100^\circ$ , по-видимому, обусловлена потерей полимером кристаллизационной воды.

*К сн. В. В. Коршака, С. В. Виноградовой; В. С. Артемовой*

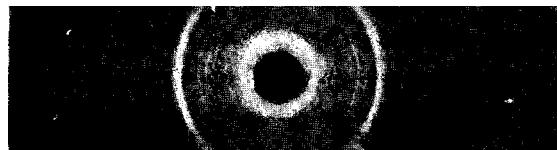


Рис. 2. Рентгенограмма координационного полимера хинизарина с никелем (декамер)

*К сн. В. В. Коршака, С. В. Виноградовой, Т. М. Бабчиницер  
(к стр. 503)*

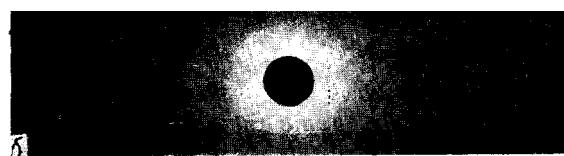
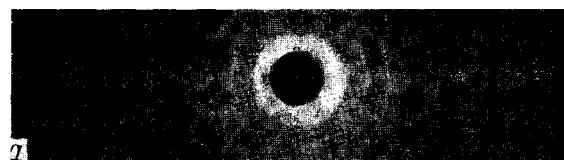


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров *bis*-8-окси-хинолил)метана: *a* — с цинком, *b* — с кадмием

На основании вышеуказанных данных можно сделать заключение, что термическая устойчивость координационных полимеров хинизарина в ряду металлов уменьшается следующим образом:



Рентгенографическое исследование координационных полимеров хинизарина показало, что полимер, содержащий кобальт, представляет собой аморфное вещество; полимер, содержащий никель (декамер), — кристалличен; полимерам, содержащим цинк и кадмий, свойственна кристаллическая структура с очень плохой упорядоченностью внутри кристалла; полимеры, содержащие марганец, никель (димер) и медь, имеют кристаллическую структуру, причем размеры кристаллов у них велики. На рис. 2 в качестве примера приведена рентгенограмма координационного полимера хинизарина с никелем (декамера).

### Экспериментальная часть

**Синтез координационных полимеров хинизарина.** Получение описанных в статье координационных полимеров хинизарина было осуществлено двумя путями.

1. Нагреванием эквимолекулярной смеси хинизарина и ацетилацетоната металла в конденсационной пробирке вначале в токе азота при температурах: 100—220°—1 час, 220°—1 час; затем в вакууме ~2 мм при 220°—1 час. По окончании нагревания полимеры подвергали последовательной обработке кипящими *n*-ксилолом и этиловым спиртом с целью очистки их от исходных веществ, затем промывали серным эфиром и сушили. Этим способом были получены координационные полимеры хинизарина с цинком, медью и никелем, обозначенные № 1, 5 и 6 в табл. 1 и 2.

2. Реакцию проводили в токе азота или в диметилформамиде (полимеры обозначены № 2, 3 и 7 в табл. 1 и 2) при 120—140° в течение 4—6 час. или в диниле (полимер № 5, табл. 1 и 2) в течение 6 час. при 120—140°. По окончании нагревания полимеры обрабатывали аналогично тому, как это было описано в первом методе синтеза. В случае полимеров хинизарина с марганцем, кадмием и кобальтом хинизарин по отношению к уксуснокислой соли металла был взят в избытке, а в случае полимера хинизарина с никелем (полимер № 5) в избытке был взят ацетилацетонат металла.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лабораторий, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским за проведение термомеханического и рентгенографического исследования полимеров.

### Выводы

Синтезированы и исследованы полиметаллические производные на основе хинизарина и следующих металлов: цинка, меди, марганца, никеля, кобальта и кадмия.

Институт  
элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 XII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
2. R. H. Bailes, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 69, 4886, 1947.
3. G. Flumiani, V. Bajic, Monatsh., 72, 368, 1939; 74, 92, 1942.
4. F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, J. Polymer Sci., 38, 261, 1959.

### STUDIES IN COORDINATION-CHAIN POLYMERS. II. SOME POLYMERS OF QUINIZARIN WITH METALS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova

#### S u m m a r y

Coordination polymers of quinizarin and zinc, copper, nickel, cobalt, cadmium and manganese have been synthesized and investigated.