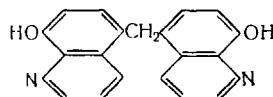


ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

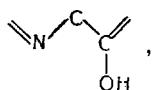
III. О КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ
бис-(8-ОКСИХИНОЛИЛ)МЕТАНА*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиницер*

В предыдущем сообщении этой серии [1] были приведены данные о некоторых полимерах хинизарина с металлами. Целью данной работы являлся синтез и исследование однородных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана, а также смешанных координационных полимеров на основе бис-8-(оксихинолил)метана и хинизарина.

Из литературных данных известно, что 8-оксихинолин является хорошим комплексообразующим веществом, нашедшим широкое применение для разделения и определения различных металлов [2]. Сам по себе 8-оксихинолин не может быть использован для синтеза координационных полимеров, поскольку он является бидентатным веществом. Для получения координационных полимеров металлов, координационное число которых четыре, необходимо, чтобы лиганд был тетradентатным. Производное 8-оксихинолина — бис-8-(оксихинолил)метан



является уже тетradентатным веществом. Наличие в нем двух комплексообразующих группировок



которые к тому же удалены друг от друга, позволяло надеяться на получение на основе этого лиганда координационных полимеров.

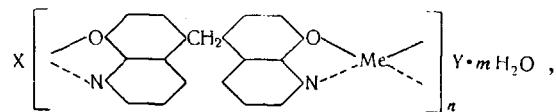
В данной статье описывается получение координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана с цинком, марганцем, кобальтом, никелем, медью и кадмием.

Помимо синтеза однородных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана нами была предпринята также попытка получения некоторых смешанных координационных полимеров на основе этого лиганда и хинизарина с такими металлами, как цинк, кобальт, медь, кадмий, никель и марганец.

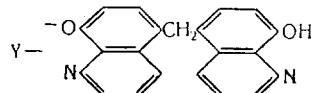
Обсуждение результатов

Полученные данные о координационных полимерах бис-(8-оксихинолил)-метана приведены в табл. 1 и 2.

В общем виде предполагаемое строение этих полимеров может быть представлено следующей формулой:



где X — H или MeCH(COCH₃)₂ (соответственно Me[CH(COCH₃)₂]₂) (соответственно Me(OOCCH₃)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 которых величинами x и y можно пренебречь, m — нуль или какое-то число.

Сопоставление найденного элементарного состава координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана с элементарным составом, рассчитанным по приведенной выше формуле, позволило сделать ряд предположений о строении полученных веществ.

Учитывая тот факт, что в реальном полимере при достаточно большом значении n зачастую возможно сочетание полимеров с различными вариантами концевых групп, можно считать, что найденные и вычисленные данные элементарного состава полимеров, приведенные в табл. 1, достаточно хорошо согласуются между собой.

Из табл. 1 вытекает, что в большинстве случаев при взаимодействии бис-(8-оксихинолил)метана с металлическим производным образуются полимерные координационные соединения. Лишь в случае меди и никеля были получены низкомолекулярные вещества — тример и димер соответственно.

Из данных табл. 2 можно видеть, что такие свойства координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана, как окраска, термическая стойкость, кристалличность, зависят от природы металла, с которым получен полимер. Так, полимер, содержащий цинк, окрашен в желтый цвет с красноватым оттенком; полимер, содержащий никель, — в светло-коричневый; полимер, содержащий кадмий, — в желто-зеленый цвет. Полимерам, содержащим кобальт, свойственна зеленоватая окраска с коричневым оттенком; содержащим марганец — тускло-зеленая; содержащим медь — желто-зеленая. Некоторые координационные полимеры бис-(8-оксихинолил)метана при нагревании в капилляре изменяют свою окраску, что, по-видимому, связано с их разложением. Так, у полимера, содержащего цинк, это происходит при 270—280°; у полимера, содержащего кадмий, — при 320°; у полимера, содержащего марганец, — при 290°.

Сопоставление этих температур разложения полимеров с видом их термомеханических кривых показывает, что изменение размеров полимера с повышением температуры происходит не в результате его размягчения, а является следствием термического разложения полимера. В качестве примера, иллюстрирующего это, на рис. 1 приведена термомеханическая кривая полимера, содержащего цинк (№ 1 в табл. 1 и 2). Сопоставляя ее вид с температурой начала разложения полимера ($270-280^\circ$), найденной в капилляре, можно отметить, что деформация полимера в области температур $280-370^\circ$ обусловлена его разложением, наибольшая скорость которого лежит в области 370° . Тот факт, что к $\sim 380^\circ$ полимер уже полностью разложился, подтверждается видом термомеханической кривой при более высоких температурах, указывающим на отсутствие изменения размеров полимера. Приведенные в 4-й графе табл. 2 цифры характеризуют темпе-

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

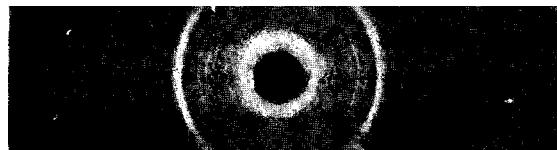


Рис. 2. Рентгенограмма координационного полимера хинизарина с никелем (декамер)

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

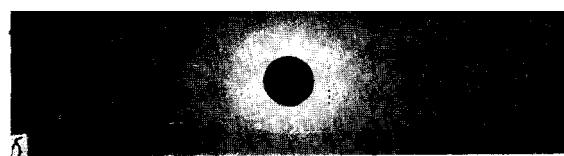
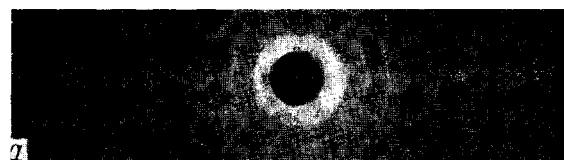


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров *bis*-8-окси-хинолил)метана: *a* — с цинком, *б* — с кадмием

Таблица 1

Координационные полимеры *bis*-(8-оксихинолил)метана и различных металлов

№ пп.		Элементарный состав, %								Формула полимера	
		Найдено				Вычислено					
		C	H		Ме	C	H	N	Ме		
1	Цинк	58,40 58,49	3,55 3,49	6,98 6,95	17,92 18,00	58,10	3,82	7,12	16,66		
2	То же	61,79	3,54	8,07	16,58	60,90	3,20	7,49	17,47		
		61,81	3,62	8,14	16,60	61,41	3,35	7,46	16,80		
3	Никель	64,10 64,34	3,88 3,76	7,33 7,29	12,00 12,2	63,72	4,19	7,82	10,93		
4	То же	67,01 67,04	4,00 3,74	8,57 8,51	9,55 9,50	67,18	3,97	7,94	8,65		

Таблица 1 (продолжение)

№ п. ион	Металл	Элементарный состав, %								Формула полимера	
		Найдено				Вычислено					
		C	H	N	Me	C	H	N	Me		
5	Кадмий	54,63	3,36	7,56	26,41	54,10	3,08	6,64	26,67		
		54,43	3,43	7,59	26,30	55,10	2,97	6,70	26,70		
6	Кобальт	57,19 57,47	3,89 3,95	7,34 7,23	14,43 14,60	57,72	3,28	7,09	14,92		
7	Марганец	62,72 62,70	3,67 3,65	8,43 7,19	15,81 15,79	62,63	3,57	7,68	15,08		
8	Медь	63,77 63,95	3,75 3,17	7,88 8,07	14,54 14,68	64,21	3,31	7,88	14,13		

Таблица 2

Координационные полимеры *bis*-(8-оксихинолил)метана и различных металлов

№ по пор.	Металл	Поведение при нагревании в капилляре ¹	Температурный интервал изменения размеров образца (из термомеханической, кри-вой), °C	Данные рентгеноструктурного исследования образца	Молекулярный вес по данным элементарного анализа	Цвет полимера
1	Цинк	При 270° темнеет	280—370	Кристалличность, необычная для больших молекул, обладающих сложной структурой	—	Желтый с красноватым оттенком
2	То же	При 270—280° темнеет	200—450	То же	7240	То же
3	Никель	—	240—380	Упорядочение цепных молекул. Можно предполагать, что металлические атомы образуют правильную решетку	—	Светло-коричневый
4	То же	—	320—380	Кристалличность, необычная для больших молекул, обладающих сложной структурой	680	То же
5	Кадмий	При 320° темнеет	280—380	Упорядочение цепных молекул. Можно предполагать, что металлические атомы образуют правильную решетку	8370	Желто-зеленоватый
6	Кобальт	—	250—400	Очень слабое рентгеновское рассеяние газового типа	—	Зеленоватый с коричневым оттенком
7	Марганец	При 290° темнеет	260—350	То же, что в п. 5	—	Тускло-зеленый
8	Медь	—	320—360		1390	Желто-зеленый (темнее, чем № 5)

¹ До 400° у всех образцов плавления не наблюдалось.

ратуру (из термомеханической кривой), при которой, по-видимому, протекает термическое разложение полимера. Первая цифра указывает температуру начала разложения; вторая — дает условную температуру, при которой разложение протекает с достаточной скоростью (она получается как точка пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой). Из данных табл. 2 вытекает, что термическая стойкость полученных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана лежит в пределах 250–320° (по начальной температуре разложения).

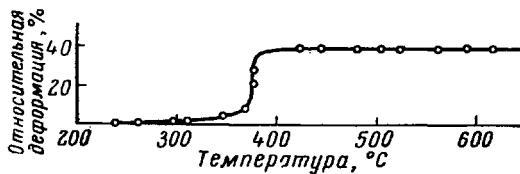


Рис. 1. Термомеханическая кривая полимера бис-(8-оксихинолил)метана с цинком

Рентгеноструктурное исследование координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана показало, что большинство из них кристаллично. На рис. 2 (см. вклейку, стр. 496) в качестве примера приведены рентгенограммы полимеров бис-(8-оксихинолил)метана с цинком и кадмием.

Полимеры бис-(8-оксихинолил)метана нерастворимы в таких растворителях, как вода, этанол, метанол, серный эфир, петролейный эфир, бензол, ксиол, крезол, нитробензол, пиридин, хлороформ, четыреххлористый углерод, разбавленная уксусная кислота, разбавленная серная кислота, щелочь. В ледяной уксусной кислоте, муравьиной кислоте и концентрированной серной кислоте наблюдалось растворение координационных полимеров, причем в серной кислоте, по-видимому, произошло разрушение полимера.

Помимо синтеза однородных координационных полимеров нами была предпринята попытка получения смешанных координационных полимеров. Так, были получены полимеры на основе бис-(8-оксихинолил)метана и двух различных металлов, а также на основе бис-(8-оксихинолил)метана, хинизарина и какого-либо металла.

Полученные данные об этих полимерах приведены в табл. 3 и 4. Все вещества представляют собой окрашенные, неплавкие порошки, растворимые, подобно полимерам бис-(8-оксихинолил)метана, только в ледяной уксусной, муравьиной и концентрированной серной кислотах.

Всем продуктам, приведенным в табл. 3, свойственна однородная по цвету окраска, отличная от цвета соответствующих однородных полимеров. Так, например, однородный координационный полимер бис-(8-оксихинолил)метана с никелем имеет светло-коричневую окраску; соответствующий координационный полимер хинизарина окрашен в черный цвет, а продукту, полученному на основе бис-(8-оксихинолил)метана, хинизарина и ацетилацетоната никеля, свойственна окраска серовато-черного цвета. Однородный координационный полимер бис-(8-оксихинолил)метана с марганцем окрашен в тускло-зеленый цвет, соответствующий полимеру хинизарина — в черный цвет; продукту же совместного взаимодействия бис-(8-оксихинолил)метана, хинизарина и ацетата марганца свойственна черная окраска с ярко выраженным синим оттенком и т. д.

Сопоставление найденного элементарного состава полимеров, приведенных в табл. 3, с различными вариантами их возможного строения позволило для некоторых из них найти соотношение в сополимере составных частей. Так, соотношение составных частей [остатки бис-(8-оксихинолил)метана: цинк: медь] в смешанном полимере, полученном на основе бис-(8-оксихинолил)метана и ацетилацетонатов меди и цинка (№ 1 табл. 3 и 4), составляет 2 : 1 : 1. Один из возможных вариантов строения повторяющейся единицы такого сополимера приведен в табл. 3 в 5-й графе.

Таблица 3

Смешанные координационные полимеры

№ по пор.	Исходные вещества и их соотношения	Элементарный состав, %								Соотношение в полимере состав- ных частей	Один из возможных вариантов строения полимера		
		Найдено				Вычислено							
		C	H	N	Me	C	H	N	Me				
1	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : [(CH ₃ CO) ₂ CH] ₂ Zn : [(CH ₃ CO) ₃ CH] ₂ Cu = = 1 : 0,5 : 0,5	60,75 60,52	3,92 3,73	7,92	16,96	64,05 3,24		7,23	17,20	O:Zn:Cu:H ₂ O = = 2:1:1:1	[< O > Zn < O > Cu <] _n · n H ₂ O		
2	бис-(8 - Оксихинолил)метан : : (CH ₃ COO) ₂ Zn : (CH ₃ COO) ₂ Cd = = 1 : 0,5 : 0,5	58,76 58,50	3,19 3,14	7,61 7,47	20,44 20,59	58,01 3,37		7,42	20,62	O:Zn:Cd:H ₂ O = = 3:2:1:2	[< O > Zn < O > Zn < O Cd <] _n · 2n H ₂ O		
3	бис-(8 - Оксихинолил)метан: :(CH ₃ COO) ₂ Zn : (CH ₃ COO) ₂ Cd = 1:1:1	49,82 49,65	3,44 3,37	5,53 5,64	25,36 25,40	50,55 3,41		5,62	24,39	O:Zn:Cd:Ук: H ₂ O = 2:2:1:2:2	Ук Zn < O > Cd < O > Zn Ук · 2H ₂ O		
4	бис-(8 - Оксихинолил)метан : : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Ni = = 0,5 : 0,5 : 1	57,22 57,15	4,70 4,61	5,30 5,39	13,05	57,95 3,90		5,70	13,97	O:X:Ni:H ₂ O = = 3:1:4:4	[< O > Ni < O > Ni < O > Ni < X > Ni <] _n · · 4n H ₂ O		
5	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Zn = = 0,5 : 0,5 : 1	52,19 52,32	3,85 3,69	5,84 5,73	20,49 20,43	—				—	—		
6	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Co = = 0,5 : 0,5 : 1	57,03 57,30	3,32 3,44	4,90 4,93	16,55 16,40	57,41 3,58		5,16	16,27	O:X:Co:H ₂ O = = 2:1:3:4	[< O > Co < O > Co < X > Co <] _n · · 4n H ₂ O		
7	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Co = 1 : 1 : 1	59,61 59,79	3,77 3,69	7,07 7,09	14,95 14,70	59,80 3,51		6,14	14,52	O:X:Co:H ₂ O = = 4:1:5:5	[< O > Co < O >] ₈ Co < X > Co <] _{n · 5n H₂O}		
8	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Mn = = 0,5 : 0,5 : 1	51,11	3,43	5,19	18,70	—				—	—		
9	бис-(8 - Оксихинолил)метан: : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Cu = = 0,5 : 0,5 : 1	57,66	3,08	4,72	18,94	58,01 2,77		4,09	18,57	O:X:Cu:H ₂ O = = 1:1:2:1	[< O > Cu < X > Cu <] _n · n H ₂ O		

П р и м е ч а н и е. О — бис-(8 - оксихинолил)метан; X — хинизарин; Ук — CH₃COO — .

Таблица 4
Смешанные координационные полимеры

№ по инд.	Исходные вещества и их соотношение, моли	Поведение при нагревании в капилляре ¹	Температурный интервал изменения размеров образца (из термомеханической кривой), °C	Цвет полимера
1	бис-(8-Оксихинолил)метан : [(CH ₃ CO) ₂ CH] ₂ Zn : [(CH ₃ CO) ₂ CH] ₂ Cu = 1 : 0,5 : 0,5	При 270° темнеет	260—350	Зеленый с желтоватым оттенком
2	бис-(8-Оксихинолил)метан : (CH ₃ COO) ₂ Zn : (CH ₃ COO) ₂ Cd = 1 : 0,5 : 0 : 0,5	При 320° темнеет	320—398	Лимонно-желтый
3	бис-(8-Оксихинолил)метан : (CH ₃ COO) ₂ Zn : (CH ₃ COO) ₂ Cd = 1 : 1 : 1	При 260° темнеет	200—390	Несколько светлее, чем предыдущий
4	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Ni = 0,5 : 0,5 : 1	—	—	Серовато-черный
5	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Zn = 0,5 : 0,5 : 1	—	220—330	Светло-оранжево-коричневый
6	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Co = 0,5 : 0,5 : 1	—	—	Черный
7	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Co = 1 : 1 : 1	—	—	Черный с зеленоватым оттенком
8	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Mn = 0,5 : 0,5 : 1	—	220—360	Черный с синим оттенком
9	бис-(8-Оксихинолил)метан : хинизарин : (CH ₃ COO) ₂ Cu = 0,5 : 0,5 : 1	—	220—350	Темно-коричневый с табачным оттенком

¹ До 400° у всех образцов плавления не наблюдалось.

Соотношение составных частей [остатки *бис*-(8-оксихинолил)метана : остатки хинизарина : кобальт] в смешанном полимере, полученном на основе *бис*-(8-оксихинолил)метана, хинизарина и ацетата кобальта, когда исходные компоненты были взяты в реакцию в соотношении 0,5 : 0,5 : 1 соответственно, составляет 2 : 1 : 3 (№ 6 табл. 3 и 4). Большее содержание в составе смешанного полимера *бис*-(8-оксихинолил)метана указывает на его большую реакционную способность как лиганда в реакции с уксуснокислым кобальтом по сравнению с хинизарином. Это особенно ясно проявляется, когда в реакцию берут избыток ацетата кобальта (№ 7 табл. 3 и 4). В этом случае содержание менее реакционноспособного хинизарина в составе смешанного полимера уменьшается и составляет уже один остаток на четыре остатка *бис*-(8-оксихинолил)метана.

Экспериментальная часть

***бис*-(8-Оксихинолил)метан.** Сернокислую соль *бис*-(8-оксихинолил)метана синтезировали по Шюллеру [3] взаимодействием 8-оксихинолина с формальдегидом в среде концентрированной серной кислоты при 0—+5°. *бис*-(8-Оксихинолил)метан из его сернокислой соли получали разложением соли в водном растворе аммиаком. Выход *бис*-(8-оксихинолил)-метана составлял 52% от теоретического, его температура разложения 246°. Продукт очищали четырехкратной перекристаллизацией из диметилформамида.

Найдено %: С 75,50, 75,30; Н 4,85, 5,06; N 9,41; 9,26.
 $C_{19}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: С 75,48; Н 4,63; N 9,27.

Получение координационных полимеров. Получение описанных в статье координационных полимеров осуществляли двумя способами:

1. Нагреванием эквимолекулярной смеси исходного лиганда и ацетил-ацетоната металла в конденсационной пробирке вначале в токе азота при 100—220°—1 час, при 220°—1 час; затем в вакууме 1—2 мм при 220°—1 час. По окончании нагревания полимер подвергали очистке от исходных веществ, для чего его последовательно обрабатывали кипящими нитробензолом и спиртом, промывали серным эфиром и сушили. Этим способом был получен полимер *бис*-(8-оксихинолил)метана с цинком, обозначенный № 1 в табл. 1 и 2.

2. Реакцию проводили в токе азота в диметилформамиде (эти полимеры обозначены № 2, 4—8 в табл. 1 и 2 и № 1—9 в табл. 3 и 4) при 120—140° в течение 4—6 час. или в диниле (полимер обозначен № 3 в табл. 1 и 2) при 230° в течение 3 час. По окончании реакции горячий реакционный раствор фильтровали, обрабатывали осадок кипящими водой и спиртом, промывали серным эфиром и сушили. В случае однородных координационных полимеров исходные вещества в реакцию брали в эквимолекулярном соотношении.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лабораторий, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, за проведение механического и рентгеноструктурного исследования полимеров.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы однородные координационные полимеры *бис*-(8-оксихинолил)метана с цинком, медью, марганцем, никелем, кадмием и кобальтом.

2. Осуществлен синтез следующих смешанных координационных полимеров: *бис*-(8-оксихинолил)метана с цинком и медью, *бис*-(8-оксихинолил)-метана с цинком и кадмием; *бис*-(8-оксихинолил)метана и хинизарина с никелем или, соответственно, с цинком, кобальтом, марганцем, медью.

3. На примере смешанных координационных полимеров *бис*-(8-оксихинолил)метана и хинизарина показано, что *бис*-(8-оксихинолил)метан обладает большей комплексообразующей активностью, чем хинизарин.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высоко-молекул. соед., 2, 492, 1960.
2. Р. Берг, Применение *o*-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, М., 1937.
3. Н. Shüller, J. Prak. Chem., 88, 180, 1913.

STUDIES IN COORDINATION-CHAIN POLYMERS. III. COORDINATION POLYMERS ON THE BASIS OF *BIS*-(8-HYDROXYQUINOLYL)METHANE

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, T. M. Babchinitser

Summary

The synthesis and properties of the coordination polymers of *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane with zinc, copper, manganese, nickel, cobalt or cadmium have been described. Mixed zinc-copper and zinc-cadmium coordination polymers with *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane and *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane — quinizarin with zinc, copper, nickel, cobalt or manganese have also been prepared.