

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

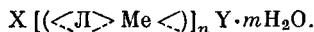
VII. О КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ХИНИЗАРИНА И 4,4'-бис-(АЦЕТОАЦЕТИЛ)ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова

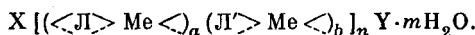
В опубликованных ранее сообщениях [1, 2] нами были приведены некоторые данные о координационных полимерах хинизарина и бис-(8-оксихинолил)метана с различными металлами. Данная работа ставила своей целью осуществление синтеза и исследование свойств однородных координационных полимеров хинизарина с магнием, кальцием и бериллием; смешанных координационных полимеров хинизарина и двух различных металлов, а также смешанных координационных полимеров на основе хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира с различными металлами.

Полученные данные об однородных и смешанных координационных полимерах хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира приведены в табл. 1—4.

В общем виде предполагаемое строение этих полимеров может быть описано следующими формулами. а) Для однородных координационных полимеров хинизарина



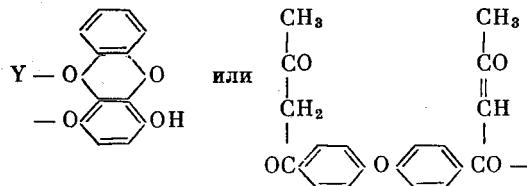
б) Для смешанных координационных полимеров двух различных лигандов и одного металла (один из возможных вариантов):



в) Для смешанных координационных полимеров хинизарина с двумя металлами (один из возможных вариантов):



Здесь L и L' — остатки соответствующего лиганда; X — H или $MeCH(COCH_3)_2$ (соответственно $MeOOCCH_3$):



соответственно.

Сопоставление найденного элементарного состава продуктов реакции с элементарным составом для вышеприведенных формул позволило нам сделать некоторые предположения о строении полученных веществ (см. табл. 1 и 2). Поскольку реальный полимер в большей или меньшей степени полидисперсен и в нем возможно сочетание полимеров с различными

Таблица 1

Координационные полимеры на основе хинизарина

Исходные вещества и их молярное соотношение	Элементарный состав, %						Возможное строение полимера	
	найдено			вычислено				
	C	H	Me	C	H	Me		
Хинизарин: $(CH_3COO)_2Mg = 1 : 1$	56,90	3,41	7,22	57,40	3,36	7,55	$H[\langle X \rangle Mg \langle \rangle]_{10} X \cdot 20H_2O$	
	56,87	3,55	7,10	56,40	3,36	8,15	$[\langle X \rangle Mg \langle \rangle]_n \cdot 2nH_2O$	
Хинизарин: $(CH_3COO)_2Ca = 1 : 1$	60,22	2,71	7,50	60,60	3,24	7,22	$X \rangle Ca \langle X \cdot 2H_2O$	
	60,21	2,88	7,75					
Хинизарин: $(CH_3COCHCOCH_3)_2Be = 1 : 1$	66,88	3,06	2,78	66,50	2,84	2,84	$H[\langle X \rangle Be \langle \rangle]_4 X \cdot 2H_2O$	
Хинизарин: $(CH_3COCHCOCH_3)_2Be = 1 : 1^*$	67,45	2,87	2,59	67,24	2,69	3,09	$H[\langle X \rangle Be \langle \rangle]_6 X \cdot 1,5H_2O$	
	67,50	2,66	2,59					
Хинизарин: $(CH_3COCHCOCH_3)_2Be = 1 : 1^*$	64,63	3,21	2,81	64,75	2,92	3,22	$H[\langle X \rangle Be \langle \rangle]_{18} X \cdot 10H_2O$	
Хинизарин: $(CH_3COO)_2Zn : (CH_3COO)_2Cd = 1 : 0,5 : 0,5$	51,78	2,73	20,20	51,10	2,65	20,62	$H[(\langle X \rangle Zn \langle \rangle)_8 (\langle X \rangle Cd \langle \rangle)_5] X \cdot 14H_2O$	
	51,72	2,69	19,80					
Хинизарин: $(CH_3COCHCOCH_3)_2Zn : (CH_3COCHCOCH_3)_2Be = 1 : 0,5 : 0,5$	60,61	3,04	8,60	61,10	2,92	9,01	$X \rangle Be \langle X \rangle Zn \langle X \cdot 2H_2O$	
	60,73	2,98	8,70					
Хинизарин: $(CH_3COO)_2Zn : (CH_3COO)_2Cu = 1 : 0,5 : 0,5$	55,08	2,37	19,15	54,6	2,29	19,9	$n=10$	
	54,82	2,25	19,42	55,1	2,32	19,2	$n=5$	
							$H[\langle X \rangle Cu \langle X \rangle Zn \langle \rangle_n X \cdot nH_2O$	

Примечание: X — хинизарин. Молекулярные веса полимеров, определенные эбулиоскопией, составляют: ¹ 1830; ² 3520.

Таблица 2

Смешанные координационные полимеры на основе хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира

Исходные вещества и их молярное соотношение	Элементарный состав, %						Возможное строение полимера	
	найдено		вычислено					
	C	H	Me	C	H	Me		
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COCH}_3)_2\text{Be} = 0,5 : 0,5 : 1$	65,17 65,35	3,50 3,64	3,45 3,28	65,80	3,66	3,08	$[(\langle X \rangle \text{Be} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Be} \langle \rangle]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COCH}_3)_2\text{Be} = 0,5 : 0,5 : 1^*$	68,40	3,96	2,54	68,20	3,41	2,78	$\text{H}[(\langle X \rangle \text{Be} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Be} \langle \rangle]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} = 0,5 : 0,5 : 1$	52,10 52,36	3,63 3,60	18,60 18,05	52,40	3,24	18,35	$[(\langle X \rangle \text{Zn} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Zn} \langle \rangle]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} = 0,5 : 0,5 : 1$	59,30 59,06	3,42 3,57	12,16 12,04	59,60	3,80	12,04	$\text{H}[(\langle X \rangle \text{Mn} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Mn} \langle \rangle]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} = 0,5 : 0,5 : 1$	50,72 50,71	3,92 3,67	17,02 17,36	50,20	3,53	16,40	$[(\langle X \rangle \text{Co} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Co} \langle \rangle]_n \cdot 15n\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} = 0,5 : 0,5 : 1$	52,83 52,49	4,00 4,17	— 15,42	52,80	3,76	15,76	$[(\langle X \rangle \text{Ni} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Ni} \langle \rangle]_n \cdot 10n\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} = 0,5 : 0,5 : 1$	61,33 61,13	4,53 4,44	5,48 5,56	61,20	4,52	5,63	$\text{H}[\langle X \rangle \text{Mg} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Mg} \langle \rangle]_n \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Хинизарин: Тетракетон: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0,5 : 0,5 : 1$	60,05 59,85	3,99 3,68	16,30 16,03	59,97	3,74	15,65	$\text{H}[\langle X \rangle \text{Cu} \langle \rangle_2 \text{T} \rangle \text{Cu} \langle \rangle]_n \cdot \text{T}$	

П р и м е ч а н и е: Т — тетракетон, 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир; Х — хинизарин.

Молекулярный вес полимера, определенный эбулиоскопией, составил 2200; полимер растворялся в хлороформе.

Таблица 3

Координационные полимеры на основе хинизарина и различных металлов

Металл	Температура наибольшего изменения размеров образца, °С ¹	Данные рентгеноструктурного исследования полимеров	Цвет полимера
Магний	398	Кристаллический, средней степени упорядоченности	Коричневый с фиолетовым оттенком
Кальций	338	Тип структуры промежуточный между кристаллической и аморфной	Черный
Бериллий	456	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы	Коричневый
Цинк и кадмий	442	Кристаллический	Коричневый с зеленоватым оттенком
Цинк и бериллий	376	Образец содержит аморфную и кристаллическую фазы	Черный с фиолетовым оттенком
Цинк и медь	442	Кристаллический, средней степени упорядоченности	Коричневый

¹ Температура определена из термомеханической кривой и соответствует точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой.

Таблица 4

Смешанные координационные полимеры на основе хинизарина и 4,4'-бис-(ацетацетил)фенилового эфира и различных металлов

Металл	Температура наибольшего изменения размеров образца, °С ¹	Данные рентгеноструктурного исследования полимеров	Цвет полимера
Бериллий	486	Образец содержит аморфную и кристаллическую фазы	Черный с фиолетовым оттенком
Цинк	363	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы примерно в одинаковых долях	Фиолетовый
Марганец	353	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы. Количество кристаллической фазы меньше, чем аморфной	Черный
Кобальт	333	Аморфный	Серый с сиреневым оттенком
Никель	352	То же	Темно-сиреневый
Магний	350	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы; степень упорядоченности незначительная	Фиолетовый
Медь	337	Кристаллический с хорошей степенью упорядоченности	Светло-сиреневый

¹ См. сноску к табл. 3.

вариантами концевых групп, можно принять, что в большинстве случаев найденные и вычисленные данные элементарного состава полимеров (см. табл. 1 и 2) достаточно хорошо согласуются между собой.

Из табл. 1 и 2 видно, что некоторые из синтезированных полимеров имеют, по-видимому, небольшой молекулярный вес. Так, например, в случае координационных полимеров хинизарина и кальция вообще обра-

зуется низкомолекулярное комплексное соединение, содержащее только одну молекулу мегалла и два остатка хинизарина; в случае смешанного координационного полимера хинизарина, 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и цинка получается тример.

Для двух полимеров хинизарина и берилия, растворимых в хлороформе (см. № 4 и 5 табл. 1), были определены молекулярные веса методом эбулиоскопии. Они оказались равными 1830 и 3520. Молекулярные веса этих же полимеров, рассчитанные для структур, предполагаемых на основании данных элементарного анализа, составляли 1747 и 3630, соответственно, т. е. были близки к молекулярным весам, определенным методом эбулиоскопии. У некоторых координационных полимеров найденный элементарный состав довольно хорошо согласуется с элементарным составом повторяющейся единицы. Большинство полученных полимеров содержало в своем составе кристаллизационную воду, что было доказано сопоставлением потери веса полимера при высушивании с изменением элементарного состава полимера после высушивания.

Все синтезированные полимеры, как однородные, так и смешанные, представляли собой твердые интенсивно окрашенные порошкообразные вещества. Координационные полимеры на основе одного хинизарина были окрашены в темные цвета. Смешанные координационные полимеры на основе двух различных лигандов (хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира) имели в большинстве случаев окраски, отличные от соответствующих однородных полимеров. Так, например, координационный полимер хинизарина с цинком был окрашен в черный цвет, координационный полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком имел светло-желтую окраску, а смешанному координационному полимеру на основе этих лигандов с цинком была свойственна фиолетовая окраска. Под микроскопом смешанные координационные полимеры имели вид однородных порошков; никаких примесей, отличных от основного вещества, в них не было заметно. В противоположность этому, в искусственно приготовленных механических смесях двух различных однородных полимеров под микроскопом была замечена неоднородность образца.

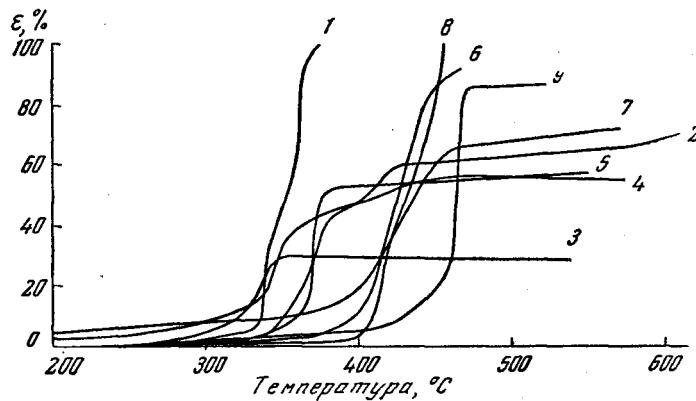


Рис. 1. Термомеханические кривые координационных полимеров хинизарина с: 1 — медью; 2 — кальцием; 3 — кобальтом; 4 — кадмием; 5 — марганцем; 6 — цинком; 7 — магнием; 8 — никелем; 9 — берилием

Данные термомеханического исследования полученных полимеров показали, что температурный интервал изменения размеров образцов для разных полимеров лежит в области ~ 200 — 450° . На рис. 1 приведены термомеханические кривые координационных полимеров хинизарина и различных металлов, описанных в данной статье и ранее [1]. Эти термоме-

химические кривые полимеров по существу являются кривыми их термического разложения. Сопоставление термомеханических кривых между собой позволяет заключить, что термическая стойкость координационных полимеров хинизарина уменьшается в следующем ряду полимеров металлов: Be > Ni > Mg > Zn > Mn > Cd > Cu > Ca > Co.

На рис. 2 представлены термомеханические кривые смешанных координационных полимеров хинизарина с двумя различными металлами: цинком и медью, цинком и кадмием, цинком и бериллием. Для сравнения на этом же рисунке приведены термомеханические кривые однородных полимеров хинизарина с цинком, медью, кадмием и бериллием. Из рис. 2 видно, что в случае смешанных координационных полимеров хинизарина

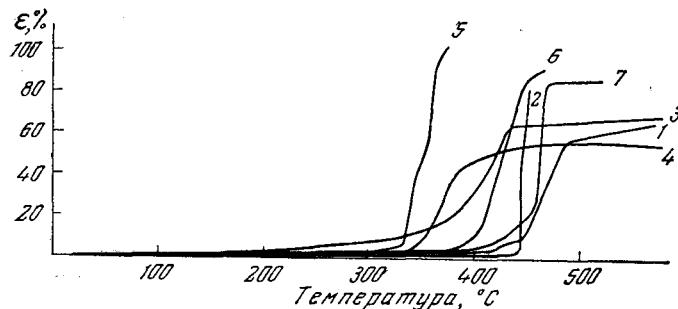


Рис. 2. Термомеханические кривые координационных полимеров хинизарина с: 1 — цинком и кадмием; 2 — цинком и медью; 3 — цинком и бериллием; 4 — кадмием; 5 — медью; 6 — цинком; 7 — бериллием

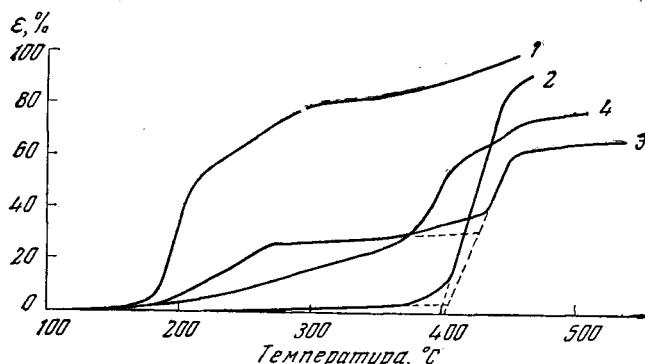


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком; 2 — полимера хинизарина с цинком; 3 — механической смеси полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком и полимера хинизарина с цинком; 4 — смешанного координационного полимера хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком

с цинком и кадмием и хинизарина с цинком и медью термическая стойкость полимеров возрастает по сравнению с термической устойчивостью соответствующих гомополимеров. В случае смешанного сополимера хинизарина с цинком и бериллием имеет место обратная картина: смешанный координационный полимер термически менее стоек, чем соответствующие однородные координационные полимеры хинизарина.

Термическая стойкость смешанных координационных полимеров, полученных на основе двух различных лигандов (хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира) и одного металла для большинства синтезированных полимеров, является промежуточной по отношению к термической стойкости соответствующих гомополимеров. На рис. 3 в каче-

стве примера приведены: термомеханическая кривая смешанного координационного полимера хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком, термомеханические кривые однородных координационных полимеров хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком, а также термомеханическая кривая механической смеси двух последних полимеров. Сопоставление этих кривых показывает, что термомеханическая кривая смешанного полимера имеет вид, отличный от термомеханической кривой, полученной для механической смеси соответствующих однородных полимеров. Последняя кривая имеет четко выраженную

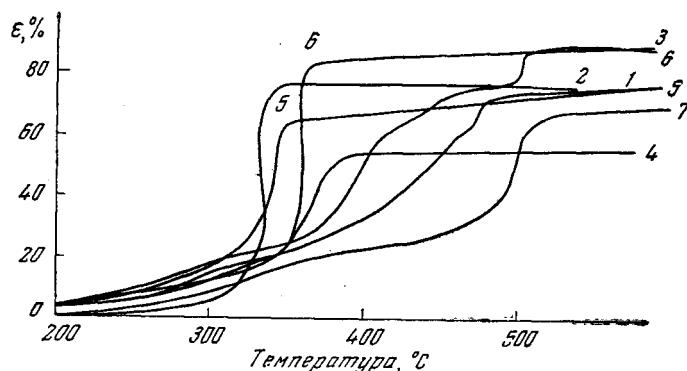


Рис. 4. Термомеханические кривые смешанных координационных полимеров хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с: 1 — кобальтом; 2 — медью; 3 — цинком; 4 — марганцем; 5 — магнием; 6 — никелем; 7 — бериллием

площадку, обусловленную различной термической устойчивостью однородных полимеров цинка с хинизарином и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловым эфиrom. Первая температура наибольшего изменения размеров образца составляет 186°, что соответствует температуре наибольшего изменения размеров образца у однородного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком (182°). Вторая температура наибольшего изменения размеров образца соответствует 420°, что лежит в области температур наибольшего изменения размеров образца однородного полимера хинизарина с цинком (сравни на рис. 3 кривые 2 и 3). Из этого можно заключить, что в искусственно приготовленной механической смеси двух однородных полимеров за первый подъем термомеханической кривой ответствен один из компонентов механической смеси (координационный полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком), а за второй подъем — координационный полимер хинизарина с цинком.

То обстоятельство, что термомеханическая кривая образца, представляющего собой механическую смесь однородных полимеров, имеет совершенно иной вид, чем термомеханическая кривая продукта реакции 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и хинизарина с цинком, несомненно указывает на то, что в последнем случае мы имеем дело с химическим соединением (смешанным полимером), а не с механической смесью однородных полимеров.

На рис. 4 приведены термомеханические кривые смешанных полимеров хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с различными металлами. Из них видно, что наименьшей термической стойкостью обладают координационные полимеры кобальта и меди, а наибольшей — смешанный координационный полимер бериллия.

Рентгеноструктурное исследование синтезированных координационных полимеров показало, что для большинства из них характерно наличие в образцах кристаллической и аморфной фаз.

В предыдущем сообщении одного из нас с сотрудниками [3] было показано, что координационным полимерам на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)-

фенилового эфира свойственны несколько лучшие растворимости, чем координационным полимерам многих других тетракетонов.

Из литературных данных известно, что смешанные полимеры часто обладают значительно лучшим комплексом свойств, чем соответствующие однородные полимеры [4, 5]. Одной из целей синтеза смешанных координационных полимеров было стремление получить растворимые полимеры, поскольку синтезированные нами однородные полимеры хинизарина были нерастворимыми веществами.

Однако найти хорошие растворители для полученных смешанных координационных полимеров на основе хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)-фенилового эфира, за исключением полимера с бериллием, нам не удалось. В качестве растворителей нами были опробованы: хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, смесь тетрахлорэтана с фенолом, хлорбензол, метанол, диметилформамид, дитолилметан, диоксан, тетрагидрофуран, метилэтилкетон, этилацетат, крезол. В некоторых из этих веществ, например, в тетрахлорэтане, крезоле, смеси тетрахлорэтана с фенолом, диметилформамиде наблюдалось незначительное растворение координационных полимеров. Так, например, при обработке смешанных координационных полимеров хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком, марганцем, кобальтом, медью, никелем и магнием крезолом удавалось частично перевести полимеры в раствор, однако эта растворимость была весьма незначительна и составляла соответственно всего лишь: 3,4; 0,7; 1,9; 1,7; 1,6 и 0,6 г/л.

При обработке смешанного координационного полимера хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком тетрахлорэтаном перевести его в раствор также удалось только частично; растворимость при этом составляла 1,4 г/л. Соответствующая цифра для однородного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с цинком составляла 2,4 г/л; для однородного полимера хинизарина с цинком — 0,4 г/л. Таким образом, растворимость смешанного координационного полимера, по сравнению с растворимостью однородного полимера хинизарина, увеличилась, но весьма ненамного. Значительно лучшей растворимостью обладают координационные полимеры с бериллием. Как однородный полимер хинизарина с бериллием, так и смешанный координационный полимер хинизарина 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия довольно хорошо растворимы в хлороформе, крезоле и диметилформамиде.

Экспериментальная часть

Однородные и смешанные полимеры хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира получали следующим образом.

В конденсационную пробирку, снабженную трубками для подачи и отвода азота, помещали диметилформамид, лиганда (или лиганды) и нагревали до 120°. Отдельно при 100° в диметилформамиде растворяли исходное металлическое производное (ацетилацетонат металла или уксуснокислую соль металла) и полученный раствор прибавляли к раствору лиганда в диметилформамиде. Реакцию проводили нагреванием реакционной смеси в токе азота в следующих условиях: 120° — 1 час, 120—140° — 1 час, 140° — 4 часа. По окончании реакции выделенный полимер подвергали тщательной обработке теми или иными растворителями с целью удаления из полимера не вступивших в реакцию исходных веществ. Выбор растворителей для промывки был обусловлен свойствами исходных веществ и образовавшегося полимера. В качестве примера ниже приводится синтез смешанного координационного полимера хинизарина, 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и магния.

В конденсационную пробирку загружали 1,67 г хинизарина, 2,36 г 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира, 40 мл диметилформамида и нагревали в токе азота до 120°. К полученному раствору лигандов прибавляли нагретый до 100° раствор 3 г уксуснокислого магния в 15 мл диметилформамида и проводили реакцию в вышеописанных условиях. По окончании реакции к охлажденной реакционной смеси добавляли серный эфир, отфильтровывали координационный полимер и промывали его последовательно: кипящим *n*-ксилолом, спиртом, кипящей водой, спиртом, серным эфиром и сушили. Выход полимера составлял 2,5 г.

При синтезе однородных координационных полимеров исходные вещества брали в эквимолекулярном соотношении. 4,4'-бис-(Ацетоацетил)фениловый эфир был синтезирован по методу, разработанному Коршаком, Кронгауз и Шеиной [3].

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории ИНЭОС АН СССР, руководимых Г. Л. Слонимским, А. И. Китайгородским и Н. Э. Гельман, за проведение термомеханического и рентгеноструктурного исследований полимеров и за выполнение элементарного анализа полимеров.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиметаллические производные на основе хинизарина или хинизарина и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и следующих металлов: цинка, меди, марганца, никеля, кобальта, магния, кальция, кадмия и бериллия.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА]

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., **2**, 492, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бачиницер, Высокомолек. соед., **2**, 498, 1960.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., **2**, 662, 1960.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, **103**, 623, 1955.
5. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова, Т. А. Дубова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 540.

STUDIES IN COORDINATION POLYMERS. VII. COORDINATION POLYMERS ON THE BASIS OF QINIZARINE AND 4,4'-BIS-(ACETOACETYL)DIPHENYL ETHER

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, D. T. Morozova

S u m m a r y

The synthesis and properties of homogeneous and mixed coordination polymers based on quinizarine and the metals magnesium, calcium beryllium, zinc and copper, zinc and cadmium, and zinc and beryllium; as well as mixed coordination polymers on the basis of quinizarine and 4,4'-bis-(acetoacetyl) phenyl ether with the metals beryllium, zinc, manganese, cobalt, nickel, magnesium and copper have been described.