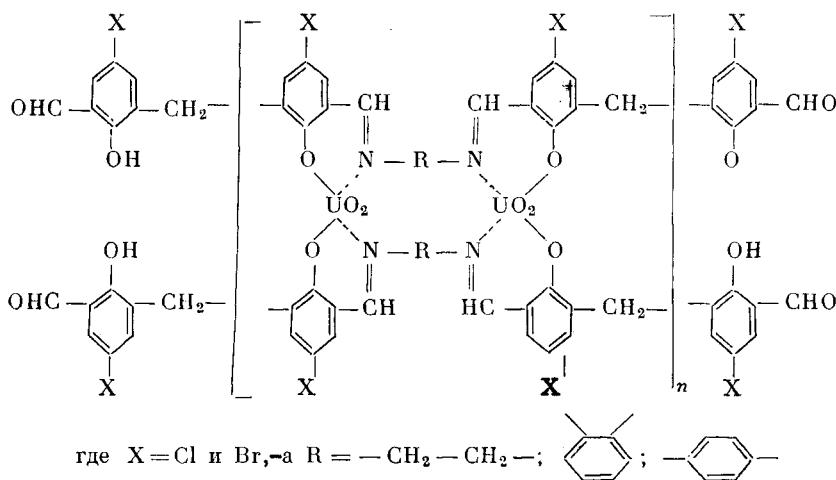


## ХЕЛАТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ УРАНИЛА

*B. B. Зелеников, Бай Вэнь-мин, И. А. Савич, В. И. Спицын*

В последнее время значительно возрос интерес к так называемым координационным или хелатным полимерам. Этот интерес объясняется рядом ценных свойств и главным образом химической стойкостью и термической устойчивостью, отличающих их от других высокомолекулярных соединений. Весьма интересным классом подобных соединений являются полимеры, синтезированные на базе полишифовых оснований [1—4].

В настоящей статье сообщается о получении и некоторых свойствах полихелатных соединений уранила с полишифовыми основаниями, синтезированными из 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегида и некоторых диаминов. Полученные полимерные хелатные соединения могут быть представлены общей формулой:



3,3'-Метилен-бис-хлорсалициловый альдегид и 3,3'-метилен-бис-5-бромсалициловый альдегид в отличие от 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида получаются значительно быстрее и с гораздо большими выходами; при этом не наблюдается осмоления альдегида, как это часто случается с салициловым альдегидом. Большая устойчивость галоидпроизводных салицилового альдегида позволила несколько изменить методику синтеза бис-альдегида. Получение 3,3'-метилен-бис-5-хлор- и 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегидов сводится к взаимодействию раствора соответствующего альдегида в смеси концентрированной серной и ледяной уксусной кислот с параформом при нагревании. Метиленовый мостик при этом встает в положение 3 по отношению к альдегидной группе. Препараты легко очищаются перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты.

Попытка синтезировать полишифовые основания по методике Марвела [1, 2], используя в качестве растворителя смесь тетрагидрофурана и уксусной кислоты, не увенчалась успехом. Осадок, выпадающий после

Таблица 1

## Полишиффовы основания

Название соединения	Выход, %	Внешний вид	Т. пл. (с разл.), °C	Содержание N, %		Предлагаемая формула	Молекулярный вес
				найдено	вычислено		
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-бром-салицилал- <i>n</i> -фенилендиимин)	81	Светло-коричневый порошок	300 5,10 5,14	5,13			3876
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-бром-салицилал- <i>o</i> -фенилендиимин)	59	Оранжево-желтый порошок	259 5,07 5,19	5,13			3876
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-бром-салицилалэтилендиимин)	46	Желтый порошок	245 5,50 5,46	5,52			3042
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-хлор-салицилал- <i>n</i> -фенилендиимин)	85	Светло-коричневый порошок	294 6,13 6,21	6,20			2709

Таблица 1 (продолжение)

Название соединения	Выход, %	Внешний вид	T <sub>d</sub> , дн. (°C (parat.))	Содержание N, %	Предполагаемая формула		Молекулярная масса
					аминогруппа	окисленное аминогруппа	
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-хлор-салциллат-о-фенилендиимин)	61	Оранжевый порошок	290	6,38 6,42	6,30	ОНС=Н- [ OH   Cl-CH=CH-   Cl]	3503
Поли-(3,3'-метилен-бис-5-хлор-салциллат-этилендиимин)	40	Желтый порошок	239	6,90 6,87	6,94	ОН N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH- [ OH   Cl-CH=CH-   Cl]	2035

охлаждения раствора, представляет собой неизменный бис-альдегид. Полишиффовы основания были синтезированы взаимодействием эквимолярных количеств соответствующих бис-альдегидов и диаминов в метанольно-бензольном растворе при кипячении. Они представляют собой микрокристаллические порошки, окрашенные в цвета от желтого до светло-коричневого, нерастворимые в большинстве известных растворителей. Некоторые свойства синтезированных полишиффовых оснований приведены в табл. 1.

Так как полишиффовы основания не растворяются в обычных растворителях, полихелатные соединения уранила оказалось невозможным синтезировать обычным образом, т. е. взаимодействием растворов ацетата уранила и полишиффова основания. Наиболее удобным оказался метод непосредственного взаимодействия ацетата уранила с соответствующими диальдегидами и диаминами, взятыми в молярном отношении 1 : 1 : 1 при кипячении в бензольно-спиртовом растворе. Образующиеся осадки полихелатов отфильтровывали и промывали на стеклянном фильтре горячим бензолом, а затем спиртом. При промывании осадков полихелатов, образующихся из 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового и 3,3'-метилен-бис-5-хлорсалицилового альдегидов с этилендиамином наблюдается интересное явление: после промывания спиртом цвет осадка из желто-коричневого становится желтым, а при повторном промывании бензолом цвет осадка восстанавливается, становясь вновь желто-коричневым. Это, вероятно, объясняется способностью полихелатов уранила обратимо присоединять молекулу полярного растворителя [5, 6]. Препараты высушивали при 80—90° до постоянного веса. Таким образом, были получены шесть хелатных по-

лимеров уранила. Результаты анализа, предполагаемые формулы синтезированных соединений и некоторые их свойства приведены в табл. 2. Предположенные на основании результатов элементарного анализа формулы полихелатов уранила подтверждаются исследованием ИК-спектров поглощения. В ИК-спектрах видны два ярко выраженных пика при  $1680-1700 \text{ см}^{-1}$  и  $1600-1615 \text{ см}^{-1}$ , первый из которых обусловлен поглощением альдегидной группой ( $-\text{COH}$ ), а второй — поглощением азометиновой группировкой ( $-\text{N=CH}-$ ). Таким образом, наличие в ИК-спектрах полосы, отвечающей альдегидной группе, указывает на то, что молекулы всех хелатных соединений представляют собой полимерные образования, имеющие в качестве концевых  $\text{CHO}$ -группы.

Все полученные хелатные полимеры уранила почти не растворяются в обычных растворителях, мало растворимы в пиридине и тетрагидрофуране. Они вполне устойчивы до  $270-300^\circ$ . Нагревание в течение 10 час. при  $200^\circ$  не привело к значительному уменьшению веса исследованных препаратов:

№ препарата (см. табл. 2) . . . . .	I	II	III	IV	V	VI
Потеря веса, % . . . . .	1,41	—	0,59	1,8	—	0,7

Из табл. 2 видно, что производные 3,3'-метилен-бис-5-хлорсалицилого альдегида несколько более устойчивы, чем хелатные полимеры, синтезированные на основе 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегида, причем, в зависимости от диамина, устойчивость полихелатов уранила уменьшается в ряду: *o*-фенилендиамин > *n*-фенилендиамин > этилендиамин. Увеличение термической устойчивости их, вероятно, обусловлено увеличением кислотных свойств полишиффовых оснований [2].

Плотность полихелатных соединений, синтезированных из 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегида, меньше плотности соответствующих производных 3,3'-метилен-бис-5-хлорсалицилового альдегида; плотность полихелатов, синтезированных из одного и того же диальдегида, но с различными диаминами, уменьшается в ряду этилендиамин > *o*-фенилендиамин > *n*-фенилендиамин. Это легко объясняется тем, что плотность упаковки макромолекул зависит от диамина, участвующего в образовании полимерных цепей. Наибольшая плотность для производных, в состав которых входит этилендиамин, является следствием наименьшего расстояния между атомами урана по сравнению с *o*-фенилендиамином и *n*-фенилендиамином.

Весьма интересно, что все синтезированные полихелатные соединения шестивалентного урана парамагнитны. Соединения уранила являются либо слабо парамагнитными, либо имеют аномально малую диамагнитную восприимчивость [7]. Так, например, внутриструктурные соединения уранила с шиффовыми основаниями диамагнитны, но диамагнетизм их значительно меньше вычисленного с использованием в постоянных Паскаля. Полихелаты уранила являются уже парамагнитными с различной удельной восприимчивостью, которая не поддается пока объяснению.

Интересно, что для некоторых хелатных полимеров железа магнитная восприимчивость столь велика, что они являются уже не парамагнетиками, а ферромагнетиками [8].

### Экспериментальная часть

5 - Х л о р с а л и ц и л о в ый а л ь д е г и д . В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой диаметром 8–10 мм, доходящей почти до дна колбы, для ввода хлора и газоотводной трубкой для отвода хлористого водорода, помещали раствор 65 мл (76 г, 0,62 моля) салицилого альдегида в 300 мл ледяной уксусной кислоты и пропускали ток хлора на холода до увеличения веса на 21 г. Реакционную массу нагревали при  $60-70^\circ$  в течение часа на водяной бане для более быстрого удаления  $\text{HCl}$ , а затем выпилили в 2,0 л холодной воды. Выпавший белый осадок отфильтровали и промыли водой. После двухкратной перекристаллизации из метанола было получено 40 г 5-хлорсалицилового альдегида (42% от теоретического), т. пл. 99–

Таблица 2

## Некоторые свойства полимерных хелатов уранила

№ п.п.	Исходные вещества	Предполагаемая формула	Молекулярный вес	Содержание, %		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура разложения, °C	Удельная магнитная восприимчивость $\chi_r \cdot 10^8$			
				найдено	вычислено						
I	3,3'-Метилен-бис-5-бромса-лициловый альдегид, <i>n</i> -фенилендиамин, ацетат уранила		2336	20,36	2,51	1,5317	270	3,76			
				20,10	2,30						
II	3,3'-Метилен-бис-5-бромса-лициловый альдегид, <i>o</i> -фенилендиамин, ацетат уранила		11384	29,06	3,50	1,9490	300	4,25			
				29,32	3,61						

Таблица 2 (продолжение)

№ п.п.	Исходные вещества	Предполагаемая формула	Содержание, %				Молекулярный вес, $\times 10^4$	Молярная концентрация, г/мл	Плотность, г/см <sup>3</sup>			
			найдено		вычислено							
			U	N	U	N						
III	3,3'-Метилен-бис-5-бромса-лициловый альдегид, этилендиамин, ацетат уранила		9296	30,74 30,52	4,00 3,73		30,73 3,62	2,1270	260 0,617			
IV	3,3'-Метилен-бис-5-хлорса-лициловый альдегид, <i>n</i> -фенилендиамин, ацетат уранила		1981	23,77 23,61	2,78 2,90		24,04 2,83	1,6661	280 1,00			

Таблица 2 (окончание)

№ п.п.	Исходные вещества	Предполагаемая формула	Содержание, %				Плотность, $\text{g}/\text{cm}^3$	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	Удельная магнитная восприимчивость $\chi_r \cdot 10^4$			
			найдено		вычислено							
			U	N	U	N						
V	3,3'-Метилен-бис-5-хлорса-лициловый альдегид, <i>o</i> -фенилендиамин, ацетат уранила		33,18	4,01								
			33,31	3,90								
VI	3,3'-Метилен-бис-5-хлорса-лициловый альдегид, этилендиамин, ацетат уранила		36,62	4,20								
			36,52	4,28								

100°. По литературным данным, температура плавления 5-хлорсалицилового альдегида равна 99,5° [9, 10, 11].

5-Бромсалициловый альдегид. К раствору 65 мл (76 г, 0,62 моля) салицилового альдегида в 300 мл ледяной уксусной кислоты добавляли по каплям при непрерывном перемешивании 75 г (0,62 моля) брома в течение 1 часа. После прибавления всего брома раствор перемешивали еще около 30 мин., а затем подогревали на водяной бане при 60—70° для удаления НВг. Раствор выливали в 2 л холодной воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Выход 105 г (81% от теоретического), т. пл. 103—105° (по литературным данным, т. пл. 105° [9, 10, 12]).

3,3'-Метилен-бис-5-бромсалициловый альдегид. В трехгорной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, растворяли 27 г (0,13 моля) 5-бромсалицилового альдегида в смеси 200 мл концентрированной серной кислоты и 500 мл ледяной уксусной кислоты, а затем добавляли 5 г (0,6 моля) параформа. Раствор нагревали на водяной бане при 60—65° и непрерывном перемешивании в течение часа. Затем температура была повышена до 80° и нагревание продолжали еще 4 часа. В конце реакции может выпасть осадок. Реакционную смесь выливали в 5 л холодной воды и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали и промывали на фильтре несколько раз метиловым спиртом. После перекристаллизации из 200 мл ледяной уксусной кислоты было получено 6 г кремовых мелких игл (22% от теоретического), т. пл. 231—232° (с разл.).

Найдено, %: С 43,56; 43,62; Н 2,49; 2,53.  
 $C_{15}H_{10}O_4Br_2$ . Вычислено, %: С 43,51; Н 2,43

3,3'-Метилен-бис-5-хлорсалициловый альдегид. ■ 3,3'-Метилен-бис-5-хлорсалициловый альдегид получали так же, как и 3,3'-метилен-бис-5-бромсалициловый альдегид. Из 20,4 г (0,13 моля) 5-хлорсалицилового альдегида получено 8 г бледно-желтых мелких кристаллов (38% от теоретического), т. пл. 217—219° (с разл.) (из уксусной кислоты).

— Найдено, %: С 55,67; 55,50; Н 3,27; 3,33; Cl 21,60; 21,60.  
 $C_{15}H_{10}O_4Cl_2$ . Вычислено, %: С 55,40; Н 3,10; Cl 21,81.

Получение полиффовых оснований. К 1,035 г (0,0025 моля) 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегида или 0,81 г (0,0025 моля) 3,3'-метилен-бис-5-хлорсалицилового альдегида, растворенного при нагревании в 50 мл бензола, приливали раствор 0,0025 моля соответствующего диамина в этиловом спирте. Смесь нагревали на водяной бане в течение 30 мин. С *n*-фенилендиамином сразу выпадает коричневый осадок. В случае этилендиамина желтый осадок выпадает после охлаждения раствора до комнатной температуры. При поликонденсации указанных альдегидов с *o*-фенилендиамином оранжевый порошок выпадает только после стояния в экскаторе над концентрированной серной кислотой в течение суток. Осадки отфильтровывали, промывали горячим бензолом, спиртом, эфиром и высушивали на воздухе.

Все полученные полиффовые основания нерастворимы в этаноле, бензоле, ацетоне, тетрагидрофуране, концентрированной соляной кислоте, смеси концентрированной соляной и ледяной уксусной кислот, несколько лучше растворимы в пиридине.

Получение хелатных полимеров уранила. К 2,07 г (0,005 моля) 3,3'-метилен-бис-5-бромсалицилового альдегида или 1,62 г (0,005 моля) 3,3'-метилен-бис-5-хлорсалицилового альдегида, растворенного при нагревании в 100 мл бензола, добавляли раствор 2,12 г (0,005 моля) ацетата уранила в 30 мл этилового спирта и раствор 0,005 моля соответствующего диамина (*o*-, *n*-фенилендиамин и этилендиамин). Раствор нагревали на водяной бане в течение 2—3 час. Выпавшие осадки отфильтровывали и промывали на фильтре горячим бензолом, а затем спиртом.

Плотность полихелатов  $d_4^{20}$  определяли пикнометрическим методом. Так как они плохо смачиваются водой, то рабочей жидкостью служил *n*-октан.

Магнитную восприимчивость определяли методом Фарадея при комнатной температуре.

### Выходы

Получены шесть полимерных оснований Шиффа из 3,3-метилен-бис-5-бром-2-оксибензальдегида и 3,3-метилен-бис-5-хлор-2-оксибензальдегида и этилендиамина, *o*- и *n*-фенилендиамина. Синтезированы шесть хелатных полимеров уранила и изучены некоторые их свойства. 3,3-Метилен-бис-5-бром-2-оксибензальдегид и 3,3-метилен-бис-5-хлор-2-оксибензальдегид синтезированы впервые. Предложен простой метод получения 5-бром- и 5-хлорсалицилового альдегидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6000, 1957.
2. C. S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 832, 1958.
3. C. S. Marvel, P. V. Bonsignory, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2668, 1959.
4. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **2**, 1557, 1960.
5. P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, N. Sholl, H. Thieler, J. Prakt. Chem., **149**, 217, 1937.
6. В. В. Зеленцов, И. А. Савич, В. И. Спitsyn, Докл. АН СССР, **130**, 549, 1960.
7. A. K. Mukherjee, P. Ray, J. Indian Chem. Soc., **32**, 505, 633, 1955.
8. F. Lions, K. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2733, 1957.
9. J. Duff, J. Chem. Soc., **547**, 1941.
10. L. Liggett, H. Diehl, Proc. Iowa Acad. Sci., **52**, 191, 1945.
11. H. Well, M. Traun, S. Marcel, Ber., **55**, 2665, 1922.
12. K. Answers, G. Bürger, Ber., **37**, 3934, 1904.

## CHELATE POLYMERS OF URANIL

*V. V. Zelentsov, Bai Van-min, I. A. Savich, V. I. Spitsyn*

## Summary

Six polymeric Schiff's bases from 3,3-methylene-*bis*-5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 3,3-methylene-*bis*-5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and ethylenediamine as well as *o*-and *p*-phenylenediamine have been synthesized for the first time and on their basis six chelate polymers of uranil have been prepared and some of their properties have been described. The compounds are characterized by comparatively high decomposition temperatures (from 270 to 300°), by a deep color and by poor solubility in ordinary organic solvents. They possess low densities and are paramagnetic with varying specific magnetic susceptibilities. The procedure for the synthesis of such chelate polymers is very simple and allows for the preparation of numerous derivatives of these compounds.