

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРОВ

VIII. О КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ

БИС-(8-ОКСИХИНОЛИЛ)МЕТАНА, ХИНИЗАРИНА

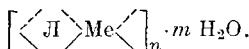
И 4, 4'-БИС-(АЦЕТОАЦЕТИЛ)ФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

*B. B. Коршак, A. A. Слинкин, C. B. Виноградова,
T. M. Бабчиллицер*

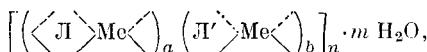
Развивая опубликованные нами ранее работы [1—3] по синтезу и исследованию свойств координационных полимеров мы предприняли синтез смешанных координационных полимеров на основе *бис*-(8-оксихинолил)метана и хинизарина; *бис*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)фенилового эфира с различными металлами, а также провели работу по изучению магнитных свойств некоторых координационных полимеров на основе хинизарина, *бис*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)фенилового эфира. Этим вопросам и посвящена данная статья.

Полученные результаты о синтезированных координационных полимерах приведены в табл. 1 и 2. В общем виде предполагаемое строение этих полимеров может быть описано следующими формулами.

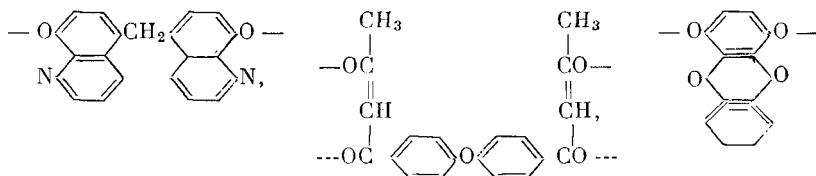
а) Для однородных координационных полимеров:



б) Для смешанных координационных полимеров двух лигандов и одного металла:



где Л и Л' — остатки лигандов



Ме — металл.

Все полученные координационные полимеры (см. табл. 1 и 2) представляли собой твердые, интенсивно окрашенные порошки. Смешанные координационные полимеры, как было отмечено и ранее [2, 3], в большинстве случаев имели окраску, отличную от окраски соответствующих однородных полимеров. Так, например, координационный полимер хинизарина с магнием [3] был окрашен в коричневый цвет с фиолетовым оттенком, координационному полимеру *бис*-(8-оксихинолил)метана с магнием была свойственна желтая окраска, а смешанный координационный полимер на основе этих двух лигандов имел красную окраску. Под микроскопом все синтезированные полимеры имели вид однородных порошков.

Таблица 1

Координационные полимеры

Исходные вещества и их молярное соотношение	Элементарный состав, %								Возможное строение полимера ¹	
	найдено				вычислено					
	C	H	N	Me	C	H	N	Me		
бис-(8-оксихинолил) метан : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} = 1 : 1$	65,16 65,09	4,81 4,60	9,05 8,99	6,53 6,84	64,90	4,27	7,99	6,92	$[\langle O \rangle \text{Mg} \langle \cdot \rangle_n \cdot 1,5n\text{H}_2\text{O}$	
Тетракетон : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} = 1 : 1$	60,72 60,57	5,44 5,51	— —	4,84 5,07	60,90	5,20	— —	5,14	$\text{H} [\langle T \rangle \text{Mg} \langle \cdot \rangle_5 \text{T} \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$	
Тетракетон : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Cu} = 1 : 1$	60,15 60,05	4,44 4,72	— —	15,48 15,45	60,30	4,20	— —	15,81	$[\langle T \rangle \text{Cu} \langle \cdot \rangle_n]$	
Тетракетон : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Co} = 1 : 1$	55,52 55,38	4,76 4,78	— —	12,71 12,72	55,69	4,64	— —	13,67	$[\langle T \rangle \text{Co} \langle \cdot \rangle_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	
бис-(8-оксихинолил) метан : : хинизарин : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} = 0,5 : 0,5 : 1$	58,48 58,55	4,37 4,32	4,84 4,85	7,75 7,70	57,50	2,69	4,07	7,05	$[\langle O \rangle \text{Mg} \langle X \rangle \text{Mg} \langle \cdot \rangle_n]$	
бис-(8-оксихинолил) метан : тетракетон : : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Cu} = 0,5 : 0,5 : 1$	59,74 59,70	4,16 4,13	4,39 —	15,62 15,93	59,60	3,66	3,68	16,60	$[\langle T \rangle \text{Cu} \langle O \rangle \text{Cu} \langle \cdot \rangle_n]$	
бис-(8-оксихинолил) метан : тетракетон : : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Co} = 0,5 : 0,5 : 1$	59,34 59,63	3,38 4,11	— —	13,30 13,72	59,25	4,05	— —	14,38	$[\langle O \rangle \text{Co} \langle T \rangle \text{Co} \langle \cdot \rangle_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	
бис-(8-оксихинолил) метан : тетракетон : : $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn} = 0,5 : 0,5 : 1$	57,65 57,58	4,06 4,42	— —	14,40 14,48	57,70	4,19	4,12	14,84	$[\langle O \rangle \text{Zn} \langle T \rangle \text{Zn} \langle \cdot \rangle_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$	

¹ Т — Тетракетон — 4,4' -бис-(ацетоацетил)фениловый эфир, О — бис-(8-оксихинолил)метан, Х — хинизарин.

Таблица 2

Свойства координационных полимеров

Вещества, на основании которых получен полимер		Температура наибольшего изменения размеров образца, °C ¹	Данные рентгеноструктурного исследования полимера	Цвет полимера	Примечание
лиганд	металл				
бис-(8-оксихинолил)метан	Mg	~344	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы	Желтый	В капилляре темнеет при ~300°
Тетракетон	Mg	266	Кристаллический	Светло-желтый	В капилляре: к~260° начинает спекаться; с~275° приобретает красноватую окраску
То же	Cu	280	Образец содержит кристаллическую и аморфную фазы	Голубой	В капилляре темнеет при ~300°
» »	Co	350	То же	Светло-желтый	То же
бис-(8-оксихинолил)метан и хинизарин	Mg	396	Кристаллический, со средней степенью упорядоченности	Красный	В капилляре темнеет с~280°
То же	Cd	320	Кристаллический, с малой степенью упорядоченности	Желто-зеленый	В капилляре темнеет к~350°
бис-(8-оксихинолил)метан и тетракетон	Cu	290	Кристаллический высокой степени упорядоченности	Зеленый	В капилляре темнеет к~320°. Приведенная вязкость в растворе в трикрезоле 0,16
То же	Co	420	Образец в основном аморфный	Табачный	В капилляре темнеет к~350°
» »	Zn	344	Образец аморфный со значительной неупорядоченностью	Желтый	В капилляре темнеет к~320°

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

Некоторые из координационных полимеров на основе бис-(8-оксихинолил)метана и хинизарина были опробованы нами в качестве красящих веществ. Оказалось, что многократная последовательная обработка хлопчатобумажной ткани и шерсти горячими растворами бис-(8-оксихинолил)метана и уксуснокислого цинка в диметилформамиде приводила к окрашиванию обеих тканей в желтый цвет; обработка шерстяной ткани горячими растворами хинизарина и уксуснокислого цинка в диметилформамиде приводила к окрашиванию шерсти в розовый цвет.

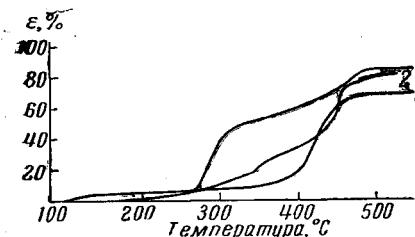


Рис. 1. Термомеханические кривые координационных полимеров магния с: 1 — 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловым эфирем; 2 — бис-(8-оксихинолил)метаном; 3 — хинизарином

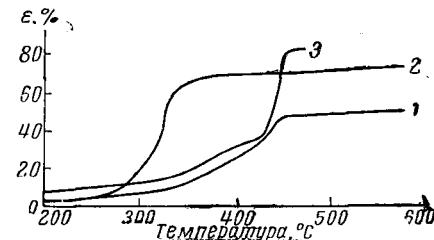


Рис. 2. Термомеханические кривые смешанных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с: 1 — цинком; 2 — медью; 3 — кобальтом

Как показало термомеханическое исследование однородных координационных полимеров на основе бис-(8-оксихинолил)метана, температурный интервал изменения размеров образцов для полимеров различных металлов лежит в области ~ 200 — 450° . Термическая стойкость координационных полимеров зависит как от природы лиганда, так и от природы металла. На рис. 1, в качестве примера приведены термомеханические кривые координационных полимеров магния с бис-(8-оксихинолил)метаном, хинизарином и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловым эфиром. Сопоставление их между собой позволяет заключить, что наибольшей термической стойкостью из этих координационных полимеров магния обладает полимер на основе хинизарина, наименьшей — на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира; полимер на основе бис-(8-оксихинолил)метана занимает промежуточное положение. Из рис. 2, где представлены термомеханические кривые смешанных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с медью, кобальтом и цинком, видно, что из этих трех полимеров наименьшей термической стойкостью обладает смешанный координационный полимер меди.

Данные рентгеноструктурного исследования, приведенных в табл. 1 и 2 координационных полимеров, показали, что они имеют в большей или меньшей степени упорядоченную структуру. Так, полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с магнием, смешанный полимер бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с медью кристаллически. Смешанным координационным полимерам бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с кобальтом и цинком свойственна в основном аморфная структура. На рис. 3 в качестве примера приведены рентгенограммы смешанных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с медью, кобальтом и цинком.

Для большинства из приведенных в табл. 1 и 2 полимеров была характерна крайне незначительная растворимость в органических растворителях. Так, для однородных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана и смешанных координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана и хинизарина не удалось найти подходящих растворителей. В таких растворителях как крезол и диметилформамид наблюдалось окрашивание раствора без заметного растворения полимера. Под действием концентрированной серной и уксусной кислот координационные полимеры разлагались.

Из смешанных координационных полимеров *бис*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)фенилового эфира только полимер с медью удалось растворить в крезоле. Приведенная вязкость этого полимера в крезоле оказалась равной 0,16.

В табл. 3 приведены данные о температурной зависимости магнитной восприимчивости (χ), а также вычисленные на основании этой зависимости магнитный момент (μ) и константа Вейсса (Δ) для ряда координационных полимеров на основе хинизарина, *бис*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)фенилового эфира. Все изученные полимеры оказались парамагнитными веществами. Из табл. 3 видно, что для полимеров, содержащих кобальт, μ соответствует трем неспаренным электронам с большим участием орбитальной составляющей, причем это участие больше для полимеров № 4 и 7 и меньше для полимеров № 5 и 6. Полимеры, содержащие марганец, обнаруживают в пределах ошибки опыта чисто спиновые значения μ , соответствующего пяти неспаренным электронам. Магнитный момент полимеров, содержащих медь, соответствует одному неспаренному электрону. Для полимеров № 1 и 2, содержащих никель, μ значительно ниже чисто спинового значения, а для полимера № 3 μ соответствует двум неспаренным электронам с некоторым вкладом орбитальной составляющей.

В полимерах № 4—7, содержащих кобальт, последний, по-видимому, находится в ковалентной форме. Различные значения μ для полимеров № 5 и 6, с одной стороны, и полимеров № 4 и 7—с другой, можно объяснить различной стереохимией Co^{II} в этих полимерах [4]. Так, в полимерах № 5 и 6 Co^{II} находится в тетраэдрической конфигурации, образуя sp^3 -связи. В этих условиях нижний уровень Co^{II} синглетный и его μ должен приближаться к теоретическому значению (3,87 μ_B). Большое участие орбитальной составляющей в полимерах № 4 и 7 может быть связано с октаэдрической конфигурацией Co^{II} с образованием sp^3d^2 -связей с участием 4 d -орбит [5]. Недостающими для октаэдра группами могут быть молекулы воды или атомы соседних полимерных цепей.

В полимерах, содержащих марганец, последний может находиться в ионной форме, как это имеет место в дициклопентадиенилмарганце, а также может образовывать и тетраэдрические sp^3 -связи. Этот вопрос нельзя решить только на основании магнитных данных.

Особого рассмотрения требуют магнитные свойства полимеров, содержащих никель, поскольку никель в этих полимерах имеет существенно различные μ . Здесь может быть рассмотрено несколько возможностей.

1) Часть никеля в полимерах № 1 и 2 находится в квадратной координации $3d4s4p^2$, которая должна быть диамагнитной, и за счет этого получается низкий суммарный магнитный момент. 2) Часть никеля присутствует в виде Ni^{II} октаэдрической конфигурации с образованием $3d^24s4p^3$ -связей и переводом двух неспаренных электронов на 5s орбиту, где они спариваются [4]. Это тоже должно приводить к уменьшению суммарного момента. 3) Заниженные магнитные моменты могут быть связаны со спецификой упаковки полимерных молекул. Действительно, анализ рентгеновских данных показал, что полимеры № 1 и 2 сильно кристалличны. Это может вызывать образование межкаптионных ковалентных связей за счет неспаренных электронов между Ni^{II} с уменьшением магнитного момента. Возможно, что в случае полимера № 2, имеющего более низкий молекулярный вес, молекулы могут упаковываться плотнее, что дает больший процент ковалентной связи и большее снижение момента. Дальнейшая проверка последнего предположения должна заключаться в синтезе координационных полимеров никеля различного молекулярного веса и в исследовании их магнитных свойств. Возможно, что по изменению магнитного момента можно будет судить о степени упорядоченности полимера. Медь, содержащаяся в полимерах № 10—12, находится, вероятно, в форме Cu^{II} , образуя квадратные $4s4p^24d$ -связи, как и большинство соединений меди [4].

К статье Коршака В. В. Слинкина А. А. и др.

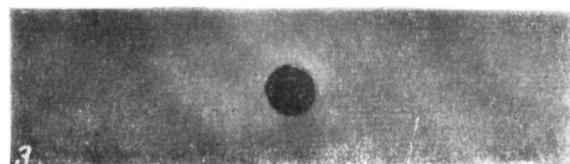
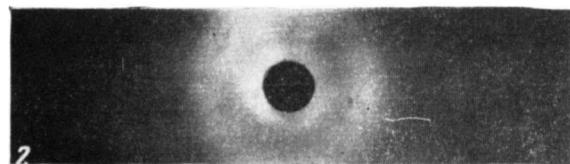
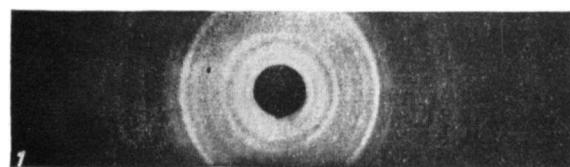


Рис. 3. Рентгенограммы смешанных координационных полимеров *bis*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*bis*-(ацето-ацетил)фенилового эфира с: 1 — медью; 2 — кобальтом; 3 — цинком

К статье В. В. Коршака, К. К. Мозговой, М. А. Школина

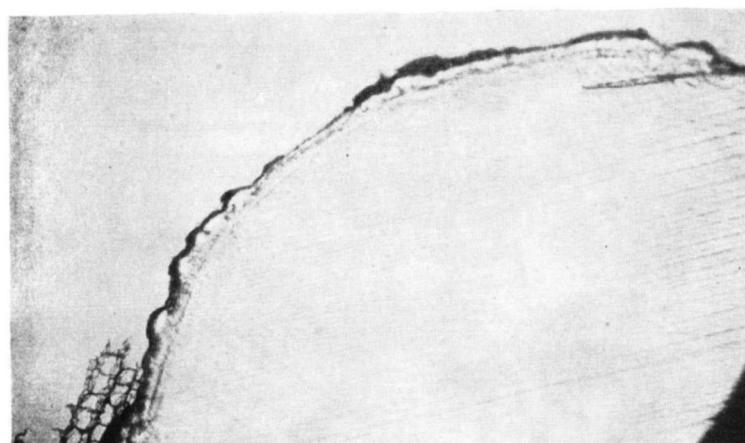
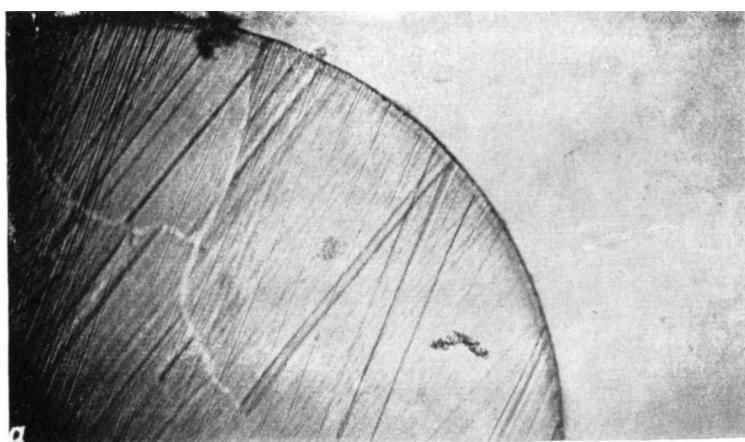


Рис. 3. Микрофотография среза моноволокна (увел. 70): а — исходного; б — с привитым полистирольным слоем

Таблица 3

Магнитные свойства координационных полимеров

№ п.п.	Координационный полимер	$\chi \cdot 10^6 (^{\circ}\text{C})$	Константа Вейса, $^{\circ}\text{K}$	Магнитный момент, μ_B	Степень кристалличности из данных рентгеноструктурного анализа
1		2,3 (20); 2,0 (80); 1,8 (152)	-150	2,0	Кристалличен
2		0,84 (20); 0,72 (80); 0,63 (127)	-30	1,0	Кристалличен, с большими размерами кристаллов
3		10,2 (24); 8,7 (85); 7,3 (160)	0	3,1	Аморфный
4		32,0 (20); 29,0 (85); 24,0 (160)	-30	5,4	То же
5		17,2 (24); 14,6 (85); 12,4 (165)	-40	4,4	То же

Таблица 3 (продолжение)

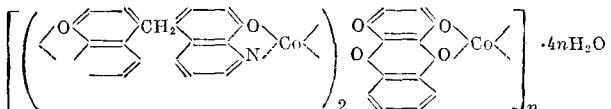
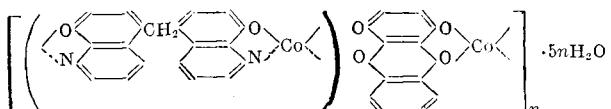
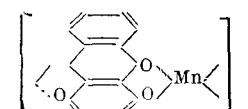
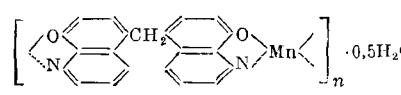
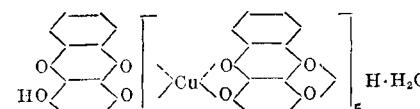
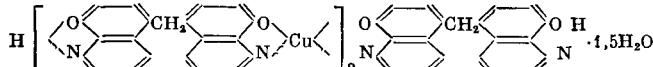
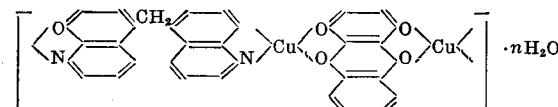
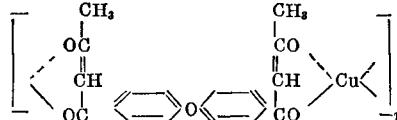
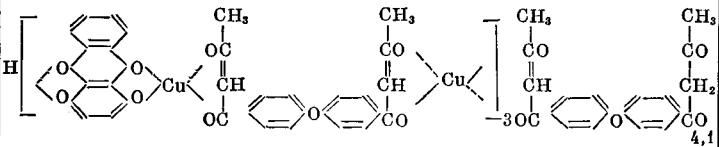
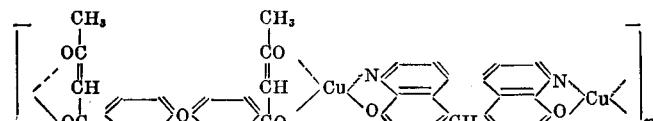
№ п.п.	Координационный полимер	$\chi \cdot 10^8 (^{\circ}\text{C})$	Константа Вейсса, $^{\circ}\text{К}$	Магнитный момент, μ_B	Степень кристалличности из данных рентгеноструктурного анализа
6	 $\left[\left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \right)_2 \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{CO} \text{---} \right]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$	24,9 (25); 20,1 (87); 17,8 (156)	0	4,6	Аморфный
7	 $\left[\left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \right)_2 \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{CO} \text{---} \right]_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$	25,0 (24); 21,5 (80); 18,5 (160)	-40	5,1	То же
8	 $\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{Mn} \text{---} \right]_n$	42,9 (20); 37,4 (80); 30,4 (160)	-60	6,0	Кристаллический, с высокой степенью упорядоченности
9	 $\left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{Mn} \text{---} \right]_n \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	40,0 (24); 33,2 (83); 27,4 (160)	0	5,8	Кристаллический, упорядоченный
10	 $\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \left[\text{---} \text{Cu} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Cu} \text{---} \right]_5 \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,5 (20); 3,3 (85); 2,8 (160)	-25	1,9	Кристаллический, с большими размерами кристаллов

Таблица 3 (продолжение)

№ п.п.	Координационный полимер	$\chi \cdot 10^6 \text{ C}$	Константа Вейсса, $^{\circ}\text{K}$	Магнитный момент, μ_B	Степень кристалличности из данных рентгеноструктурного анализа
11		3,7 (24); 3,2 (80); 2,7 (160)	-60	1,6	50% кристаллической и 50% аморфной фазы
12		4,5 (20); 3,7 (80); 3,15 (160)	0	1,9	Кристаллический, с сильной дефектностью
13		5,0 (20); 4,5 (80); 3,2 (160)	-150	2,8	Содержит кристаллическую и аморфную фазы
14		(4,1) (20); 3,4 (81); 2,9 (161)	-50	2,0	Кристаллический, с хорошей степенью упорядоченности
15		4,3 (23); 3,7 (83); 3,2 (161)	-60	2,3	То же

Экспериментальная часть

Синтез координационных полимеров был осуществлен аналогично описанному ранее [3]. 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир был синтезирован по методу, предложенному одним из нас с сотрудниками [6]. бис-(8-оксихинолил)метан был получен по Шюллеру из 8-оксихинолина и формальдегида [7].

Определение магнитных свойств полимеров. Измерение магнитной восприимчивости образцов координационных полимеров было проведено методом Фарадея в интервале напряженности поля $H = 3000 - 5000$ э и в интервале температур $20 - 160^\circ$. У всех изученных образцов магнитная восприимчивость в выбранном интервале H не менялась. Магнитные восприимчивости хинизарина и бис-(8-оксихинолил)метана были равны $-0,44 \cdot 10^{-6}$ и $-0,61 \cdot 10^{-6}$ соответственно и также не зависели от H в изученном интервале. Эти значения использовали для введения диамагнитных поправок. Величины магнитных моментов были определены с точностью до 0,1, а в константе Вейсса с точностью до $\pm 10^\circ$ К.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лабораторий ИНОЭС АН СССР, руководимых А. И. Китайгородским и Н. Э. Гельман, за проведение рентгеноструктурного исследования полимеров и за выполнение элементарного анализа полимеров.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиметаллические производные на основе бис-(8-оксихинолил)метана, хинизарина и 4,4-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и металлов: магния, меди, кобальта, цинка.
2. Исследованы магнитные свойства координационных полимеров, полученных на основе хинизарина, бис-(8-оксихинолил)метана и 4,4-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира, и на основании полученных результатов высказаны некоторые предположения о строении полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1960

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

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. Бабчинцер, Высокомолек. соед., 2, 498, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова, Высокомолек. соед., 3, 1500, 1961.
4. Р. С. Ньюхольм, Успехи химии, 25, 517, 1956.
5. D. P. Craig, A. Masscoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332, 354.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
7. H. Schüller, J. Prakt. Chem., 88, 18, 1913.

STUDIES OF COORDINATION CHAIN POLYMERS. VIII. COORDINATION POLYMERS ON THE BASIS OF *BIS*-(8-HYDROXYQUINOLYL)METHANE, QUINIZARIN AND 4,4'-*BIS*-(ACETOACETYL)PHENYL ETHER

V. V. Korshak, A. A. Slinkin, S. V. Vinogradova, T. M. Babchinitser
Summary

Homogeneous coordination polymers of *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane and 4,4'-*bis*-(acetoacetyl)phenyl ether with magnesium, mixed coordination polymers of *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane and quinizarin with magnesium and cadmium, and *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane and 4,4'-*bis*-(acetoacetyl)phenyl ether with copper, cobalt and zinc have been described. Data on the magnetic properties of the polymers based on quinizarin, *bis*-(8-hydroxyquinolyl)methane and 4,4'-*bis*-(acetoacetyl)phenyl ether have been presented and some assumptions have been made as to the structure of the polymers.