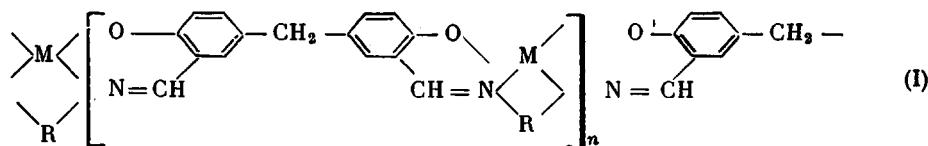


ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

II. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5,5'-МЕТИЛЕН-БИС-САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

*B. B. Родэ, Л. И. Некрасов, А. П. Терентьев,
Е. Г. Рухадзе*

В опубликованной некоторыми из нас ранее статье [1] описан синтез хелатных полимеров на основе 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида общего строения



где $\text{R} = 2\text{H} -$, $-(\text{CH}_2)_2 -$, $-(\text{CH}_2)_6 -$ и $o\text{-C}_6\text{H}_4 -$; $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$; Ni^{2+} ; Fe^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Cd^{2+} .

В настоящей работе описаны некоторые физико-химические свойства этих соединений. Все они представляют собой мелкодисперсные порошки, окрашенные в различные цвета в зависимости от участвующего иона металла, не растворимые ни в каких растворителях. Все полученные полихелаты аморфны, о чем свидетельствуют снятые дебаеграммы. На рис. 1 представлена в качестве примера дебаеграмма поли-5,5'-метилен-бис-салицилалэтилендиамина никеля.

Т е р м и чес кая у с той ч и в о с ть. При нагревании в капилляре полимеры не плавились, разлагаясь при $250-350^\circ$. На температуру разложения оказывали влияние как строение группы R (структура I), так и ионы металлов. Мы определили термическую устойчивость полученных соединений, нагревая их на воздухе в платиновом тигле при одновременной фотoregistration потерь в весе на регистрирующих весах непрерывного взвешивания ВР-НВ-20. Как видно из рис. 2, *a-e* и табл. 1, интенсивная деструкция наступает при $260-310^\circ$. Разложение полимеров почти всегда приводит к количественному образованию соответствующего окисла металла уже при $370-400^\circ$, когда заканчивалась фотoregistration термодеструкции. Потери в весе к моменту достижения температуры разложения составляют, как правило, $2,5-6,0\%$.

Наибольшей термической устойчивостью обладают поли-5,5'-метилен-бис-салициламины металлов [структура (I), $\text{R} = 2\text{H} -$]. Несколько ниже устойчивость соответствующих производных *o*-фенилендиамина [$\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4$]. Наибольшие потери в весе наблюдаются у поли-5,5'-метилен-бис-салицилалгексаметилендиаминов [$\text{R} = -(CH_2)_6 -$], что, вероятно, связано с менее компактной структурой полимерных цепей такого строения.

Термическая устойчивость меняется также в ряду соответствующих поли-5,5'-метилен-бис-салицилалкилиминов в зависимости от природы

металла. Наибольшей термостойкостью обладают хелатные полимеры, содержащие никель и кадмий; несколько меньше она у соединений меди. Затем следуют полихелаты цинка, кобальта и, наконец, железа. Таким

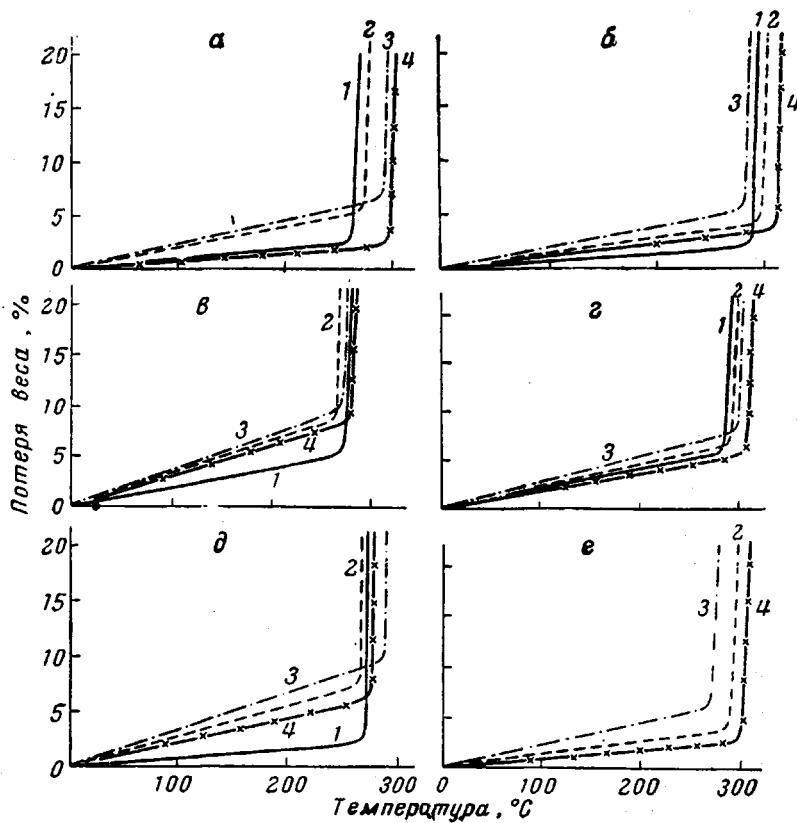


Рис. 2. Термодеструкция полимеров структуры (I), содержащих:
а — медь, б — никель, в — железо, г — цинк, д — кобальт,
е — кадмий
1 — $R = 2H-$, 2 — $R = -(CH_2)_2-$, 3 — $R = -(CH_2)_6-$, 4 — $R = o-C_6H_4-$

Таблица 1

Термическая устойчивость хелатных полимеров структуры (I)

M	R	Интервал температуры разложения, °C	Потери в весе ¹ , %	M	R	Интервал температуры разложения, °C	Потери в весе ¹ , %
Cu^{2+}	$2H-$	262—278	2,4	Zn^{2+}	$2H-$	287—350	5,3
	$-(CH_2)_2-$	275—292	5,2		$-(CH_2)_2-$	292—322	6,5
	$-(CH_2)_6-$	294—304	6,75		$-(CH_2)_6-$	298—322	7,6
	$o-C_6H_4-$	296—316	2,2		$o-C_6H_4-$	308—360	5,8
Ni^{2+}	$2H-$	287—320	2,3	Co^{2+}	$2H-$	270—314	2,2
	$-(CH_2)_2-$	298—328	3,9		$-(CH_2)_2-$	270—316	7,45
	$-(CH_2)_6-$	282—324	5,3		$-(CH_2)_6-$	290—322	9,75
	$o-C_6H_4-$	310—330	3,3		$o-C_6H_4-$	273—304	6,1
Fe^{2+}	$2H-$	270—280	5,2	Cd^{2+}	$-(CH_2)_2-$	288—308	3,7
	$-(CH_2)_2-$	262—286	8,7		$-(CH_2)_6-$	270—306	6,0
	$-(CH_2)_6-$	266—288	9,9		$o-C_6H_4-$	298—328	2,3
	$o-C_6H_4-$	272—294	8,9				

¹ К началу температурного интервала разложения.

образом, соединения структуры (I) в зависимости от наличия в них того или иного иона металла по своей термической устойчивости располагаются в ряд $\text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

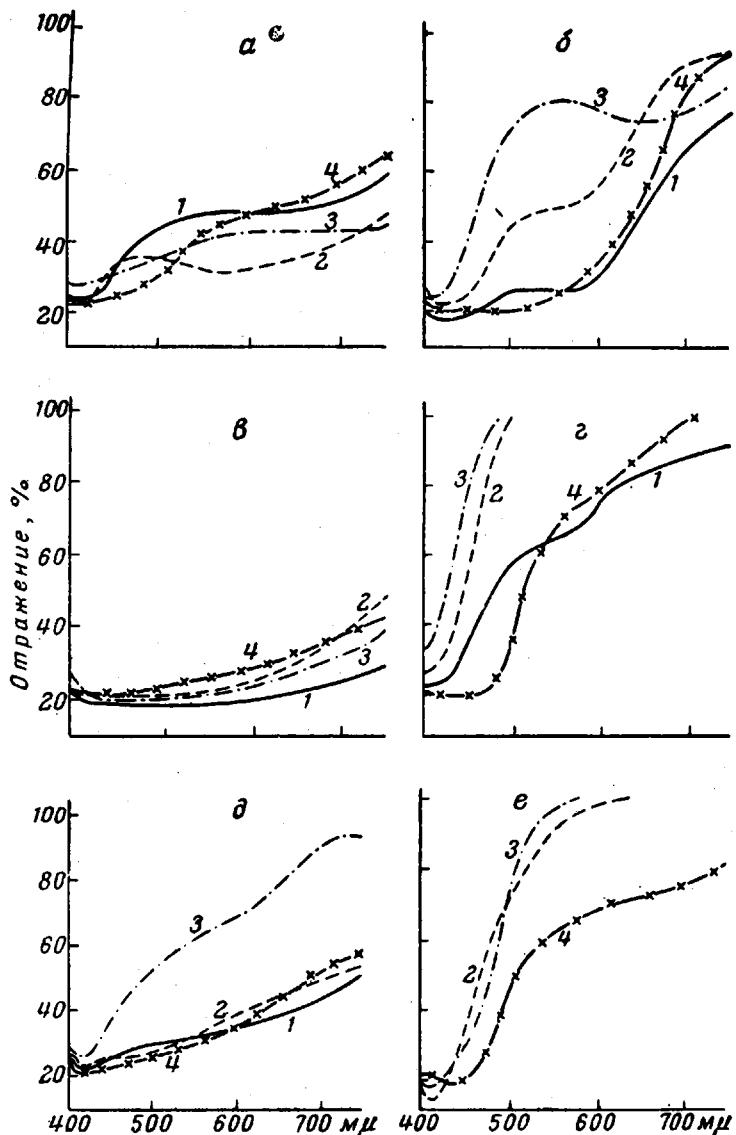


Рис. 3. Спектры отражения полимеров структуры (I), содержащих:
а — медь, б — никель, в — железо, г — цинк, д — кобальт,
е — кадмий

Обозначения кривых — см. рис. 2

Эти результаты дают возможность во многих случаях заранее предсказывать термостойкость новых хелатных полимеров, хелатный узел которых имеет то же строение, что и мономер.

Спектры. Поскольку исследованные соединения нерастворимы в растворителях, мы не могли снять их спектры поглощения в растворе. Нами были сняты спектры отражения полученных соединений структуры (I) в видимой области спектра в порошках. Как показывают рис. 3, а—е и табл. 2, максимумы поглощения (минимумы отражения) близки по зна-

чениям к соответствующим мономерным соединениям [2]. Мы обратили внимание на то, что некоторые хелатные полимеры обладали отражательной способностью, превышающей 100%, что могло указывать на их люминесценцию. Исследование люминесцентных спектров подтвердило наше предположение. Максимальной люминесценцией (табл. 3) обладают полихелаты цинка, несколько ниже она у соответствующих соединений кадмия и никеля, еще слабее у кобальта и меди. При наличии в полимерной цепи железа люминесценции не обнаружено.

Таблица 2
Поглощение хелатных полимеров структуры (I) в видимой области спектра

R	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺
2H —	418 663	440 562	540	418	410	—
—(CH ₂) ₂ —	410 570	424 540	515	—	414	440
—(CH ₂) ₆ —	412	416 654	508	—	412	412
o-C ₆ H ₄ —	422	482	450	442	435	450

Таблица 3
Спектры люминесценции хелатных полимеров структуры (I)

M	R	Цвет люминесценции	Интенсивность ¹	M	R	Цвет люминесценции	Интенсивность ¹
Cu ²⁺	2H—	Темно-коричневый	+	Zn ²⁺	2H—	Желтый	+++
	—(CH ₂) ₂ —	Коричневый	+		—(CH ₂) ₂ —	Зелено-желтый	+++
	—(CH ₂) ₆ —	Коричнево-зеленый	+		—(CH ₂) ₆ —	Желто-зеленый	+++
	o-C ₆ H ₄ —	Коричневый	+		o-C ₆ H ₄ —	Оранжевый	+++
Ni ²⁺	2H—	Коричневый	+	Co ²⁺	2H—	Коричневый	+
	—(CH ₂) ₂ —	Малиновый	++		—(CH ₂) ₂ —	Малиновый	++
	—(CH ₂) ₆ —	Желто-зеленый	++		—(CH ₂) ₆ —	Коричневый	+
	o-C ₆ H ₄ —	Коричневый	+		o-C ₆ H ₄ —	Темно-коричневый	+
Fe ²⁺	2H—	Не люминесцирует		Cd ²⁺	—(CH ₂) ₂ —	Желтый	+++
	—(CH ₂) ₆ —				—(CH ₂) ₆ —	Желто-коричневый	++
					o-C ₆ H ₄ —	Желто-коричневый	++

¹ Количество знаков + пропорционально возрастанию интенсивности люминесценции.

Магнетохимические исследования. Наличие координационно связанного металла в соединениях структуры (I) открывало возможность определения магнитных моментов полимеров при помощи измерения магнитной восприимчивости [3]. Мы избрали метод Фарадея, используя магнитные крутильные весы с полем в 7000 эрстед [4].

Из кристаллохимических и рентгеноструктурных исследований с достаточной степенью точности установлено, что в комплексных соединениях в зависимости от участия тех или иных электронных подуровней внешних электронных оболочек металлов образуются различные типы связей, различные пространственные структуры.

Как и следовало ожидать, полимеры цинка и кадмия, как полихелаты, не содержащие в молекуле неспаренных электронов, оказались диамагнитны. В табл. 4 приведены значения их молярных магнитных восприимчивостей, найденные экспериментально и вычисленные из постоянных Паскаля (в расчете на единицу цепи структуры (I)). Приведенные значения вычисленных и найденных магнитных восприимчивостей свидетельствуют, прежде всего, о достаточной чистоте и индивидуальности

Таблица 4
Магнитная восприимчивость диамагнитных хелатных полимеров
структурь (I)
(Указаны значения $\chi_M \cdot 10^{-6}$)

R	Zn ²⁺		Cd ²⁺		Ni ²⁺	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
2H—	-123,1	-135,40	—	—	—	П ¹
—(CH ₂) ₂ —	-153,1	-152,96	-160,2	-164,96	-158,4	-154,96
—(CH ₂) ₆ —	-169,3	-200,40	-200,7	-212,40	—	П ¹
o-C ₆ H ₄ —	-194,1	-178,36	-220,0	-190,36	-178,2	-180,36

¹ Полимер парамагнитен; см. табл. 5.

Таблица 5
Магнитные моменты парамагнитных хелатных полимеров структуры (I)
(Указаны значения μ_B)

R	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	R	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺
2H—	1,79	2,51	5,32	4,01	—(CH ₂) ₆ —	1,43	3,47	5,09	5,25
—(CH ₂) ₂ —	1,62	Д ¹	3,66	4,13	o-C ₆ H ₄ —	1,45	Д ¹	3,72	4,23

¹ Полимер диамагнитен; см. табл. 4.

Таблица 6
Результаты, полученные из спектров ЭПР медных хелатных полимеров структуры (I)

R	Ширина пика, эрстеды	Число паромагнитных частиц, на г	g-фактор	R	Ширина пика, эрстеды	Число паромагнитных частиц, на г	g-фактор
2H—	189,5	$1,17 \cdot 10^{21}$	2,098	—(CH ₂) ₆ —	93,0	$0,613 \cdot 10^{21}$	2,086
—(CH ₂) ₂ —	137,0	$1,07 \cdot 10^{21}$	2,081	o-C ₆ H ₄ —	129,2	$0,523 \cdot 10^{21}$	2,075

этих полимеров, а с другой стороны, говорят о принципиальной правильности приписываемых им структур.

В табл. 5 представлены соединения, обладающие парамагнетизмом. Указанные цифры являются магнитными моментами полимеров в магнетонах Бора (μ_B). Рассматривая результаты определения магнитной восприимчивости для полимеров, содержащих никель, можно заметить, что соответствующий имин [структурь (I), R = 2H—, M = Ni²⁺] и гексаметилендиимиин [R = —(CH₂)₆—, M = Ni²⁺] — парамагнитны, два же других — диамагнитны (см. табл. 4); величина диамагнетизма (так же как и в случае полихелатов цинка и кадмия) близка к теоретически вычисленной. Для диамагнитных хелатных полимеров никеля естественно предположить

*К статье В. В. Родз, Л. И. Некрасова и др.
«Исследования в ряду хелатных полимеров»*

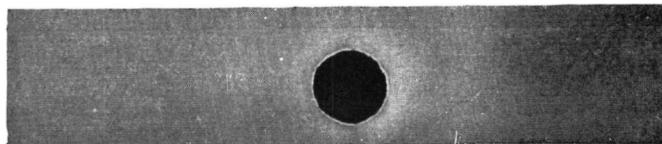


Рис. 1. Дебаеграмма поли-5,5'-метилен-бис-салцилалэтилниндиимина никеля

*К статье В. В. Коршака, С. В. Рогожина, В. И. Волкова
«Исследование в области координационных полимеров»*

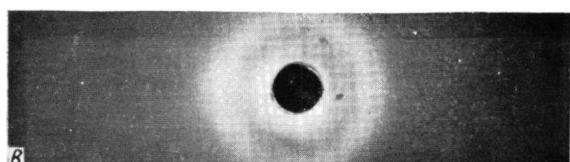
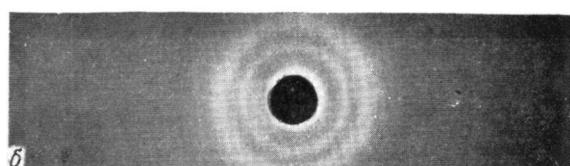
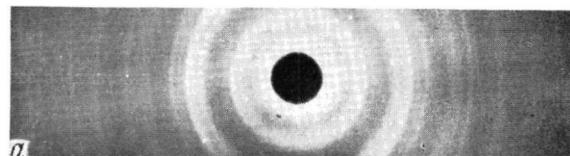


Рис.1. Рентгенограмма металлокомплексов полисилицидов: а — на основе ω,ω' -гексадекаметилен-1,16-дикарбоновой кислоты и цинка; б — на основе α,α' -диоксисебациновой кислоты и цинка; в — на основе α,α' -диметоксисебациновой кислоты и цинка

столь характерную для никеля плоскую конфигурацию его хелатного узла. Парамагнетизм поли-5,5'-метилен-бис-салицилалимина никеля и поли-5,5'-метилен-бис-салицилалгексаметилендиимина никеля свидетельствуют о наличии у иона никеля двух неспаренных электронов. Такая структура, согласно литературным данным [2], указывает на тетраэдрическое строение хелатного узла.

Рассматривая величины магнитных моментов, полученные для полимеров железа, можно видеть, что в случае соответствующих иминов [$R = -2H-$, $M = Fe^{2+}$] и гексаметилендииминов [$R = -(CH_2)_6-$, $M = Fe^{2+}$] мы имеем дело с четырьмя неспаренными электронами, т. е. с тетраэдрическим строением узла железа. В двух других случаях данные говорят о плоском строении хелатного узла, имеющем только два неспаренных электрона.

Значение магнитного момента, полученного для гексаметиленового полимера кобальта [$R = -(CH_2)_6-$, $M = Co^{2+}$], указывает на тетраэдрическое строение его узла. Интересны значения магнитных моментов для других кобальтсодержащих полимеров. Следовало бы ожидать, что, как и в других случаях (с никелем и же лезом), хелатный узел в кобальтовом этилендииминате [$R = -(CH_2)_2-$, $M = Co^{2+}$] и *o*-фенилендииминате [$R = o-C_6H_4-$, $M = Co^{2+}$] построен плоско, однако в этом случае значения магнитных моментов должны были бы быть несколько меньше. Мы считаем, что в цепях этих полимеров наряду с плоскими хелатными узлами существуют тетраэдрически построенные узлы, что и обуславливает некоторое завышение найденных магнитных моментов. Имин кобальта [$R = 2H-$, $M = Co^{2+}$], обладая тетраэдрической структурой хелатного узла, должен был бы по сравнению с другими полихелатами этой группы обладать большим магнитным моментом. Мы считаем, что в этом случае поли-5,5'-метилен-бис-салицилалимин кобальта содержит хелатные узлы, часть из которых построена тетраэдрически, а часть — планарно, что и приводит к снижению экспериментально найденного значения магнитного момента.

Магнитные моменты хелатных полимеров меди несколько ниже по сравнению с обычно наблюдаемыми значениями у неполимерных комплексных соединений меди. Это можно объяснить сильным взаимодействием между ионом меди и органической частью полимера, что приводит к известному рассредоточению заряда на атоме меди.

Нами сняты спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) всех исследованных хелатных полимеров. Однако резонанс был отмечен только у соединений меди. В табл. 6 представлены результаты измерений, из которых видно, что снижение *g*-фактора соответствует снижению магнитных моментов в ряду медных полихелатов, полученных при определении магнитной восприимчивости.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Н. И. Кобозеву и В. Б. Голубеву за ценные консультации.

Выводы

- Сняты дебаеграммы хелатных полимеров на основе 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида, свидетельствующие об аморфности синтезированных веществ.
- Проведено определение термической устойчивости полученных соединений; показано, что наибольшей термостойкостью обладают поли-5,5'-метилен-бис-салицилалимины, а среди соответствующих поли-5,5'-метилен-бис-салицилалкилиминов наибольшая устойчивость у полимеров, содержащих никель.
- Изучены спектры отражения и спектры люминесценции синтезированных полихелатов; наибольшей люминесценцией обладают соединения никеля.

4. Проведены измерения магнитной восприимчивости, сняты спектры ЭПР, на основе магнетохимических исследований высказаны предположения о строении хелатных узлов полученных полимеров.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., 2, 1557, 1960.
2. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the metal chelate compounds, New York, 1953.
3. В. В. Родэ, Доклад на конференции молодых ученых химического факультета МГУ, МГУ, 1959.
4. К. Н. Коровкин, Н. А. Окс, Э. А. Былина, В. Б. Евдокимов, Ж. физ. химии, 35, 677, 1961.

STUDIES IN THE SERIES OF CHELATE POLYMERS. II. SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CHELATE POLYMERS ON THE BASIS OF 5,5'-METHYLENE-BIS-SALICYLIC ALDEHYDE

[*V. V. Rode, L. I. Nekrasov, A. P. Terentev, E. G. Rukhadze*

Summary

A number of physicochemical investigations has been made on the earlier synthesized chelate polymers based on 5,5'-methylene-bis-salicylic aldehyde. The Debye X-radio-grams of the polychelates showed them to be amorphous. The thermal stability of the compounds was determined and their reflection and luminescence spectra investigated. The magnetic susceptibility was determined and the EPR spectra of the copper chelates were obtained. Based on the magnetochemical investigations assumptions were made as to the structure of the chelate bundle of the polymers.