

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

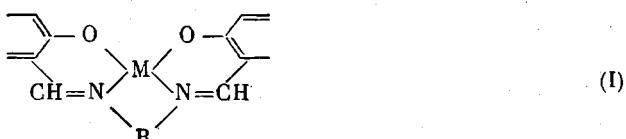
1962

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

III. О НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРАХ 5,5'-МЕТИЛЕН-бис-САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С МЕТАЛЛАМИ

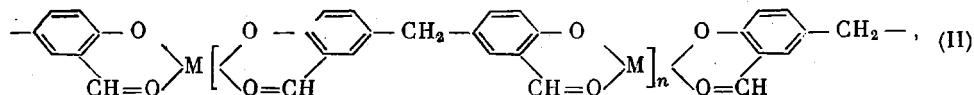
A. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе

Ранее нами был описан синтез [1] и некоторые физико-химические свойства [2] хелатных полимеров на основе шиффовых оснований 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида с различными металлами. В описанных случаях металл завязывал с полимерной цепью хелатный узел строения



который схематически можно записать как 2 (O, N)-M. Внутрикомплексные соединения с таким строением хелатного узла мы будем в дальнейшем именовать как бис-(аза-окса)полихелаты.

Интересно было получить и исследовать свойства полимеров с хелатным узлом 2 (O, O)-M. В качестве объекта исследования мы выбрали полихелаты (табл. 1) следующего общего строения:



где $M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$ и Co^{2+} , т. е. бис-диоксаполихелаты.

Синтез таких соединений был осуществлен нами взаимодействием эквимолекулярных количеств спиртового раствора 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида с водными растворами ацетатов металлов¹. Реак-

Таблица 1

Хелатные полимеры структуры II

M	Соединение	Цвет	Содержание C, %		Содержание M, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cu^{2+}	$(C_{15}H_{10}O_4Cu)_n$	Светло-зеленый	57,05; 57,26	56,69	20,23; 20,58	20,05
Ni^{2+}	$(C_{15}H_{10}O_4Ni)_n$	Желто-зеленый	57,76; 57,82	57,57	18,20; 18,38	18,65
Fe^{2+}	$(C_{15}H_{10}O_4Fe)_n$	Коричневый	57,91; 58,12	58,09	17,53; 17,84	18,01
Co^{2+}	$(C_{15}H_{10}O_4Co)_n$	Желтый	57,93; 58,07	57,60	18,57; 18,65	18,83

¹ При работе с двухвалентным железом берут водные растворы его семиводного сульфата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

цию вели при комнатной температуре. Для очистки полимеров их промывали водой и спиртом до отрицательной пробы на металл и альдегид. Синтезированные полихелаты практически нерастворимы не только в обычных органических растворителях (спирт, ацетон, эфир и пр.), но и в таких универсальных для полимеров растворителях, как диметилформамид и тетрагидрофуран. После высушивания в вакууме полихелаты представляют собой мелкодисперсные окрашенные порошки. Снятые дебаеграммы не показали каких-либо признаков кристалличности этих соединений.

Все синтезированные вещества не плавятся, разлагаясь при температурах выше 250°. Нами были сняты кривые термостойкости полученных полимеров нагреванием их на воздухе в платиновом тигле с одновременной фотoreгистрацией потерь в весе на регистрирующих весах непрерывного взвешивания ВР - НВ - 20. Как видно из рис. 1 и табл. 2, интенсивная деструкция веществ наступает при 260—300°. Потери в весе к моменту достижения температуры разложения составляют 4—6%. При 350—400° разложение полимеров приводит к количественному образованию соответствующего окисла металла. При этой температуре заканчивалась также фотoreгистрация термодеструкции.

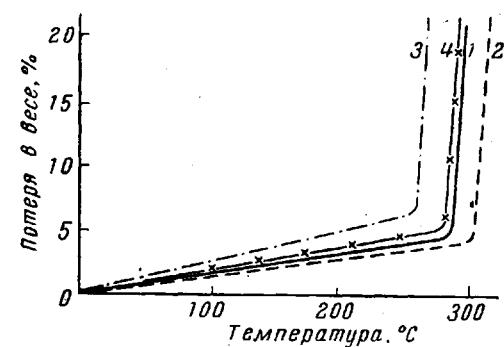


Рис. 1. Термодеструкция хелатных полимеров структуры II.

Здесь и для рис. 2 использованы обозначения: 1 — M = Cu²⁺; 2 — M = Ni²⁺; 3 — M = Fe²⁺; 4 — M = Co²⁺.

деструкция веществ наступает при 260—300°. Потери в весе к моменту достижения температуры разложения составляют 4—6%. При 350—400° разложение полимеров приводит к количественному образованию соответствующего окисла металла. При этой температуре заканчивалась также фотoreгистрация термодеструкции.

Таблица 2

Физико-химические свойства хелатных полимеров структуры II

M	Интервал температуры разложения, °C	Потери в весе, %	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{поглощ.}}$, мк	Люминесценция	Магнитный момент μ_B
Cu ²⁺	286—306	4,3	412, 685	Не люминесцирует	1,72
Ni ²⁺	304—324	4,0	410	Желто-коричневая, слабая	2,80
Fe ²⁺	260—286	6,0	520	Не люминесцирует	4,79
Co ²⁺	285—310	4,7	410	Темно-коричневая, слабая	3,84

Как видно из табл. 2, наибольшей термической устойчивостью обладает поли-5,5'-метилен-бис-салцилальдегид никеля. Несколько меньшая термостойкость у соответствующих полимеров, содержащих медь и кобальт. Наибольшие потери в весе наблюдаются у соединения железа. Таким образом, в зависимости от наличия в полимерной цепи того или иного иона металла, бис-диоксаполихелаты по своей термической устойчивости располагаются в ряд Ni²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Fe²⁺.

Очевидно также, что полученные соединения по своей термостойкости мало чем отличаются от ранее описанной серии полимеров [2] с хелатным узлом 2(N,O)-M.

Нами были сняты спектры отражения в видимой области в порошках. Как показывают рис. 2 и табл. 2, максимумы поглощения (минимумы отражения) близки по значениям соответствующим мономерным соединениям [3] и бис-(аза-окса)полихелатам с хелатным узлом 2(N,O)-M.

Полимеры структуры II, содержащие никель и кобальт, обладали слабой люминесценцией в УФ (см. табл. 2), что также указывает на близость

свойств полимеров с хелатным узлом 2 (O,O)-M, аналогичным соединениям с хелатным узлом 2 (N,O)-M.

Мы определили также величины магнитных моментов полученных полихелатов, измеряя их магнитную восприимчивость на магнитных крутильных весах в поле 7000 эрст. В табл. 2 представлены найденные значения.

Опираясь на литературные данные по магнетохимическим, рентгеноструктурным и кристаллохимическим исследованиям мономерных комплексных соединений, подробно изложенные в книге Кэлвина и Мартелла [3], а также на результаты, полученные нами ранее [2] для бис-(аза-окса)полихелатов, мы смогли сделать некоторые выводы. Так, парамагнетизм поли-5,5'-метилен-бис-салицилальдегида никеля свидетельствует о наличии у иона никеля двух неспаренных электронов, что соответствует тетраэдрическому строению хелатного узла. Величина магнитного момента полимера, содержащего железо, структуры II эквивалентна присутствию четырех неспаренных электронов у иона железа, т. е., очевидно, хелатный узел в этом случае имеет также тетраэдрическое строение.

Для тетраэдрических комплексных соединений кобальта обычно наблюдаемый магнитный момент равен 4,4–5,2 μ_B при теоретическом значении «только спинового» момента 3,88 μ_B . Полихелат кобальта структуры II обладает несколько меньшим магнитным моментом (см. табл. 2). Мы предполагаем, что в этом случае в полимерной молекуле наряду с тетраэдрическими формами существуют хелатные узлы, построенные планарно¹, что и приводит к уменьшению наблюдаемого магнитного момента.

Значение магнитного момента полихелата меди структуры II близко к теоретическому (1,73 μ_B) и соответствует одному неспаренному электрону.

Мы сняли также спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полученных полихелатов, однако резонанс был отмечен только в случае поли-5,5'-метилен-бис-салицилальдегида меди. Из полученных результатов видно, что g-фактор увеличился по сравнению с аналогичными медными бис-(аза-окса)полихелатами с хелатным узлом 2 (N, O)-M:

M	Cu ²⁺
Ширина пика, эрст	210,0
Число парамагнитных частиц на 1 г	2,71·10 ²¹
g-фактор	2,117

Выводы

- Синтезированы хелатные полимеры 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида с Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ и Fe²⁺.
- Сняты дебаеграммы, указывающие на аморфность полученных веществ.

¹ При планарном расположении теоретическое значение «только спинового» магнитного момента равно 1,73 μ_B .

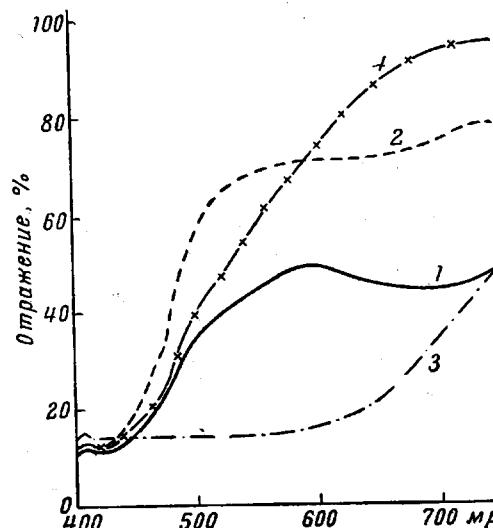


Рис. 2. Спектры отражения хелатных полимеров структуры II.

Обозначения — см. рис. 1

3. Проведено определение термической устойчивости синтезированных соединений; показано, что наибольшей термостойкостью обладает полихелат никеля.

4. Изучены спектры отражения и спектры люминесценции указанных полимеров.

5. Проведены измерения магнитной восприимчивости и сняты спектры ЭПР синтезированных биг-диоксаполихелатов; на основе магнетохимических исследований высказаны предположения о строении хелатных узлов полученных веществ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, В. В. Роде, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **2**, 1557, 1960.
2. В. В. Роде, Л. И. Некрасов, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **4**, 13, 1961.
3. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the metal chelate compounds, N. Y., 1953.

STUDIES IN THE SERIES OF CHELATE POLYMERS.

III. SOME POLYMERS OF 5,5'-METHYLENE-BIS-SALICYL ALDEHYDE WITH METALS

A. P. Terentev, V. V. Rode, E. G. Rukhadze

S u m m a r y

Chelate polymers of 5,5'-methylene-bis-salicyl aldehyde with divalent metals — copper, nickel, iron and cobalt — have been synthesized. A number of physicochemical investigations of the polymers was carried out, namely; Debye x-radiograms were obtained, the thermal stability was determined, reflection and luminescence spectra were examined, the magnetic susceptibility was measured and the EPR spectrum of the poly-chelate of copper was observed. Suggestions were made as to the structure of the chelate bundle of the substances, based on magnetochemical studies