

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1962

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

XI. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ПОЛИКООРДИНАЦИИ В РАСПЛАВЕ

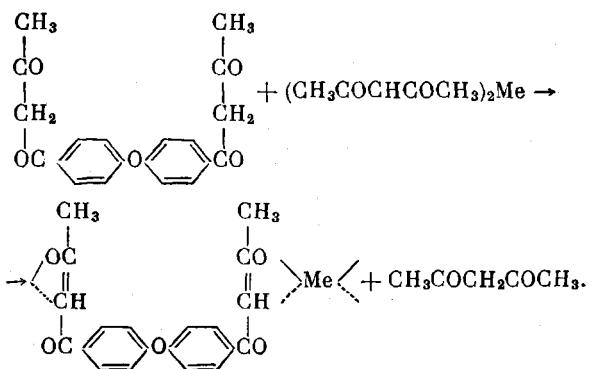
В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова

В последние годы в печати был опубликован ряд работ по получению координационноцепных полимеров. Однако все они (в том случае, где приведены данные о молекулярных весах) представляли собой полимеры небольшого молекулярного веса [1—3].

Целью данной работы являлось изучение закономерностей реакции поликоординации и выяснение влияния различных факторов на величину молекулярного веса координационного полимера. Для успешного проведения этого было необходимо, чтобы получающийся координационный полимер представлял собой растворимое вещество. Ранее одним из нас с сотрудниками [2] было показано, что некоторые координационные полимеры 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира растворимы в органических растворителях. Поэтому мы и решили в качестве исходного лиганда выбрать этот тетракетон.

Полученные результаты и их обсуждение

В литературе отсутствуют данные о закономерностях образования координационных полимеров. Однако нетрудно заметить, что процесс поликоординации во многом напоминает процесс поликонденсации. Как в том, так и в другом случае синтез полимера осуществляется за счет взаимодействия двух типов реакционноспособных групп и сопровождается, наряду с ростом полимерной цепи, выделением низкомолекулярного продукта реакции. В случае поликонденсации это — вода, спирт и т. п.; при поликоординации это — ацетилацетон, уксусная кислота и т. п.



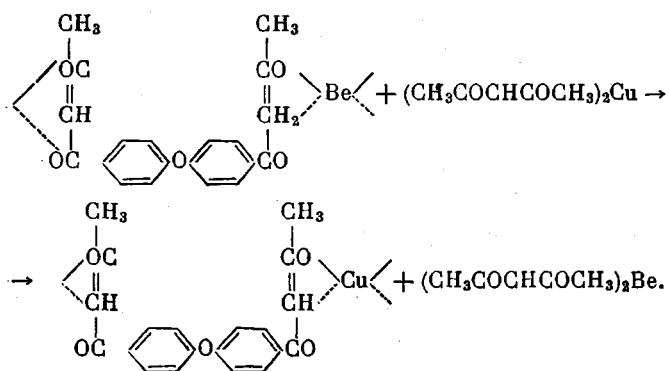
Хорошо известно, что процесс поликонденсации является равновесным процессом. Так, ранее [4] на примере изучения закономерностей об-

разования полиэфиров нами было показано, что увеличение молекулярного веса полиэфира может быть достигнуто созданием условий, обеспечивающих смещение равновесия в сторону образования полимерной молекулы за счет удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта реакции. Обычно этого можно достичь, проводя процесс длительное время при повышенной температуре, применяя иногда на определенном этапе нагревание реакционной смеси в вакууме.

Представляло интерес выяснить, является ли поликоординация, подобно поликонденсации, обратимой реакцией. В случае равновесного характера процесса поликоординации координационный полимер должен деструктироваться низкомолекулярным продуктом реакции.

Как показал проведенный нами опыт, координационный полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия, нагретый в токе азота в течение 5 час. при 100° с ацетилацетоном (взятым в количестве 10 моль на моль повторяющейся единицы полимера), был полностью разрушен, в результате чего с ~ 87%-ным выходом был выделен исходный лиганд—4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир.

Нам удалось установить также, что координационный полимер вступает в обменные реакции не только с низкомолекулярным продуктом реакции, но и с низкомолекулярными веществами, близкими к координационным полимерам по химической природе. Так, в результате взаимодействия координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия с ацетилацетонатом меди нами был выделен координационный полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и меди:



Следовательно, координационные полимеры способны вступать в такие же обменные реакции, как и полимеры, получаемые поликонденсацией.

Исходя из этих данных, можно было предполагать, что для получения координационных полимеров высокого молекулярного веса необходимо проводить процесс поликоординации в условиях, обеспечивающих возможно более полное удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта.

На примере взаимодействия 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с уксуснокислым цинком или ацетилацетонатом бериллия нами было исследовано влияние на выход и молекулярный вес координационного полимера таких факторов, как продолжительность и температура реакции, нагревание реакционной смеси в вакууме, соотношение исходных веществ.

Так, проведение поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с уксуснокислым цинком в токе азота при 200° в течение от 30 мин. до 7 час. привело к образованию координационных полимеров, приведенная вязкость которых в трикрезоле составляла 0,10—0,12, т. е. увеличение продолжительности реакции с 0,5 до 7 час. не вызывало увеличения молекулярного веса полимера. Проведение же поликоординации при той же температуре в течение 11 час. приводило к образованию коорди-

национного полимера, полностью нерастворимого в трикрезоле. Не удалось повысить приведенную вязкость координационного полимера, оставляя его растворимым в трикрезоле, и при применении прогревания реакционной массы на второй стадии проведения процесса в вакууме. Так.

Таблица 1

Влияние различных условий реакции на приведенную вязкость в хлороформе координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия

Полимер, №	Условия проведения реакции				Приведенная вязкость	
	в токе азота		в вакууме (1—2 мм)			
	температура реакции, °С	продолжи- тельность, часы	температура реакции, °С	продолжитель- ность, часы		
1	200	1	—	—	0,06	
2	200	3	—	—	0,06	
3	200	5	—	—	0,06	
4	200	5	200	2	0,13	
5	200	5	200	4	0,19	
6	200	5	200	8	0,26	
7	200	5	260	5	0,44	
8	200—260	3	260	1	0,28	
9	200	1	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	2	—	—	0,11	
10	200	6,5	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	4	280	1,5	0,15 ¹	
11	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	1	—	—	0,11	
12	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	3	—	—	0,12	
13	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	5	—	—	0,15	
14	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	0,22	
	260	7	—	—	—	
15	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	10	280	3	0,25 ²	
16	200	2	—	—	—	
	200—260	0,3	—	—	—	
	260	10	280	5	0,21 ³	

Приложение. Все реакции проводили при соотношении исходных веществ 1 : 1 (мол.). 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир брали в количестве 0,5 г. Выходы полимеров составляли ~90% и выше.

¹ Удельная вязкость растворимой части полимера была определена для раствора 0,081%-ной концентрации в хлороформе; растворимая часть составляла ~97%.

² Удельная вязкость растворимой части полимера, которая составляла ~93%, была определена для раствора 0,078%-ной концентрации в хлороформе.

³ Удельная вязкость растворимой части полимера, которая составляла ~92%, была определена для раствора 0,092%-ной концентрации в хлороформе.

координационные полимеры, полученные проведением поликоординации вначале в токе азота при 200° (5 час.), а затем при нагревании в вакууме (1—2 мм, от 2 до 8 час.), растворялись в трикрезоле лишь частично.

Из-за недостаточной растворимости координационных полимеров цинка мы были вынуждены дальнейшее исследование проводить на полимерах бериллия. В табл. 1 приведены данные о влиянии на приведенную вязкость растворов координационных полимеров бериллия различных условий проведения реакции. Из них видно, что при проведении поликоординации в токе азота при 200° в течение первого же часа реакции образуется полимер, приведенная вязкость которого в хлороформе составляет 0,06. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции при этой температуре до 5 час. приведенная вязкость полимера остается без изменения. Картина меняется при проведении поликоординации в токе азота при более высокой температуре и особенно при применении на второй стадии проведения процесса прогревания реакционной смеси в вакууме (1–2 мм). Так, при повышении температуры реакции с 200 до 260° (сравни полимеры № 3 и № 9) приведенная вязкость растворов полимеров в хлороформе возрастает почти в 2 раза. Увеличивается приведенная вязкость растворов полимера и с увеличением продолжительности реакции при 260° (сравни полимеры 11–14).

Таблица 2

Влияние соотношения исходных веществ на приведенную вязкость в хлороформе координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия

Молярное соотношение тетракетон : ацетилацетонат бериллия	Приведенная вязкость полимера	Молярное соотношение тетракетон : ацетилацетонат бериллия	Приведенная вязкость полимера	Молярное соотношение тетракетон : ацетилацетонат бериллия	Приведенная вязкость полимера
1 : 0,2	0,18 ¹	1 : 1,1	0,28	1 : 1,6	0,28
1 : 0,4	0,18 ¹	1 : 1,2	0,28	1 : 1,8	0,28
1 : 0,8	0,18	1 : 1,4	0,28	1 : 2,0	0,25
1 : 1,0	0,44				

Причина. Поликоординацию проводили при нагревании реакционной смеси вначале в токе азота в течение 5 час. при 200° , затем в вакууме (1–2 мм) в течение 5 час. при 260° .

¹ Полимер в хлороформе полностью не растворился. Удельная вязкость растворимой части полимера, которая составляла ~ 50%, была определена для раствора 0,042%-ной концентрации в хлороформе.

Таблица 3

Свойства координационных полимеров 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с бериллием и медью, а также продукта взаимодействия первого полимера с ацетилацетонатом меди

Продукт	Элементарный состав, %						Данные рентгеноструктурного исследования	Поведение при нагревании в капилляре	Внешний вид и растворимость			
	найдено			вычислено								
	C	H	Me	C	H	Me						
Полимер тетракетона и меди	59,57	4,25	15,70	60,06	4,01	15,91	Кристалличен, с высокой степенью упорядоченности	Темнеет при 300 – 320°	Порошок голубоватого цвета. В диметилформамиде и хлороформе нерастворим			
Продукт I	60,13	4,15	16,02	—	—	—	То же	То же	То же			
Полимер тетракетона и бериллия	69,63	4,85	2,64	69,60	4,64	2,61	Аморфный	К $\sim 296^{\circ}$ спекается, не темнеет	Порошок желтого цвета. В диметилформамиде и хлороформе растворим			

Наибольшее же возрастание приведенной вязкости растворов полимера наблюдается при проведении второй стадии реакции в вакууме. Так, при проведении реакции вначале в токе азота в течение 5 час. при 200°, а затем в течение 5 час. в вакууме при 260° был получен координационный полимер, приведенная вязкость которого в хлороформе составляла 0,44. Координационный полимер, синтезированный в подобных условиях в большем количестве (загрузка тетракетона составляла 6 г), но при большей продолжительности нагревания в вакууме (14 час. при 260°) из-за увеличения загрузки, имел приведенную вязкость в хлороформе 0,48. При фракционировании этого полимера из хлороформенного раствора *n*-гексаном было выделено три фракции: первая — в количестве 27,3%; вторая — в количестве 28,2% и третья — в количестве 44,5%. Приведенные вязкости этих фракций в хлороформе составляли 1,2, 0,5 и 0,32 соответственно. Молекулярный вес первой фракции, определенный методом осмометрии, оказался равным 126 000. Эти данные наглядно доказывают возможность синтеза координационных полимеров высокого молекулярного веса.

Возрастание молекулярного веса координационного полимера с увеличением температуры реакции и при проведении реакции в вакууме несомненно может быть объяснено равновесным характером процесса поликоординации. Как повышение температуры реакции, так и применение вакуума облегчают удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта, в данном случае ацетилацетона, могущего вызвать химическую деструкцию полимера, и тем самым смещают равновесие в сторону образования полимерной молекулы.

Ранее на многочисленных примерах поликонденсации [5, 6] было показано, что на молекулярный вес полимера большое влияние оказывает соотношение исходных веществ. Представляло интерес выяснить это и в случае поликоординации. Как видно из табл. 2, где приведены результаты этих опытов, координационный полимер наибольшей приведенной вязкости получается при эквимолекулярном соотношении исходных веществ.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Ацетилацетонат бериллия был получен из ацетилацетона и сернокислого бериллия и после перекристаллизации из метанола имел т. пл. 108°, что соответствует литературным данным [7].

4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир был синтезирован из фенилового эфира и уксусного ангидрида в присутствии BF_3 по методу, предложенному одним из нас с сотрудниками [2], и после многократных перекристаллизаций из метанола и ацетона имел т. пл. 152—153°, соответствующую литературным данным [8].

Синтез координационных полимеров. В конденсационные пробирки загружали 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир (обычно брали 0,5 г) и ацетилацетонат бериллия (или уксуснокислый цинк). Реакцию проводили в токе азота при том или ином температурном режиме (см. табл. 1), применяя в некоторых опытах на второй стадии проведения процесса прогревание реакционной смеси в вакууме (1—2 мм). По окончании реакции для удаления не вступивших в реакцию исходных веществ полимеры тщательно промывали последовательно горячим спиртом и эфиром и сушили. В опытах, где в качестве исходного металлического производного был использован уксуснокислый цинк, применяли дополнительную промывку полимера горячей водой. Оказалось, что в случае проведения поликоординации на второй стадии в вакууме промывка полимера после реакции может быть исключена.

Взаимодействие координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия с ацетилацетоном. В конденсационную пробирку помещали 1 г координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия (приведенная вязкость полимера в хлороформе составляла 0,50), 2,9 г ацетилацетона (из расчета 10 молей ацетилацетона на одну повторяющуюся единицу полимера) и нагревали в токе азота 5 час. при 100°. По окончании нагревания реакционную смесь при кипении обработали этанолом и профильтровали. Из охлажденного фильтрата был выделен 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловый эфир в количестве 0,84 г (~87% выход) с т. пл. 146°. После перекристаллизации из спирта его температура плавления повысилась до 150°. Смешанная проба этого продукта с 4,4'-бис-(ацетоацетил)фениловым эфиром не показала депрессии температуры плавления.

Взаимодействие координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия с ацетилацетонатом меди. В конденсационную пробирку помещали 0,5 г координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с бериллием, 0,3 г ацетилацетоната меди и 40 мл диметилформамида. Соотношение координационного полимера и металлического производного было взято из расчета 1 : 1, считая на повторяющуюся единицу полимера. Реакцию проводили в токе азота, вначале 1 час при постепенном повышении температуры от 60 до 140°, а затем 6 час. при 140°. При 60° реакционная смесь представляла собой гомогенный раствор, при 100—140° наблюдалось выделение осадка. По окончании нагревания охлажденная реакционная смесь была профильтрована. Вес отделенного осадка после тщательной последовательной обработки хлороформом и ацетоном (с целью удаления из него координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с бериллием и ацетилацетонатов металлов) практически не изменился и составлял 0,3 г. В табл. 3 приведены свойства этого продукта (продукт I) и координационных полимеров 4,4'-(бис-ацетоацетил)фенилового эфира с медью и бериллием. Из приведенных данных можно сделать заключение, что продукт I представляет собой координационный полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и меди.

В фильтрат после отделения продукта I был добавлен гексан с целью выделения однородного координационного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира и бериллия или его смеси со смешанным полимером тетракетона, бериллия и меди. Однако выделения осадка не наблюдалось. Тогда этот раствор был осторожно упарен досуха. Вес остатка составил 0,5 г. По-видимому, он представлял собой смесь однородного координационного полимера бериллия, смешанного координационного полимера бериллия и меди, ацетилацетонатов меди и бериллия. Подробнее этот продукт исследован не был.

Выводы

- На примере взаимодействия 4,4'-бис-(ацетоацетил)фенилового эфира с ацетилацетонатом бериллия и уксуснокислым цинком исследованы закономерности реакции поликоординации.
- Показано, что поликоординация подобно поликонденсации является обратимым процессом.
- Для получения координационных полимеров высокого молекулярного веса необходимо проводить поликоординацию при эквимолекулярном соотношении исходных веществ в условиях, обеспечивающих достаточно полное удаление из реакционной смеси низкомолекулярного продукта реакции.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, Е. С. Кроингауз, А. М. Сладков, В. И. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
- В. В. Коршак, Е. С. Кроингауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
- А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 29, 277, 1960.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 537.
- В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 885.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 93.
- А. Combès, С. г., 119, 1222, 1895.
- J. P. Wilkins, K. L. Wittbecker, пат. США 2659711.

STUDIES IN COORDINATION POLYMERS
XI. THE COURSE OF THE POLYCOORDINATION REACTION
IN THE MELT

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova

S u m m a r y

The polycoordination reaction has been investigated on the example of the reaction between *4,4'-bis-(acetoacetyl)phenyl ether* with beryllium acetoacetate or zinc acetate. It has been found that, like polycondensation, polycoordination is a reversible process. The coordination polymer of *4,4'-bis-(acetoacetyl)phenyl ether* and beryllium breaks down on heating in excess acetylacetone to form the initial ligand. The polymer takes part in double decomposition reactions not only with low molecular reaction products but also with low molecular substances approaching the polymer in chemical nature. A coordination polymer of tetraketone and copper has been isolated in the reaction between the *2,4'-bis-(acetoacetyl)phenyl ether* — beryllium coordination polymer with copper acetyl acetate. In order to obtain coordination polymers of high molecular weight the polycoordination reaction should be carried out under conditions ensuring the quickest possible removal of the low molecular product from the reaction mixture.