

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЩЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

XIII. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ПОЛИКООРДИНАЦИИ В РАСТВОРЕ

В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнеев

В ранее опубликованных работах [1—6] были описаны координационные полимеры, содержащие ионы двухвалентных металлов: Cu, Be, Ni, Co, Zn, Mn, Cd. Для получения этих соединений в качестве лигандов были использованы бис-(β-дикетоны) различного строения, хинизарин, бис-(8-оксихинолил)метан и другие. Синтез координационных полимеров осуществляли или взаимодействием растворов уксуснокислых солей соответствующих металлов с растворами лиганда, или нагреванием эквимолекулярной смеси ацетилацетоната металла с лигандом в вакууме. Полученные полимеры представляли собой окрашенные порошки; большинство из них не растворялось в обычных органических растворителях и разлагалось, не плавясь, причем, как было показано, термическая устойчивость исследованных полимеров зависит от входящего в их состав металла и уменьшается в следующем порядке: Cu>Be>Ni>Co>Zn>Mn>>Cd. Молекулярный вес, определенный для растворимых полимеров методом дифференциальной эбулиоскопии (в хлороформе), колебался в пределах 1000—3000.

Так как молекулярный вес полимеров является важнейшим фактором, обуславливающим их свойства, нам казалось целесообразным в первую очередь заняться выяснением возможности получения координационных полимеров более высокого молекулярного веса. Данная работа была посвящена изучению закономерностей реакции поликоординации и выяснению влияния условий проведения реакций на молекулярный вес полученных полимеров.

Коршак, Виноградова и Артемова [7] недавно опубликовали результаты исследования реакции поликоординации в расплаве. При этом ими было показано, что процесс поликоординации аналогичен реакции равновесной целиконденсации и подчиняется тем же закономерностям. Вместе с тем, поскольку в поликоординации принимают участие не только обычные ковалентные, но и координационные связи, можно было ожидать, что их присутствие обусловлит некоторые специфические особенности этой реакции, которые легче наблюдать при проведении поликоординации в растворе. Поэтому было проведено изучение реакции образования координационных полимеров в растворе при взаимодействии 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилооксида с ионами двухвалентного цинка.

При выборе объекта исследования было необходимо подобрать такой лиганд, который давал бы растворимые полимеры. Наилучшей растворимостью обладали полимеры себацилдиацетофенона. Однако, как было показано ранее [3], себацилдиацетонон склонен к образованию кольце-

вых структур с замыканием всех 4 кетонных групп на один атом металла, и поэтому для данного исследования он оказался непригодным. В качестве лиганда был выбран 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид, полимер которого с цинком растворим в диметилформамиде.

Изучение проводили путем определения свободных концевых енольных групп в полимере титрованием их метилатом натрия с применением в качестве индикатора тимолового синего [8]. Таким образом, определяли количество прореагированного тетракетона и молекулярный вес образовавшегося полимера.

При определении молекулярных весов производных 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида мы исходили из того, что возможен только один вариант концевых групп полимера:



Это предположение подтверждается тем, что растворы всех исследуемых полимеров давали интенсивную окраску с метанольным раствором FeCl_3 , характерную для енолов. Кроме того, молекулярный вес координационного полимера, определенный титрованием концевых енольных групп, соответствовал молекулярному весу, определенному изопиесическим методом в диметилформамиде [9].

Синтез полимеров осуществляли в растворе следующими путями: 1) взаимодействием спиртовых растворов ацетата цинка и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида; 2) взаимодействием водного раствора ацетата цинка с раствором 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида в бензоле на границе раздела фаз; 3) конденсацией на разделе фаз водного раствора аммиаката уксуснокислого цинка с раствором 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида в *n*-ксилоле; 4) взаимодействием 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетатом цинка в растворе в диметилформамиде.

Было изучено влияние на выход и молекулярный вес полимера следующих факторов: 1) продолжительности реакции, 2) температуры и 3) соотношения реагирующих компонентов.

Таблица 1
Синтез координационных полимеров в метаноле

Молярное соотношение бис-(β -дикетон):ацетат цинка	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Время, мин.	Молекулярный вес полимера	Количество вступившего в реакцию бис-(β -дикетона), %
1 : 2	20	1	752	59,8
		5	758	94,8
		15	753	96,1
		60	755	99,3
1 : 1	20	1	773	43,2
		5	755	80,2
		15	747	83,3
		60	782	86,0
1 : 1	50	1	747	67,5
		5	747	86,4
		15	743	86,8
		60	755	90,8

Получение полимеров взаимодействием ацетилацетоната цинка с 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксидом не исследовали, так как образующийся в этом случае полимер не имел свободных концевых енольных групп (подтверждается отсутствием пробы на енол с FeCl_3) и его молекулярный вес не мог быть определен путем титрования. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Синтез координационных полимеров на границе раздела фаз *n*-ксилол — вода

Молярное соотношение бис-(β -дикетона) : ацетат цинка	Температура реакции, °C	Время, мин.	Молекулярный вес полимера	Количество вступившего в реакцию бис-(β -дикетона), %
1 : 2	20	1	1055	100
		5	1042	100
		15	1097	99,8
		30	1100	100
1 : 2	50	1	1085	100
		5	1065	100
		15	1030	100
		30	1130	100
1 : 1	20	1	1080	86,3
		5	1023	84,6
		15	1102	81,7
		30	1000	87,0

Обсуждение результатов

Взаимодействие спиртовых растворов 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и уксуснокислого цинка. При взаимодействии 1 моля спиртового раствора уксуснокислого цинка с 1 молем спиртового раствора 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида при 20° образование полимера происходит в течение первых минут. За это время успевает прореагировать большая часть исходного бис-(β -дикетона) (~80%). Далее процесс поликонденсации протекает очень медленно, и через час после начала реакции прореагировало всего около 85% исходного бис-(β -дикетона).

Молекулярный вес полученного соединения оказался равным 750, что соответствует димеру (Тк—Ме—Тк). Увеличение продолжительности реакции не способствует повышению молекулярного веса, который достигает максимальной величины в первые минуты и далее остается постоянным.

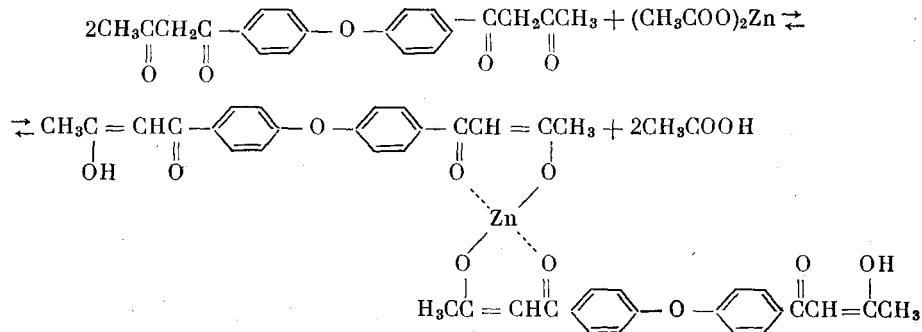
Повышение температуры реакции до 50° и изменение соотношения взятых в реакцию бис-(β -дикетона) и уксуснокислого цинка (1 : 2, соответственно) также не привели к увеличению молекулярного веса полимера. Избыток уксуснокислой соли способствовал лишь полному использованию лиганда и через час в реакцию вступил весь бис-(β -дикетон).

Получение низкомолекулярных продуктов при взаимодействии спиртовых растворов уксуснокислого цинка и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида обусловлено, вероятно, тем, что образующийся димер нерастворим в метаноле, в результате чего он выпадает в осадок, нарушая гомогенность реакционной среды, что приводит к прекращению роста полимерной цепи.

Получение полимеров конденсацией на границе раздела фаз. Как указано в статье Кноблоха и Раушера [11], при проведении межфазной поликонденсации наблюдается не только быстрый рост полимерной цепи, но и рост цепи за пределами растворимости полимера, что, по-видимому, можно объяснить получением в этих условиях более высокомолекулярных полимеров по сравнению с равновесной поликонденсацией.

Было проведено взаимодействие бензольного раствора 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с водным раствором ацетата цинка на границе раздела фаз. Однако независимо от условий проведения реакции (соотношение исходных компонентов 1 : 1 и 1 : 2 соответственно; температура реак-

ции 20 и 50°) образования полимера практически не наблюдалось. Это, по-видимому, можно объяснить деструктирующим действием уксусной кислоты, которая образуется при реакции бис-(β-дикетона) с ацетатом цинка. Так, если считать, что в процессе поликоординации образуется димер, то на 1 моль вступившего в реакцию бис-(β-дикетона) выделяется 1 моль уксусной кислоты, которая разрушает полученный комплекс



Для проверки высказанного предположения были поставлены опыты, подтвердившие мнение о деструктирующем действии уксусной кислоты в данных условиях. В случае добавления к водно-бензольной суспензии димера рассчитанного (по приведенному выше уравнению) количества уксусной кислоты после двухчасового перемешивания 90% взятого димера растворялось и был выделен 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид.

Во втором случае рассчитанное количество уксусной кислоты прибавляли к метанольной суспензии димера (в таком количестве метанола, в каком это имеет место при взаимодействии спиртовых растворов компонентов). После нескольких часов перемешивания суспензии при нагревании до кипения деструкции повергалось лишь 0,4% взятого димера.

Более сильное действие уксусной кислоты на полимер в водно-бензольной среде по сравнению с метанольной вызывается, очевидно, большей степенью диссоциации уксусной кислоты в воде, чем в метаноле (диэлектрическая постоянная воды при 20° 80,0, диэлектрическая постоянная метанола при 20° 33,1) [10].

Нами была осуществлена конденсация на границе раздела фаз раствора 4,4'-бис-(ацитоацетил)дифенилоксида в *n*-ксилоле (так как ксилольная суспензия полимера фильтруется лучше бензольной) с водным раствором аммиаката уксуснокислого цинка. Водный аммиак добавляли в количестве, необходимом для образования аммиаката уксуснокислого цинка, но выделение комплекса не проводили. Таким образом, уксусная кислота, выделяющаяся при разложении аммиачного комплекса, связывалась присутствующим в реакционной смеси аммиаком.

В этом случае, при соотношении 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид:аммиакат уксуснокислого цинка, равном 1 : 2, и температурах реакции 20 и 50°, в течение нескольких минут практически весь 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид вступал в реакцию поликонденсации; при соотношении исходных веществ 1 : 1 и 20° в реакцию образования координационного полимера за это же время вступало ~85% взятого бис-(β-дике-тона), причем выход полимера не изменялся с увеличением продолжительности реакции.

Независимо от условий проведения реакции (соотношение исходных компонентов, температура и продолжительность реакции) образующийся координационный полимер имел молекулярный вес 1000—1100, что соответствовало тримеру ($Tk-Me-Tk-Me-Tk$, мол. вес которого 1150). Низкий молекулярный вес образующегося в этом случае полимерного соединения обусловлен, по-видимому, установлением равновесия между исходным аммиачным комплексом цинка и образующимся полимерным комплексом.

сом цинка с бис-(β -дикетоном), константы неустойчивости которых примерно одинаковы: K аммиаката цинка 9,456 [12], K полимера, содержащего цинк, 9,020 [1].

В связи с тем что описанными выше способами получить высокомолекулярные продукты не удалось, были поставлены опыты по синтезу координационных полимеров в растворе в диметилформамиде, в котором обеспечивалась гомогенность реакционной среды на протяжении всего опыта.

При взаимодействии эквимолекулярных количеств 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с аммиакатом уксуснокислого цинка в диметилформамиде (в атмосфере азота) при 140—150° уже через 0,5 часа был получен полимер с выходом 85—90%, молекулярный вес которого был равен 1000—1100 (определенный титрованием концевых групп). Увеличение продолжительности реакции не привело к повышению молекулярного веса или выхода полимера, что, по-видимому, связано с установлением поликоординационного равновесия.

Однако выделенный из диметилформамида после 7 час. реакции белый продукт оказался полностью нерастворимым в диметилформамиде. Он был разделен на фракции: 1 фракция, растворимая в хлороформе, представляла собой димер (мол. вес 750); 2 фракция, растворимая в диметилформамиде,— смесь тримера и тетрамера (мол. вес 1250); 3 фракция, нерастворимая, по-видимому, являлась более высокомолекулярным продуктом.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что реакция поликоординации в растворе также подчиняется закономерностям обычных процессов поликонденсации. Как было показано, решающее значение на процесс поликоординации оказывает кислотность реакционной среды. Можно предполагать, что рост полимерной цепи является ступенчатым процессом.

Большая скорость процесса поликоординации и образование нерастворимых аддуктов на первой стадии реакции приводят к прекращению роста цепи и обусловливает образование низкомолекулярного продукта.

Экспериментальная часть

Синтез координационных полимеров. а) К спиртовому раствору бис-(β -дикетона) (0,2 г) прибавляли рассчитанное количество уксуснокислого цинка (0,1 или 0,2 г). Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре (20 или 50°). Через определенный промежуток времени (1; 5; 15 и 60 мин.) перемешивание прекращали, осадок быстро отфильтровывали, промывали на фильтре ацетоном и водой и сушили до постоянного веса. Затем растворяли в мерной колбе в диметилформамиде и титровали раствором метилата натрия в присутствии тимолового синего.

б) Водный раствор (50 мл) ацетата цинка (0,1 или 0,2 г) и бензольный раствор (70 мл) 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида (0,2 г) перемешивали при заданной температуре (20 или 50°) определенное время (1,5 или 30 мин.). Далее обработку вели аналогично описанному выше.

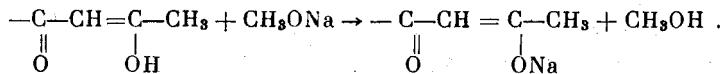
в) К водному раствору (30 мл) уксуснокислого цинка (0,1 или 0,2 г) прибавляли четырехкратный избыток 20%-ного аммиака по сравнению с стехиометрическим количеством аммиака, необходимого для образования аммиаката цинка по реакции:



Полученный раствор аммиаката уксуснокислого цинка и *n*-кирольный раствор (70 мл) 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида (0,2 г) перемешивали при заданной температуре (20 или 50°) определенное время (1, 5 или 30 мин.). Осадок обрабатывали аналогично описанному выше.

г) Раствор 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида (0,5 г) и аммиаката уксуснокислого цинка (0,5 г) в диметилформамиде (125 мл) нагревали в течение 7 час. при температуре кипения диметилформамида в токе азота. Реакционную массу выливали в ацетон (200 мл) и выделившийся осадок обрабатывали, как описано выше.

Определение молекулярного веса полимеров титрованием концевых енольных групп [8]



К 10 мл раствора полимера в диметилформамиде (известной концентрации) прибавляли 5 капель спиртового раствора тимолового синего (с pH перехода 8—9,6). Полученный желтый раствор титровали раствором метилата натрия в метаноле до изменения окраски раствора на синюю. В тех же условиях оттитровывали метилатом натрия 10 мл диметилформамида. Разность, полученная при вычитании второй величины из первой, дает количество метилата натрия, пошедшего на титрование концевых енольных групп координационного полимера.

Выходы

1. Проведено изучение закономерностей реакции поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида ионами цинка в растворе в условиях равновесной поликонденсации и на разделе двух фаз.

2. Высказано мнение о том, что поликоординация является ступенчатым процессом, протекающим через стадию образования димера, тримера и т. д., причем показано, что на процесс поликоординации большое влияние оказывает кислотность реакционной среды.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 3, 1456, 1961.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. И. Грибкова, В. А. Васнеv, Высокомолек. соед., 3, 1203, 1961.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 2, 492, 1960.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинецер, Высокомолек. соед., 2, 498, 1960.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 3, 1116, 1961.
8. Шанти Р. Палит, Мехрнатх Дас, Г. Р. Сомайджулу, Неводное титрование, М., ГНТИ, 1958, стр. 124, 161.
9. С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Ж. физ. химии, 32, 1313, 1958.
10. Handbook of chemistry and phisics, Cleveland, Ohio, 1955—1956, p. 2324.
11. W. Knochob, W. H. Raushen, J. Polymer Sci., 34, 38, 261, 1959.
12. И. П. Алимарин, Н. Н. Ушакова, Справочные таблицы по аналитической химии, Изд. МГУ, 1960, стр. 34.

INVESTIGATIONS OF COORDINATION POLYMERS. XIII. CORRELATIONS IN THE POLYCOORDINATION REACTION IN SOLUTIONS

V. V. Korshak, E. S. Krongauz, P. N. Gribkova, V. A. Vasnev

Summary

The reaction of 4,4'-bis-(acetoacetyl)diphenyl oxide and Zn^{2+} under varying conditions of equilibrium and interfacial polycondensation has been investigated. Suggestions as to the reaction mechanism have been made. Under equilibrium polycondensation conditions chain termination is explained by insolubility of the dimer formed in the first step of the reaction. Chain termination at the interface is caused by establishment of equilibrium between zinc ammonium acetate and the polymer complex, the instability constants of which are of similar value. A determinative factor in the polycoordination reaction is the acidity of the medium.