

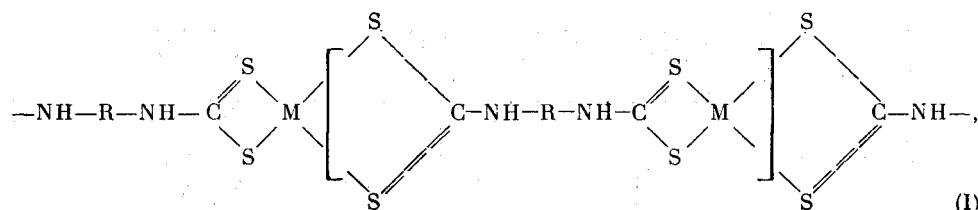
ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

V. ХЕЛАТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ БИС-ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ
С МЕТАЛЛАМИ

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

Один из путей синтеза хелатных полимеров состоит в том, что металл образует донорно-акцепторные связи с донорными атомами таких молекул, в составе которых имеется, как правило, минимум две пары донорных групп. На структуру и свойства полихелатов оказывают влияние как участвующие ионы металла, так и донорные группы.

Продолжая работы в области хелатных полимеров, мы обратились к соединениям, в которых донорами электронов являются атомы серы. В качестве объекта исследования мы выбрали полимеры (см. табл. 1) следующего общего строения



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

Применяя предложенную нами ранее номенклатуру [1], эти соединения следует называть бис-дитиа-полихелатами, хелатный узел которых можно записать как $2(\text{S},\text{S})\text{-M}$.

Мономерные соединения с таким хелатным узлом хорошо изучены. Они привлекали исследователей и с точки зрения строения и устойчивости образующегося металлоцикла [2—7], и как аналитические реактивы [4, 8—10]. Наконец, эти соединения нашли себе широкое применение в резиновой промышленности [11].

Еще в начале девятисотых годов Лей [12] и Делепин [13] приписали дитиокарбаматам алифатических аминов тяжелых металлов структуру четырехчленных внутримолекулярных соединений с хелатным узлом $2(\text{N},\text{S})\text{-M}$. Много позднее появились работы [2, 3, 6], в которых на основе рентгеноструктурных исследований было установлено, что на самом деле дитиокарбаматы имеют $2(\text{S},\text{S})\text{-M}$ хелатный узел.

бис-Дитиокарбаминовые кислоты (так же как и дитиокарбаминовые) в свободном виде не существуют, но их соли обладают значительной устойчивостью. *бис*-Дитиокарбаматы натрия были получены нами взаимодействием эквимолекулярных количеств соответствующего диамина, сероуглерода и едкого натра на холоду, или при охлаждении до 0° , в водно-диоксановом растворе.

* Хелатный полимер двухвалентного никеля с *n*-фенилен-*бис*-дитиокарбаминовой кислотой в описываемых условиях не образуется.

Таблица 1

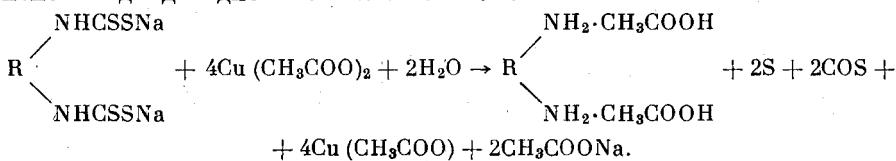
Синтезированные хелатные полимеры структур I и II

M	R	Формула	Цвет	Содержание C, %		Содержание N, %		Содержание M, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ni ²⁺	—(CH ₂) ₅ — —(CH ₂) ₆ — <i>n</i> , <i>n'</i> -(C ₆ H ₄) ₂ —	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Ni) _n (C ₈ H ₁₄ N ₂ S ₄ Ni) _n (C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₄ Ni) _n	Коричневый Зеленый Темно-коричневый	17,97; 18,21 28,87; 29,31 44,85; 44,97	17,85 8,03; 8,42 42,92	10,57; 10,58 8,61 7,43	10,42 8,61 7,43	22,04; 22,18 18,29; 18,44 15,17; 15,32	24,80 18,02 14,93
Zn ²⁺	—(CH ₂) ₂ — —(CH ₂) ₆ — <i>n</i> -C ₆ H ₄ — <i>n</i> , <i>n'</i> -(C ₆ H ₄) ₂ —	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₂ Zn) _n (C ₈ H ₁₄ N ₂ S ₂ Zn) _n (C ₈ H ₆ N ₂ S ₂ Zn) _n (C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₂ Zn) _n	Белый То же То же Светло-желтый	17,03; 17,38 29,73; 29,77 29,44; 29,57 40,86; 41,17	17,42 28,95 29,74 42,02	9,91; 10,02 7,90; 8,00 8,05; 8,50 6,36; 6,42	10,18 8,44 8,67 7,00	24,04; 24,16 19,80; 19,92 20,73; 20,95 16,54; 16,71	23,70 19,71 20,50 16,35
Co ²⁺	—(CH ₂) ₂ — —(CH ₂) ₆ — <i>n</i> -C ₆ H ₄ — <i>n</i> , <i>n'</i> -(C ₆ H ₄) ₂ —	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Co) _n (C ₈ H ₁₄ N ₂ S ₄ Co) _n (C ₈ H ₁₄ N ₂ S ₄ Co) _n (C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₄ Co) _n	Темно-коричневый Темно-зеленый Коричневый Гризно-зеленый	29,04; 29,35 28,66; 29,43 30,49 41,08; 41,66	29,52 30,49 30,49 42,72	8,39; 8,58 8,51; 8,74 8,83 5,82; 6,24	10,40 8,61 8,83 7,42	22,07; 22,22 18,33; 18,47 18,84; 18,91 15,38; 15,62	24,91 18,14 18,59 15,00
Cu ¹⁺	—(CH ₂) ₃ — —(CH ₂) ₆ — —(CH ₂) ₂ — <i>n</i> -C ₆ H ₄ — <i>n</i> , <i>n'</i> -(C ₆ H ₄) ₂ —	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Cu ₂) _n (C ₈ H ₁₄ N ₂ S ₄ Cu ₂) _n	Светло-коричневый Коричневый Коричневый	13,90; 14,02* 13,78; 13,97 23,85; 23,99	14,27 7,33; 7,61 24,44	7,45; 7,45 7,33; 7,61 6,24; 6,52	8,30 8,30 7,12	37,96; 38,42 38,06; 38,37 32,66; 32,87	37,66
		(C ₈ H ₆ N ₂ S ₄ Cu ₂) _n	Зелено-коричневый	23,91; 24,36 23,55; 24,29	24,93	6,07; 6,22 6,40; 6,68	7,27	33,28; 33,59 33,41; 33,74	32,97
		(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S ₄ Cu ₂) _n	Желто-коричневый	35,20; 35,75 35,68; 36,01	36,42 5,28; 5,76	5,37; 5,59 6,07	27,92; 28,29 28,03; 28,38	27,53	27,53

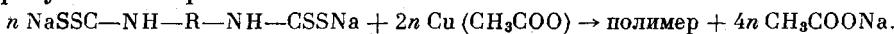
* Первые строки представляют анализ полимеров, полученных из Cu(CH₃COO)₂, а вторые — из CuCl₂.

Хелатные полимеры мы получали сливанием водных растворов ацетатов металлов и бис-дитиокарбаматов натрия в эквимолекулярном соотношении.

Применяя в качестве соли металла ацетат двухвалентной меди, мы обратили внимание на выделение серы и сероокиси углерода в процессе реакции. Такое явление можно было объяснить восстановлением двухвалентной меди до одновалентной по схеме



Образующийся в процессе реакции ацетат одновалентной меди в дальнейшем реагирует с новыми молекулами бис-дитиокарбамата натрия, образуя полимер



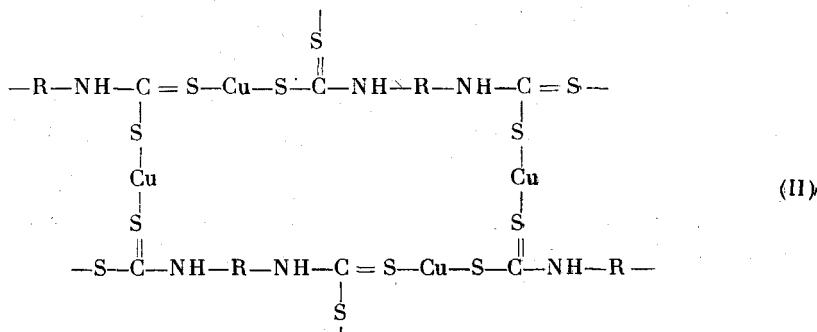
Для доказательства предложенной схемы реакции были поставлены опыты по количественному определению выделяющейся сероокиси углерода по методу Авдеевой [14]. Нами показано, что реакция идет по приведенной выше схеме, и количество выделяющейся сероокиси углерода соответствует уравнению реакции (см. табл. 2).

Таблица 2
Количественное определение сероокиси углерода при получении хелатных полимеров меди структуры II

R	бис-Дитиокарбамат, моли	Ацетат меди (II), моли	Вес BaSO_4 , г	
			найдено	вычислено
—(CH ₂) ₂ —	0,003	0,004	0,4600; 0,4618	0,4668
—(CH ₂) ₆ —	0,003	0,004	0,4596; 0,4617	0,4668
n-C ₆ H ₄ —	0,003	0,004	0,4609; 0,4623	0,4668
n, n'-(C ₆ H ₄) ₂ —	0,003	0,004	0,4593; 0,4620	0,4668

Кроме того, были получены медные хелатные полимеры, исходя из соли одновалентной меди. При нагревании водного аммиачного раствора полухлористой меди до 50—70° в течение часа с водными растворами бис-дитиокарбаматов натрия образуются соединения, идентичные по свойствам и анализу (см. табл. 1) веществам, полученным при взаимодействии ацетата двухвалентной меди с соответствующими натриевыми солями бисдитиокарбаминовых кислот.

Как известно, соли одновалентной меди способны образовать две координационные связи. В таком случае полимер меди будет обладать сетчатой структурой следующего общего строения



где R = —(CH₂)₂—, —(CH₂)₆—, n-C₆H₄— и n, n'-(C₆H₄)₂—.

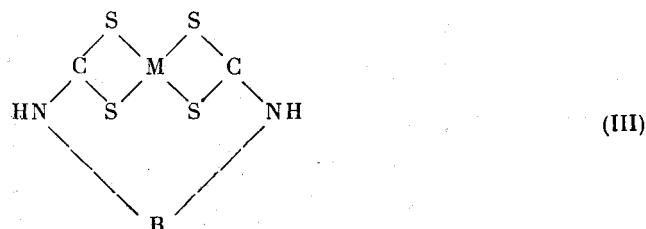
Полученные полимеры, содержащие никель, цинк, кобальт и медь, представляют собой мелкодисперсные окрашенные порошки (см. табл. 1). Они крайне труднорастворимы и неплавки. Очистку соединений проводили отмыванием их от исходных продуктов водой при центрифугировании. Синтезированные полихелаты не меняли существенно своих свойств в зависимости от изменения группы R (формулы I и II).

Таблица 3

Молекулярный вес и коэффициент полимеризации хелатных полимеров никеля и цинка структуры I

M	R	Содержание ^{35}Br , %	Относительная ошибка, %	Молекулярный вес	Коэффициент полимеризации
Ni^{2+}	$-(\text{CH}_2)_2-$	$0,28 \pm 0,01$	3,6	57100	212
	$-(\text{CH}_2)_6-$	$0,25 \pm 0,01$	4,0	64000	204
	$n, n'-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$	$0,24 \pm 0,01$	4,2	66700	170
Zn^{2+}	$-(\text{CH}_2)_2-$	$0,27 \pm 0,01$	3,7	59300	215
	$-(\text{CH}_2)_6-$	$0,30 \pm 0,01$	3,3	53500	161
	$n-\text{C}_6\text{H}_4-$	$0,25 \pm 0,01$	4,0	64000	191
	$n, n'-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$	$0,26 \pm 0,01$	3,8	61500	154

В тех случаях, когда $R = -(CH_2)_2-$ или $-(CH_2)_6-$, можно представить себе не только макромолекулярную структуру полученных соединений, но и их циклические формы. При этом могут образоваться девятив и тринадцатичленные циклы следующего строения *:



где $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$; $R = -(CH_2)_2-, -(CH_2)_6-$.

Такое изменение структуры непременно должно было бы сказаться и на свойствах выделенных соединений. Интересно было выяснить, существуют ли такие структуры в наших полимерах, и если существуют, то сколько их.

Известно, что обычные невысокомолекулярные дитиокарбаматы, как внутриструктурные соединения, довольно хорошо растворимы в таких органических растворителях как бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод. Циклические аналоги хелатных полимеров структуры III не должны существенно отличаться от обычных дитиокарбаматов. В частности, между ними не должно быть большой разницы в растворимости. Однако полученные нами соединения растворимость в перечисленных растворителях не обладают. Даже при горячей экстракции полимеров этими растворителями в течение 30 час. в экстракте удавалось обнаружить не более 0,05% вещества от взятой для экстракции навески.

Таким образом, исходя из сопоставления растворимости дитиокарбаматов и синтезированных полимеров, можно сделать вывод, что количество циклических структур типа III в полихелатах весьма незначительно.

* Крайне мало вероятно образование циклических структур у хелатных полимеров одновалентной меди, так как в этом случае пришлось бы допустить существование восьмичленного цикла с двумя атомами меди в нем.

Метод радиоактивных индикаторов, предложенный нами ранее для определения молекулярного веса хелатных полимеров [15], мы применили для структур, описываемых в настоящей статье. Нам удалось не только охарактеризовать среднечисловую степень полимеризации, но и подтвердить наш вывод о незначительном количестве циклических структур типа III в исследованных соединениях. Действительно, применяя избыток соли металла, мы можем получить анионные группы на концах макромолекулярной цепи. Если бы на самом деле мы получали не полимер, а циклические соединения, то никаких анионных групп нам обнаружить бы не удалось; в то же время примесь циклических форм должна была бы значительно увеличить вычисленный молекулярный вес. Очевидно, что небольшая разница между величинами молекулярных весов полимеров, способных к образованию циклических структур [I, R = $-(\text{CH}_2)_2-$ и $-(\text{CH}_2)_6-$] и полихелатов, у которых такое замыкание в цикл практически невозможно [I, R = $n\text{-C}_6\text{H}_4-$ и $n, n'-(\text{C}_6\text{H}_4)_2$], указывала бы на подобие молекулярного строения, на незначительное содержание циклических форм.

Мы определили молекулярный вес и степень полимеризации хелатных полимеров никеля и цинка, применяя в качестве радиоактивного индикатора * анионы $^{82}\text{Br}^{1-}$.

Как видно из табл. 3, молекулярные веса полихелатов лежат в пределах 53 000—67 000, а коэффициент полимеризации меняется от 160 до 215. Учитывая сказанное выше, приходим к выводу, что полимеры структуры I, R = $-(\text{CH}_2)_2-$ и I, R = $-(\text{CH}_2)_6-$ обладают весьма незначительным содержанием циклических структур.

Величины молекулярных весов хорошо согласуются с результатами, полученными для полимеров, содержащих медь, с другими хелатными узлами: 2 (N, O)-M, 2 (O, O)-M и 2 (N, S)-M [15]. Мы предполагаем, что соединения кобальта структуры I обладают молекулярным весом, близким к найденному для полимеров никеля и цинка.

При определении молекулярного веса мы проверили, не происходит ли в этих условиях связывания анионов брома на поверхности полученных полимеров. Такой побочный процесс привел бы к занижению истинных значений молекулярного веса полихелатов. С этой целью мы полностью воспроизвели методику определения молекулярного веса на мономерных соединениях аналогичной структуры — диэтилдитиокабаматах никеля и цинка, в которых теоретически не должны содержаться анионы брома. Мы установили, что выделенные комплексные соединения не содержат радиоактивный бром, т. е. связывание отсутствовало.

Экспериментальная часть

бис-Дитиокарбаматы и натрия. 0,05 моля диамина растворяли в диоксане и при охлаждении порциями добавляли через холодильник 6 мл (0,1 моля) сероуглерода в 10 мл диоксана. По охлаждении полученной смеси при энергичном встряхивании добавляли 12 мл 40%-ного раствора едкого натра. Выделившиеся кристаллы отсасывали и промывали диоксаном и эфиром. После трехкратного переосаждения соли эфиром из спирта получали чистую динатриевую соль с выходами 60—95% от теоретического.

Хелатные полимеры никеля, цинка и кобальта. К раствору 0,01 моля динатриевой соли соответствующей бис-дитиокарбаминовой кислоты в воде добавляли водный раствор 0,01 моля ацетата металла. Выделившийся осадок центрифугировали, промывали водой до нейтральной реакции, а затем сушили в вакууме при 60—80°.

Хелатные полимеры меди. а) Из ацетата двухвалентной меди добавляли к раствору 0,003 моля динатриевой соли соответствующей бис-дитиокарбамино-

* При определении молекулярного веса полихелатов методом радиоактивных индикаторов мы провели синтез медного полимера, исходя из Cu^{82}Br . В полученных соединениях анионов $^{82}\text{Br}^{1-}$ обнаружить не удалось, что дополнительное подтверждает вывод о полном восстановлении двухвалентной меди до одновалентной и образовании полимера сетчатой структуры.

вой кислоты. Выделившийся осадок центрифугировали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Затем отмывали сероуглеродом от серы и снова сушили в вакууме.

Для проведения количественного анализа на сероокись углерода по методике Авдеевой [14] реакцию вели в несколько видоизмененных условиях. В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещали то же количество динатриевой соли, а из капельной воронки добавляли водный раствор 0,8 г (0,004 моля) ацетата двухвалентной меди. Газ, проходящий через обратный холодильник, барботировал через две промывные склянки, заполненные 1%-ным раствором амиака, содержащим 7,5% CaCl_2 . По окончании прилиивания раствора смесь нагревали до 50—70° в течение часа для завершения выделения сероокиси углерода. Абсорбционный раствор из промывных склянок сливали в стакан, насыщали углекислотой и отделяли осадок карбоната кальция, а фильтрат кипятили 2 часа с 200 мл 5%-ного раствора перекиси водорода. Затем раствор подкисляли соляной кислотой и количество H_2SO_4 определяли весовым путем в виде BaSO_4 . Результаты анализа приведены в табл. 2.

б) Из полуухлористой меди. Водно-аммиачный раствор 0,4 г (0,002 моля) полуухлористой меди добавляли к раствору 0,002 моля динатриевой соли соответствующей бис-дитиокарбаминовой кислоты. Выделившийся осадок центрифугировали, промывали водой до нейтральной реакции, а затем сушили в вакууме при 60—80°.

Определение молекулярного веса полихелатов. 5 мл 0,01 M раствора бромида никеля (или цинка), меченного радиоактивным изотопом ^{82}Br , добавляли к 5 мл 0,01 M раствора соответствующего дитиокарбамата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на фильтре. Счет активности ^{82}Br производили спиритуляционным счетчиком с монохристаллом NaJ/T , размером 40×60 мм, на оправку которого помещали алюминиевый стакан, содержащий фильтры с высушеными осадками полимеров. Полученные активности были исправлены на распад изотопа ^{82}Br .

Определение исходной активности бромидов металлов. К измеренному объему водных растворов бромидов никеля и цинка, содержащих радиоактивный изотоп ^{82}Br , добавляли избыток раствора азотокислого серебра. Выпавший осадок бромистого серебра отфильтровывали, промывали водой и измеряли его активность по методике, описанной выше.

Выводы

1. Получены хелатные полимеры этилен-, гексаметилен-, *n*-фенилен- и *n,n'*-дифенилен-бис-дитиокарбаминовых кислот с металлами: двухвалентными никелем, цинком и кобальтом и одновалентной медью.

2. Показано, что при реакции двухвалентных солей меди с динатриевыми солями бис-дитиокарбаминовых кислот происходит восстановление меди до одновалентной с одновременным выделением серы и сероокиси углерода и образованием полимера сетчатой структуры, содержащего медь.

3. Найдено, что количество циклических структур в полихелатах никеля, цинка и кобальта с этилен- и гексаметилен-бис-дитиокарбаминовыми кислотами незначительно.

4. Определен молекулярный вес полимеров никеля и цинка методом радиоактивных индикаторов. Найденные значения хорошо согласуются с результатами, ранее полученными авторами для сходных макромолекулярных структур.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., 4, 91, 1961.
2. J. G. Рeугопеl, Ztschr. Krist., 103, 139, 1940.
3. J. G. Рeугопеl, Gazz., 73, 89, 1943.
4. А. Г. Ковалева, Кандидатская диссертация, Саратовский государственный университет, 1952.
5. M. D'Elprie, Bull. Soc. chim., 1958, 5.
6. Е. А. Шугам, Кристаллография, 3, 749, 1958.
7. А. П. Терентьев, В. В. Родз, М. А. Володина, Научн. докл. высш. школы. Хим. и химич. технол., 1959, 130.
8. Ю. А. Черников, Б. М. Добкина. Заводск. лабор., 10, 1143, 1949.

9. K. Gleu, R. Schwab, Z. anorg. Chem., 62, 320, 1950.
10. A. Mabdi, C. Wilson, Mikrochemie, 36—37, 218, 1951.
11. М. С. Фельдштейн, Н. Н. Орловский, Хим. наука и пром-сть, 4, 26, 1959.
12. H. Ley, Z. Elektrochem., 10, 954, 1904.
13. M. Delepine, Bull. Soc. chim., 3—4, 611, 1908.
14. А. В. Авдеева, Заводск. лабор., 7, 297, 1938.
15. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, Э. С. Филатов, Докл. АН СССР, 138, 1361, 1961.

**STUDIES OF CHELATE POLYMERS. V. CHELATE POLYMERS
OF BIS-DITHIOCARBAMIC ACIDS AND METALS**

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

S u m m a r y

Divalent nickel, zinc and cobalt and monovalent copper chelate polymers of ethylene, hexamethylene, *p*-phenylene- and *p*, *p'*-diphenylene-*bis*-dithiocarbamic acids have been synthesized. It has been shown that in the reaction of divalent copper salts with disodium *bis*-dithiocarbamates the copper is reduced to the monovalent state with the concurrent elimination of sulfur and carbonyl sulfide and formation of a copper-containing polymer with network structure. The conclusion has been drawn that polychelates of nickel, zinc and cobalt with ethylene- and hexamethylene-*bis*-dithiocarbamic acids contain a very small amount of cyclic structures. The molecular weights of the nickel and zinc polymers have been determined by the radioactive indicator method.