

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

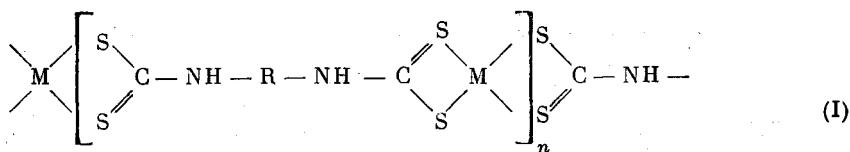
№ 7

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

VI. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ *бис*-ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ С МЕТАЛЛАМИ

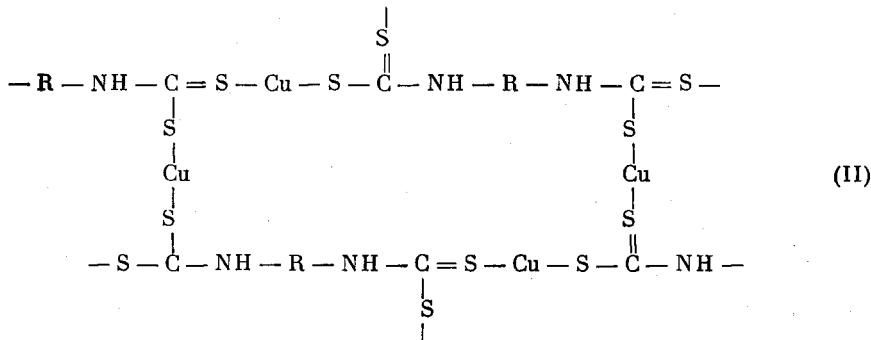
A. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе

В предыдущем сообщении [1] мы привели наши данные о синтезе, некоторых вопросах строения и об определении молекулярного веса *бис*-дитиаполихелатов строения I и II.



где

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



где R имеет те же значения.

Эти соединения представляли собой мелкодисперсные окрашенные порошки. Они аморфны, о чем свидетельствуют снятые дебаеграммы.

Термическая устойчивость. Как мы сообщали ранее [1], полихелаты структур I и II труднорастворимы и неплавки. При нагревании в капилляре разложение полимеров наступало при $300-350^\circ$. Мы определили характер термического разложения синтезированных соединений, нагревая их на воздухе в платиновом тигле. Регистрирующие весы непрерывного взвешивания одновременно отмечали потери вещества в весе на фотобумаге. На характер термодеструкции оказывали влияние как строение макромолекулярной цепи, так и участие того или иного иона металла. Как видно из рис. 1, *a-g* и таблицы, начало разложения веществ отмечается при $200-220^\circ$. Фоторегистрация термодеструкции заканчивалась при 400° , однако

при этой температуре еще не наступало полного разложения полихелатов. Наиболее устойчивыми оказались полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи замещенные бензольные ядра. Заметная деструкция таких соединений [I, R = $n\text{-C}_6\text{H}_4$ — и I, R = $n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —] наступает только при

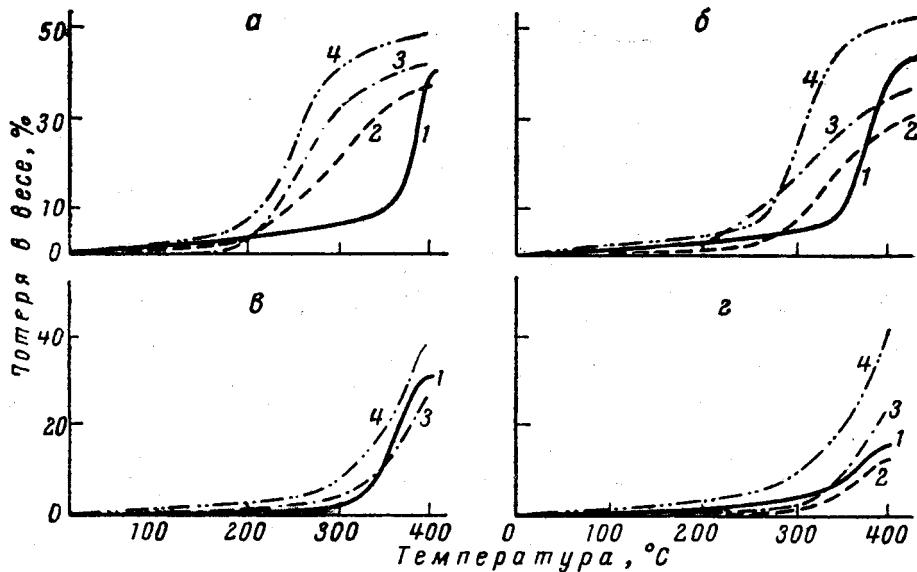


Рис. 1. Термодеструкция полимеров структур: а — I и II, R = $-(\text{CH}_2)_2$ —; б — I и II, R = $-(\text{CH}_2)_6$ —; в — I и II, R = $n\text{-C}_6\text{H}_4$ —; г — I и II, R = $n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —.
1 — M = Cu^{1+} ; 2 — M = Ni^{2+} ; 3 — M = Zn^{2+} ; 4 — M = Co^{2+}

Некоторые физико-химические свойства хелатных полимеров структур I и II *

M	R	Потеря в весе при 300°, %	λ_{\max} по- глощения	Магнит- ный мо- мент μ_B	Молярная магнитная вос- приимчивость ($\chi_M \cdot 10^6$)	
					найдено	вычислено
Ni ²⁺	$-(\text{CH}_2)_2$ —	21,8	442	1,11	II	
	$-(\text{CH}_2)_6$ —	6,0	416; 631	1,15	II	
	$n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —	2,4	414	2,62	II	
Zn ²⁺	$-(\text{CH}_2)_2$ —	32,0	—	Д	-114,9	-115,78
	$-(\text{CH}_2)_6$ —	15,7	—	Д	-170,0	-163,24
	$n\text{-C}_6\text{H}_4$ —	4,7	—	Д	-139,9	-141,18
	$n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —	3,3	—	Д	-182,1	-190,32
Co ²⁺	$-(\text{CH}_2)_2$ —	41,3	452; 628	2,58	II	
	$-(\text{CH}_2)_6$ —	18,9	639	4,71	II	
	$n\text{-C}_6\text{H}_4$ —	7,6	483	4,72	II	
	$n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —	10,2	492	4,48	II	
Cu ¹⁺	$-(\text{CH}_2)_2$ —	7,5	414	Д	-118,7	-129,78
	$-(\text{CH}_2)_6$ —	5,1	—	Д	-169,2	-177,24
	$n\text{-C}_6\text{H}_4$ —	2,2	418	Д	-167,3	-155,18
	$n, n'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ —	4,9	428	Д	-193,6	-204,32

* Д — полимер диамагнитен; II — полимер парамагнитен.

330—350°, когда потери в весе достигают 10—20%. Полихелаты, содержащие алкильные группы [I, R = $-(\text{CH}_2)_2$ — и I, R = $-(\text{CH}_2)_6$ —], начинают существенно терять в весе примерно на 50° ниже, т. е. при 250—300°. При этих температурах потери в весе также достигают 10—20%.

Наличие в макромолекулярной цепи того или иного иона металла заметно влияет на термическую устойчивость полихелатов. Наибольшей термостойкостью обладали полимеры, содержащие никель. Несколько ниже она у соответствующих соединений цинка. Наименее устойчивыми оказались хелатные полимеры, содержащие ионы кобальта. Полихелаты меди отличаются по термическим свойствам. Полимеры, содержащие одновалентную медь, устойчивы вплоть до 350° , причем строение органической части макромолекулярной цепи оказывает небольшое влияние на термостойкость полученных соединений. Такое поведение полихелатов меди обусловлено сетчатой структурой этих соединений [1]. В то же время потери полимеров в весе при 300° составляют в случае алкильных групп в цепи [II, $R = -(CH_2)_2-$ и II, $R = -(CH_2)_6-$] 7,5 и 5 %. При той же температуре соединения с бензольными ядрами в цепи [II, $R = n-C_6H_4-$ и II, $R = n,n'-(C_6H_4)_2-$] теряют соответственно лишь 3 и 4,5 %. Если сравнить устойчивость медных хелатных полимеров структуры II с термостабильностью других полихелатов структуры I, то медные соединения займут второе место. При этом ряд устойчивости будет иметь вид: $Ni^{2+} > Cu^{1+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$.

Необходимо заметить, что полное разложение полимеров структур I и II до окислов металлов наступает только при $800-1000^\circ$.

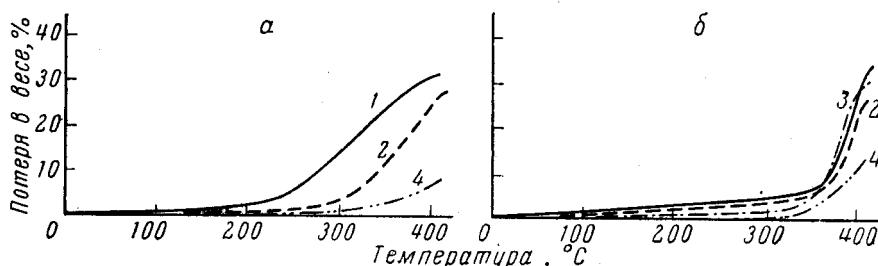


Рис. 2. Термодеструкция полимеров: *a* — содержащих никель, структура I, в атмосфере азота; *б* — содержащих медь, структура II, в атмосфере азота.

1 — $R = -(CH_2)_2-$; 2 — $R = -(CH_2)_6-$; 3 — $R = n-C_6H_4-$; 4 — $R = n,n'-(C_6H_4)_2-$

Мы определили также характер термодеструкции полихелатов никеля (структур I) и меди (структур II) в атмосфере азота. Как видно из рис. 2, *а* и *б*, потери в весе в этих случаях при одинаковых температурах оказывались на 10—20 % ниже, чем в случае термодеструкции полихелатов на воздухе. Однако общий характер термической устойчивости при этом не изменяется. В атмосфере азота полихелаты начинают заметно терять в весе на 20—30 ° выше, чем на воздухе.

Спектры. Нами были сняты спектры отражения синтезированных соединений в порошках в видимой области. В большинстве случаев для одноименных ионов металла наблюдаются спектральные кривые одного и того же типа. Как видно из таблицы и рис. 3, *а—г*, максимумы поглощения (минимумы отражения) лежат в интервалах длин волн, близких по значениям сходным неполимерным дитиокарбаматам [2, 3]. Было найдено также, что хелатные полимеры цинка структуры I [$R = -(CH_2)_2-$ и $n,n'-(C_6H_4)_2-$] слабо люминесцируют желто-коричневым цветом в УФ-свете при комнатной температуре.

Магнетохимические исследования. Как известно, исследование магнетохимии комплексных соединений металлов позволяет во многих случаях сделать вывод о строении хелатных узлов соединений [4]. Хелатные полимеры структуры I и II по существу являются внутримолекулярными соединениями. В настоящей работе проведение магнетохимических исследований приобретало особый интерес, так как позволяло еще раз с новых позиций рассмотреть вопрос о строении полихелатов меди.

Мы измерили магнитную восприимчивость полимеров и в ряде случаев

вычислили магнитные моменты синтезированных соединений, проводя эксперимент методом Фарадея на магнитных крутильных весах в поле 7000 эрстед.

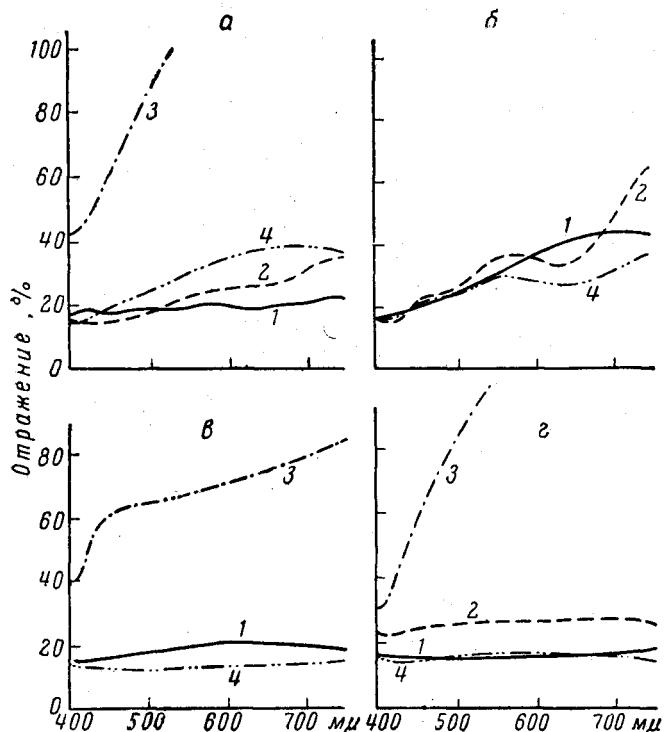


Рис. 3. Спектры отражения полимеров структур: а — I и II, R = $-(\text{CH}_2)_2-$; б — I и II, R = $-(\text{CH}_2)_6-$; в — I и II, R = $n-\text{C}_6\text{H}_4-$; г — I и II, R = $n,n'-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$.
1 — M = Cu¹⁺; 2 — M = Ni²⁺; 3 — M = Zn²⁺; 4 — M = Co²⁺

Хелатные полимеры меди обнаружили диамагнетизм. В таблице приведены значения молярной магнитной восприимчивости этих соединений, найденные экспериментально и вычисленные из постоянных Паскаля (в расчете на единицу цепи — формула II). Эти результаты позволяют нам еще раз подтвердить сделанный ранее вывод об одновалентности ионов меди, участвующих в образовании хелатных полимеров. Вероятность присутствия в медном полихелате хотя бы незначительной примеси ионов двухвалентной меди весьма мала.

Сопоставление найденных и вычисленных величин молярной магнитной восприимчивости указывает также на достаточную чистоту полученных веществ.

Также диамагнитны оказались хелатные полимеры цинка. Данные (см. таблицу) о величинах молярной магнитной восприимчивости, найденные экспериментально и вычисленные из постоянных Паскаля (в расчете на единицу цепи — формула I), свидетельствуют о чистоте синтезированных веществ и правильности приписываемой им структуры.

Полихелаты никеля структуры I оказались парамагнитными. Наиболее часто встречающаяся структура никелевых комплексных соединений — плоская. При этом магнитный момент веществ равен нулю и соединения диамагнитны. Магнитный момент комплексных соединений никеля, соответствующий двум неспаренным электронам, свидетельствует об их

тетраэдрической структуре. Из литературы [5, 6], однако, известны факты, когда экспериментально найденные значения магнитных моментов составляли некоторую промежуточную величину. Авторы полагают, что в этом случае одновременно присутствуют хелатные соединения одного и того же состава, часть хелатных узлов которых построена планарно, а часть тетраэдрически. Такое явление мы наблюдаем и в случае исследованных нами полихелатов (см. таблицу). По-видимому, и в нашем случае в макромолекуле часть хелатных узлов построена тетраэдрически, а часть — планарно. Для полимеров никеля структуры I, $R = -(CH_2)_2-$ и I, $R = -(CH_2)_6-$ мы, очевидно, имеем примерно равное количество тех и других хелатных узлов. Полихелат же никеля структуры I, $R = -n,n'-(C_6H_4)_2-$ в основном построен тетраэдрически. Здесь следует отметить, что для мономерных дитиокарбаматов двухвалентного никеля наблюдаемый магнитный момент равен нулю [7, 8], т. е. эти вещества имеют плоский хелатный узел. Наличие же магнитного момента в полимерных бис-дитиокарбаматах никеля структуры I можно объяснить пространственными препятствиями при построении макроцепи полихелата, при которых часть хелатных узлов вынуждена строиться тетраэдрически.

Рассматривая результаты (см. таблицу), полученные для полихелатов кобальта структуры I, можно видеть, что три из них [$R = -(CH_2)_6-$, $n-C_6H_4$ и $n,n'-(C_6H_4)_2-$] обладают магнитным моментом, соответствующим трем неспаренным электронам. Отсюда следует, что хелатные узлы полимеров в этих случаях построены тетраэдрически. В то же время известно [4], что наличие одного неспаренного электрона в комплексных соединениях кобальта свидетельствует о плоском строении хелатного узла.

Мы нашли, что магнитный момент полихелата кобальта структуры I, $R = -(CH_2)_2-$ по своей величине занимает промежуточное значение между магнитными моментами комплексных соединений кобальта, обладающими одним и тремя неспаренными электронами. В связи с этим мы полагаем, что поли-этилен-бис-дитиокарбамат кобальта имеет хелатные узлы, часть из которых построена плоско, а часть тетраэдрически. Таким образом, здесь мы сталкиваемся с известной аналогией с полихелатами никеля структуры I.

Мы сделали попытку снять спектр ЭПР синтезированных соединений; резонансного поглощения ни в одном случае не было обнаружено.

Выводы

- Сняты дебаеграммы хелатных полимеров бис-дитиокарбаминовых кислот с металлами, которые показывают, что все синтезированные вещества аморфны.

- Проведено изучение термической устойчивости полученных соединений на воздухе. Термостойкость полимеров увеличивается с появлением бензольных ядер в цепи макромолекулы. Показано, что наибольшей устойчивостью обладают полихелаты никеля.

- На примере полихелатов меди и никеля показано, что характер термодеструкции полимеров не меняется при нагревании их в атмосфере азота или в инертной жидкости.

- Произведены измерения магнитной восприимчивости. На основе магнетохимических исследований высказаны предположения о строении хелатных узлов полученных полимеров. Подтверждено сетчатое строение хелатного полимера меди.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Роде, Высокомолек. соед., 4, 821, 1962.
2. А. Г. Ковалева, Кандидатская диссертация, Саратовский гос. ун-т, Саратов, 1952.
3. А. П. Терентьев, В. В. Роде, М. А. Володина, Научн. докл. высш. школы, Хим. и химич. технол., 1959, 130.
4. П. Селвуд, Магнетохимия, Изд. ин. лит., 1958, гл. 10.
5. Р. М. Босе, Nature, 125, 708, 1930.
6. L. Cambi, A. Cagnasso, E. Temolada, Gazz. chim. ital., 64, 758, 1934.
7. L. Cambi, L. Seggö, Ber., 64, 2594, 1931.
8. L. Malatesta, A. A. Mellà, Gazz. chim. ital., 67, 738, 1937.

**STUDIES OF CHELATE POLYMERS. VI. SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF CHELATE POLYMERS OF *bis*-DITHiocARBAMIC ACIDS WITH
METALS**

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

S u m m a r y

A number of physicochemical properties of previously prepared chelate polymers of *bis*-dithiocarbamic acids with divalent nickel, zinc and cobalt and monovalent copper has been investigated. Debye X-ray patterns of the polymers show that they are amorphous. The thermal stability of the compounds has been studied and has been shown to increase with appearance of benzene nuclei in the macromolecular chain. The greatest stability has been shown to belong to the nickel polychelates. Using the nickel and copper products as an example it has been shown that the character of the thermal degradation of the polymers does not change on heating in a nitrogen atmosphere. Magnetic susceptibilities of the polymers have been determined. Based on the results of these measurements suggestions have been made concerning the structure of the chelate bundles of the polymers. The network structure of the copper polychelate has been confirmed.