

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИТИОАМИДОВ И НЕКОТОРЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

B. N. Одноралова, Г. И. Кудрявцев

Комплексообразующая способность дитиоамидов была изучена рядом авторов на примере дитиооксамида [1]. Описанные в литературе полимерные соединения дитиооксамида с металлами представляют собой неплавкие порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях. Можно думать, что указанные свойства полихелатов дитиооксамида обусловливаются жесткостью структуры этих полимеров, не содержащих метиленовой цепочки. Представляло интерес выяснить возможность получения, а также исследовать свойства полихелатов на основе других дитиоамидов, хелиатирующие группировки которых разделены метиленовыми группами. В качестве объектов исследования были выбраны дитиоамиды малоновой, адипиновой, пимелиновой и терефталевой кислот. Для сравнения в аналогичных условиях получены металлхелаты дитиооксамида.

Экспериментальная часть

В работе применяли готовый дитиооксамид, высущенный в вакууме над фосфорным ангидридом. Синтез остальных дитиоамидов осуществляли в автоклаве нагреванием смеси из соответствующего динитрила, сероводорода и щелочного катализатора. В табл. 1 приведены константы синтезированных веществ в сопоставлении с литературными данными.

Взаимодействие дитиоамидов с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} осуществляли в диметилформамидно-метанольном растворе. Предварительными опытами было установлено, что при реакциях дитиоамидов адипиновой, пимелиновой и терефталевой кислот с ионами Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} добавка аммиака значительно повышает выходы продукта реакции, поэтому реакции этих дитиоамидов с вышеуказанными катионами проводили только в присутствии раствора сухого аммиака в абсолютном метаноле.

Таблица 1
Свойства дитиоамидов

Формулы дитиоамидов	Найденные константы	Литературные данные
$(\text{CSNH}_2)_2$	Т. разл. 163°	Т. разл. 160–170° [2]
$\text{CH}_2(\text{CSNH}_2)_2$	Т. пл. 202° (разл.) *	Т. пл. с разл. 212° [3]
$(\text{CH}_2)_4(\text{CSNH}_2)_2$	Т. пл. 183–184°	Т. пл. 180° [4]
$(\text{CH}_2)_5(\text{CSNH}_2)_2$	Т. пл. 170°	Т. пл. 170–171° [5]
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CSNH}_2)_2$	Т. пл. 262–262,5°	Т. пл. 263° [6]

* Температура плавления полученного нами дитиоамида малоновой кислоты была ниже, чем указано в литературе, поэтому данные продукт анализировали на содержание С, Н, Н. Найдено, %: С 26,43; 26,83; Н 4,49; 4,73; Н 20,87; 20,77; $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 26,71; Н 4,51; Н 20,87.

Для точного определения условий реакции, воспроизводимости результатов опытов и сравнения действия различных катионов была выбрана условная характеристика щелочности среды рН 10. Этую величину определяли потенциометрически; значение ее не является абсолютным, так как эталоном для установки потенциометра служили водные буферные растворы.

Методика проведения реакций дитиоамидов с уксусноческими солями металлов

Реакции дитиоамидов с ионами металлов проводили в колбе Эрленмейера, снабженной магнитной мешалкой, при соотношении дитиоамид : металл = 1 : 1,05. Растворы солей и дитиоамидов предварительно фильтровали. Раствор дитиоамида в диметилформамиде (ДМФА) в течение 20 мин. приливали к раствору соли в указанном выше органическом растворителе, имеющем заранее определенное значение рН. После слияния растворов смесь перемешивали 1 час и оставляли на ночь. Если осадок не выпадал при комнатной температуре, реакционную смесь подогревали до температуры, при которой образовывался осадок *, и выдерживали при этой температуре 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом до отрицательной пробы на ион Me^{+2} . Для удаления непрореагировавшего дитиоамида осадок экстрагировали кипящей водой в течение 10 мин., промывали метанолом, эфиром и сушили в вакууме над фосфорным ангидридом. Как было установлено, не все полученные нами соединения стойки к нагреванию водой, поэтому удаление непрореагировавшего дитиоамида из этих соединений производили промывкой осадка диметилформамидом. Полученные вещества анализировали на содержание C, H, N; определяли их растворимость, плавкость и гидролитическую стойкость.

Обсуждение результатов

Реакции дитиоамидов с ионами Me^{+2} могут протекать в двух направлениях: в направлении получения хелатных полимеров и в направлении образования сульфидов металлов. Проведенная работа показала, что дитиоамиды щавелевой и малоновой кислот с ионами Me^{+2} образуют полихелаты; остальные исследованные нами дитиоамиды образуют сульфиды металлов. Ввиду указанных различий, реакции дитиоамидов щавелевой и малоновой кислот с ионами Me^{+2} будут обсуждаться отдельно от реакций дитиоамидов адипиновой, пимелиновой и терефталевой кислот.

Реакции дитиоамидов адипиновой, пимелиновой и терефталевой кислот с ионом Cu^{+2} исследовали при рН 7, с ионами Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} при рН 10. Были установлены температуры, при которых данные дитиоамиды вступают в реакцию с металлами; при этом выяснило, что реакционная способность дитиоамидов зависит от строения дитиоамида и природы иона металла. Условия реакций дитиоамидов с металлами приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что реакции дитиоамидов с ионом Cu^{+2} протекают при комнатной температуре. В случае реакции дитиоамидов с ионом Co^{+2} влияние температуры более значительно; с повышением температуры выход продукта реакции увеличивается на 25—40%; реакции дитиоамидов с ионами Zn^{+2} и Ni^{+2} идут только при повышенной температуре. Таким образом, из данных таблицы следует, что по способности реагировать с дитиоамидами исследованные металлы можно расположить в следующем порядке: $\text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} = \text{Zn}^{+2}$.

Состав продуктов реакции дитиоамидов с ионами металлов определяли на основании данных элементарного анализа на азот. Было замечено, что вещества, содержащие мало азота, также мало содержат углерода и водорода. Они практически представляют собой сульфиды металлов. Поэтому содержание азота в веществе являлось критерием для характеристики вещества как сульфида металла или комплекса. Возможно, что полученные нами сульфиды металлов являются полимерными соединениями, содержащими на концах цепи остатки дитиоамида. Этим можно объяснить наличие в некоторых случаях в полученных нами сульфидах небольшого содержания азота, углерода и водорода.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что ионы меди и цинка со всеми тремя дитиоамидами образуют сульфиды металлов. Ион Co^{+2} образует сульфиды при комнатной температуре с дитиоамидами адипиновой, пимелиновой и терефталевой кислот.

* Предварительными опытами было установлено, что при нагревании аммиачных диметилформамидо-метанольных растворов в отсутствие дитиоамида осадки не выпадают.

Таблица 2
Взаимодействие дитиоамидов с солями металлов

Соль, концентрация раствора; содержание иона, M^{+2} , %	Дитиоамид; концентрация раствора, %	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Время, часы	Цвет продукта реакции	Выход после экстракции, %, считая на MeS	Содержание азота в продукте реакции, %	Формула продукта реакции
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1\%^*$ $\text{Cu}^{+2} \sim 0,34$	$(\text{CH}_2)_4(\text{CSNH}_2)_2$; 10%	25	24	7	Черный	103,6 0,93	— CuS —
	$(\text{CH}_2)_6(\text{CSNH}_2)_2$; 10%	27	24	7	>>	103,6 0	То же
	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CSNH}_2)_2$; 2,5%	25	24	7	>>	107,7 1,24 1,11	То же
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $4,7\%^{**}$ $\text{Co}^{+2} \sim 0,96$	$(\text{CH}_2)_4(\text{CSNH}_2)_2$; 12%	25	24	10	Черный	75,3 2,25 2,54	— CoS —
		27–69 69,5	0,5	10	>>	100,3 0	То же
	$(\text{CH}_2)_6(\text{CSNH}_2)_2$; 12%	25 25–70 70	24 1,33 0,5	10	>> >>	60 110 —	То же
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3% $\text{Ni}^{+2} \sim 0,7$	$(\text{CH}_2)_4(\text{CSNH}_2)_2$; 8%	20–144 144–149	0,33 1	10	Черный	84,3 —	— NiS —
	$(\text{CH}_2)_6(\text{CSNH}_2)_2$; 8%	20–66 66	0,25 0,5	10	>>	(***) 6,63 6,64	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_4\text{Ni}_3\text{O}_2^{****}$
	$(\text{CH}_2)_6(\text{CSNH}_2)_2$; 8%	20–142 142	0,75 1.	10	Черный	100 0	— NiS —
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $4,4\%$ $\text{Zn}^{+2} 1,3\%$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CSNH}_2)_2$; 2,5%	20–142 142	0,5 1	10	>>	84,5 0	— NiS —
	$(\text{CH}_2)_4(\text{CSNH}_2)_2$; 12%	25–87 87	1 0,5	10	Черный	100,8 0	— ZnS —
	$(\text{CH}_2)_6(\text{CSNH}_2)_2$; 12%	25–92 92	1 0,5	10	Серый	98,6 0	— ZnS —
		20–127 127	0,75 0,5	10	Светло-желтый	76,7 1,58 1,38	То же

* Раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в смеси $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} = 1:2,6$. ** Раствор $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в смеси $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} = 1:3,2$. *** Выход комплекса 33,6% до экстракции. **** Формула вычислена на основании следующих данных об элементарном составе (%): С 17,91; 17,34; Н 3,34; 3,28; N 6,63; 6,64; S 25,86; 26,48; Ni 39,95; 39,85.

пиновой и пимелиновой кислот. Ион Ni^{+2} при 66° (рН 10) с дитиоамидом пимелиновой кислоты дает комплекс. Можно предположить, что этот комплекс представляет собой полимер, имеющий сульфидные и кислородные мостики. Основанием для предположения о таком строении полимера является то, что условия его получения (щелочная среда, кислород воздуха и возможно сульфидные ионы, образовавшиеся при частичном разложении дитиоамида) аналогичны тем, в которых Хибер и Брук [7] получали комплексные соединения никеля, содержащие кислородные и сульфидные мостики.

Продукты реакций указанных выше дитиоамидов с ионами металлов (сульфиды металлов) нерастворимы в концентрированной серной кислоте, крезоле, диметилформамиде, они не плавятся и при внесении в пламя не изменяют внешнего вида. Комплексное соединение никеля растворимо в концентрированной серной кислоте, слегка растворимо в диметилформамиде и пиридине. При кипячении с водой в течение 10 мин. это соединение частично разлагается, о чем свидетельствуют: уменьшение выхода экстрагированного продукта с 33 до 24%; уменьшение содержания азота с 6,6 до 4% и улучшение растворимости в диметилформамиде.

Иследование реакций дитиоамидов щавелевой и малоновой кислот с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} проводили при рН 7 и рН 10.

Условия осаждения представлены в табл. 3. Строение выделенных продуктов определяли на основании элементарного состава (табл. 4). Необ-

Таблица 3

Условия осаждения и свойства продуктов реакций дитиоамидов щавелевой и малоновой кислот с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2}

Ион металла *	Формула дитиоамида **	Температура, $^{\circ}C$	Время, часы	рН раствора соли	Метод очистки	Цвет осадка	Выход, %	Растворимость ***		
								конц. H_2SO_4	диметилформамид	пиридин
Cu^{+2}	$(CSNH_2)_2$	20	24	7	Экстракция водой при 100° 10 мин. Промывка метанолом То же	Черный	97	p	н/р	Частично р
		20	24	10		»	87,8	p	н/р	Слегка р
		20	24	7		»	91,6	p	Частично р	Почти р
	$CH_2(CSNH_2)_2$	20	24	10	Промывка метанолом То же	»	54,1 ****	p	»	»
		20—80	0,75	10		»	68,2	—	—	—
		80	0,5							
Co^{+2}	$(CSNH_2)_2$	20	24	7	Экстракция водой при 100° 10 мин. То же	Коричневый	92,3 ****	p	н/р	н/р
		20	24	10		»	87 ****	p		
	$CH_2(CSNH_2)_2$	20	24	7	Промывка метанолом То же	Бурый	93,6 ****	p	н/р	н/р
		20	24	10		Темно-коричневый	90,7	p		
Zn	$(CSNH_2)_2$	20	24	7	Промывка метанолом То же	Светло-желтый	94,6	p	Частично р	н/р
		20	24	10		»	93,4	p	Слегка р	Слегка р
	$CH_2(CSNH_2)_2$	20	24	7	Промывка метанолом То же	Желтый	19,4 ****	Частично р	н/р	н/р
		20—71	0,25	7		»	56	»	н/р	н/р
		71	0,5							
		20	24	10	» » » »	Ярко-желтый	60,3	p	н/р	н/р
		20—78	0,33	10		»	62,2	—		—
Ni	$(CSNH_2)_2$	20	24	7	Экстракция водой при 100° 10 мин. Промывка метанолом	Черный	94	p	н/р	Частично р
		20	24	10		»	100	p	Частично р	Частично р
	$CH_2(CSNH_2)_2$	20	24	7	То же » »	Темно-бурый	76,2	p	р	р
		20	24	10		»	69,7	p	р	р

* Концентрации растворов уксусно-кислых солей металлов указаны в табл. 2. ** В реакции брали 6%-ный раствор дитиоамида щавелевой кислоты и 8%-ный раствор дитиоамида малоновой кислоты. *** р — растворим, н/р — нерастворим. **** Строение данного продукта не определено.

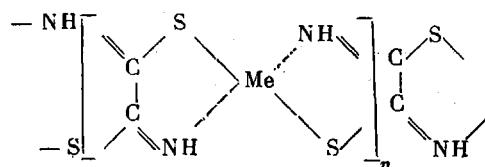
ходимо отметить, что хотя данные дитиоамиды легко осаждаются ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , полученные осадки не всегда удавалось очистить и определить их строение. К числу таких веществ неизвестного строения относятся продукты реакций дитиооксамида с ионом Co^{+2} (рН 7 и рН 10), дитиомалонамида с ионами Cu^{+2} (рН 10), Zn (рН 7; рН 10); Co^{+2} (рН 7). На основании данных элементарного состава (табл. 4) выделенных и очи-

Таблица 4
Элементарный состав хелатных соединений дитиоамидов щавелевой и малоновой кислот с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2}

Формулы дитиоамида	Ион металла	рН среды	Найдено, %			Вычислено для полимера * $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{S}_w\text{Me}$, %		
			С	Н	Н	С	Н	Н
$(\text{CSNH}_2)_2$	Cu^{+2}	7	13,16	0,97	14,80	13,22	1,10	15,41
			13,41	1,22	14,51			
$\text{CH}_2(\text{CSNH}_2)_2$	Cu^{+2}	10	14,49	1,95	14,62			
			14,77	1,82	14,50			
$\text{CH}_2(\text{CSNH}_2)_2$	Co^{+2}	7	17,79	1,46	11,79	18,41	2,06	14,31
			18,93	1,52	11,58			
$\text{CH}_2(\text{CSNH}_2)_2$	Co^{+2}	10	18,35	2,06	14,90	18,85	2,11	14,66
			19,03	1,96	15,25			
$(\text{CSNH}_2)_2$	Zn^{+2}	7	13,43	1,19	15,98	13,09	1,10	15,26
			13,73	1,62	15,84			
		10	12,15	1,16	15,14			
			12,68	1,37	15,33			
$(\text{CSNH}_2)_2$	Ni^{+2}	7	13,49	1,71	15,63	13,58	1,14	15,84
			13,46	1,71	15,41			
		10	13,14	2,28	15,34			
			13,47	2,06	15,20			
$\text{CH}_2(\text{CSNH}_2)_2$	Ni^{+2}	7	22,47	3,14	17,88	18,87	2,11	14,67
			23,14	3,19	18,09			
		10	22,43	3,23	16,93	Вычислено для димера $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_4\text{Ni}$, %:		
			21,89	3,12	16,86	22,18	3,32	17,20

* Для дитиооксамида $x = 2$, $y = 2$, дитиомалонамида $x = 3$, $y = 4$.

щенных осадков можно сделать вывод, что в исследованных нами условиях дитиооксамид с ионами Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} (рН 7 и рН 10), дитиомалонамид с ионами Cu^{+2} (рН 7), Co^{+2} (рН 10) образуют полимеры; дитиомалонамид с Ni^{+2} (рН 7; рН 10) реагирует с образованием димеров. Лучшая по сравнению с дитиомалонамидом способность дитиооксамида, очевидно, связана с тем, что дитиооксамид с ионами металлов имеет возможность образовать наиболее устойчивые пятичленные циклы типа



Последнее обстоятельство подтверждается данными Дэскина [8], который установил большую термическую стабильность никельтиооксалата (пятичленный цикл) по сравнению с никельтиомалонатом (шестичленный цикл).

Хелатные соединения дитиооксамида и дитиомалонамида представляют собой неплавкие и негорючие окрашенные порошки, цвет которых за-

висит от иона металла, входящего в состав комплекса. Важнейшей характеристикой полимеров является молекулярный вес. Однако по элементарному составу нельзя точно определить молекулярный вес полученных на-ми полихелатов. Все же эти данные указывают, что полученные соединения содержат не менее четырех остатков дитиоамида. Исследовать полученные хелаты по вязкости также не удалось вследствие их очень слабой растворимости или нерастворимости в органических растворителях. Фактически единственным растворителем этих полимеров является концентрированная серная кислота; но, как оказалось из специально поставленных опытов, концентрированная серная кислота разлагает почти все эти соединения, за исключением дитиооксамида меди (удельная вязкость 0,4%-ного раствора дитиооксамида меди в серной кислоте равна 0,063).

Для определения гидролитической стойкости полихелатов дитиооксамида и дитиомалонамида выделенные соединения подвергли 10-минутной экстракции кипящей водой и после сушки в вакууме над фосфорным ангидридом анализировали на С, Н и N. В этих условиях только дитиооксамиды меди и никеля не изменили своего состава. Дитиооксамид цинка полностью разложился с выделением сульфида цинка, хелатные соединения дитиомалонамида разложились частично.

Выводы

1. Исследованы реакции дитиоамидов щавелевой, малоновой, адициновой, пимелиновой и терефталевой кислот с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} в диметилформамидно-метанольном растворе.

2. Определены условия образования полихелатов и сульфидов металлов. Установлено, что хелатные соединения получаются только при условии возможности образования пяти- или шестичленных циклов. Хелатирующая группировка с числом членов в цикле больше шести неустойчива и разлагается с выделением сульфида металла.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

- С. А. Вознесенский, Внутрикомплексные соединения и их применение в аналитической химии, ОНТИ, 1938; Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара, Изд. ин. лит., 1960; P. R a y, Z. analyt. Chem., 79, 94, 1929; F. Feigle, O. O. Karolitzas, Mikrochemie, 8, 238, 1930; K. Jensep, Z. anorg. Chem., 252, 227, 1944; Пат. США 2505085, 1950, цит. по Бейлару.
- С. С. Вознесенский, М. М. Пазельский, И. И. Цинн, Тр. Ин-та чистых хим. реагентов, вып. 16, стр. 98, 1939.
- H. Lehr, W. Gnech, H. Erlenmeyer, Helv. chim. acta, 27, 971, 1944.
- H. Erlenmeyer, J. Bishoff, Helv. chim. acta, 27, 412, 1944.
- H. Lehr, W. Gnech, H. Erlenmeyer, Helv. chim. acta, 31, 1350, 1948.
- J. Luckenbach, Ber., 17, 1430, 1884; H. Erlenmeyer, W. Büchler, H. Lehr, Helv. chim. acta, 27, 969, 1944.
- W. Hieber, K. Brück, Naturwissenschaften, 36, 312, 1949.
- W. Deskin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5680, 1958.

EXPLORATION OF THE POSSIBILITY OF SYNTHESIZING POLYMERIC CHELATES FROM DITHIOAMIDES AND SOME METAL IONS

V. N. Odnorolova, G. I. Kudryavtsev

Summary

The reaction of oxalic, malonic, adipic, pimelic and terephthalic dithioamides with Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} and Ni^{+2} in dimethylformamide — methanol solution has been investigated. The conditions for the formation of polychelates and sulfides of metals have been elucidated. Chelates have been found capable of formation only if five or six-membered rings can be formed. A chelating grouping with more than 6 members is unstable, decomposing with the formation of metal sulfides.