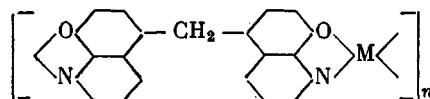


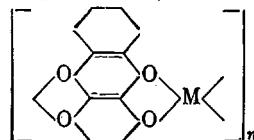
УЗКИЙ СИГНАЛ ЭПР В КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов

При изучении спектров электронного парамагнитного резонанса в координационных полимерах бисоксина (бис-8-оксихинолилметана)



и хинизарина (1,8-диоксиантрахинона)



содержащих в качестве М атомы магния, цинка, кадмия, ртути, марганца, кобальта, никеля и меди, в полимерах с первыми четырьмя металлами нами был обнаружен узкий симметричный синглетный сигнал с g-фактором 2,00. Съемка велась на частоте 9680 мгц при чувствительности установки не хуже 10^{-11} моля ДФПГ. Интегральная интенсивность измерялась путем сравнения сигнала от исследуемого вещества с сигналом стандартного образца ДФПГ, содержащего известное число парамагнитных центров. Сигналы ЭПР полимеров бисоксина и хинизарина, содержащие цинк, ртуть, кадмий, магний, отличаются только интенсивностью. Ширина линий поглощения (расстояние между точками максимального наклона), слабо меняясь от вещества к веществу, оставалась в пределах 8 ± 2 эрстеда. Полученные данные суммированы в таблице.

В случае бисоксина с цинком мы имели три образца одного и того же полимера с различными молекулярными весами, которые были оценены [1,2] по данным элементарного анализа. Степень полимеризации убывала от первого к третьему. Цвет порошков менялся от светло-желтого у образца № 3 до темно-желтого у № 1. Данные ЭПР показывают, что вместе с ростом степени полимеризации растет и интенсивность сигналов поглощения.

Сигналы, подобные описанным, были найдены также в координационных полимерах цинка и кадмия с алкил- и арилиминами силицилового альдегида [3].

Из данных о всех этих веществах следует, что для появления такого сигнала необходимо присутствие металла, так как сигналов от полимеров без металла обнаружено не было. Интересно отметить, что узкий резонансный сигнал наблюдался только в образцах с металлами, электронная оболочка которых была $d^{10} s^2$. В магний вместо d^{10} имеется замкнутая же оболочка p^6 . В то же время ни в одном из полимеров той же степени полимеризации, содержащих парамагнитные атомы, узких сигналов найдено не было.

Интенсивность узкого сигнала ЭПР в координационных полимерах

№ п./п.	Вещество		Число парамагнитных центров в 1 г вещества	№ п./п.	Вещество		Число парамагнитных центров в 1 г вещества
	лиганд	металл			лиганд	металл	
1	Бисоксин	Цинк	$1,2 \cdot 10^{17}$	6	Бисоксин	Ртуть	$0,4 \cdot 10^{17}$
2		То же	$0,6 \cdot 10^{17}$	7	Хинизарин	Цинк	$1,0 \cdot 10^{17}$
3		»	Сигнал очень слаб	8		Магний	$5,0 \cdot 10^{17}$
4		Магний	$2,0 \cdot 10^{17}$	9		Кадмий	$1,6 \cdot 10^{17}$
5		Кадмий	$2,0 \cdot 10^{17}$				

Несмотря на аналогичное строение хелатных узлов, сходство в положении, ширине и интенсивности резонансных сигналов при понижении температуры до 78° К их поведение было различным. Интенсивность сигналов полимеров биоксина и хинизарина при 78° К возрастила в 2,5—3 раза, а ширина линий оставалась неизменной. В то же время у полимеров с алкил- и арилиминами силицилового альдегида с цинком и кадмием интенсивность и ширина резонансных сигналов не менялась. Наблюдалось лишь появление в сигнале слабой асимметрии.

Способ получения полимеров исключает возможность присутствия здесь свободных радикалов. В то же время *g*-фактор, равный 2,00, говорит о том, что мы имеем здесь дело с чисто спиновым парамагнетизмом. Все это показывает на необходимость дальнейших исследований, способных пролить свет на природу этих сигналов.

Мы благодарны С. В. Виноградовой и Т. М. Бабчиницер (ИНЭОС АН СССР) и Е. Г. Рухадзе (МГУ) за предоставленные нам образцы полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Артемова, Высоко-молек. соед., 2, 492, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиницер, Высоко-молек. соед., 2, 498, 1960.
3. Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов, Докл. АН СССР, 142, 380, 1962.

NARROW EPR SIGNAL IN COORDINATION POLYMERS

N. K. Belskii, V. N. Tsikunov

Summary

A narrow symmetric EPR signal has been discovered in magnesium, zinc, cadmium and mercury containing *bis*-8-hydroxyquinolylmethane and 1,8-dihydroxyanthraquinone coordination polymers. The signal has a width of 8 ± 2 oersteds and the *g*-factor equals 2.00. The intensity of the signal depends upon the degree of polymerization of the specimens.