

УДК 678.86

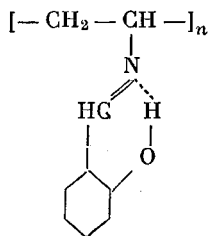
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-САЛИЦИЛИДЕНВИНИЛАМИНА *

В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев, К. А. Макаров

В последние годы ведутся интенсивные исследования в области синтеза и изучения свойств хелатных (координационных) полимеров [1—3]. Одним из путей их синтеза является взаимодействие карбоцепных или гетероцепных полимеров, содержащих хелатофорные группы с ионами или атомами переходных металлов.

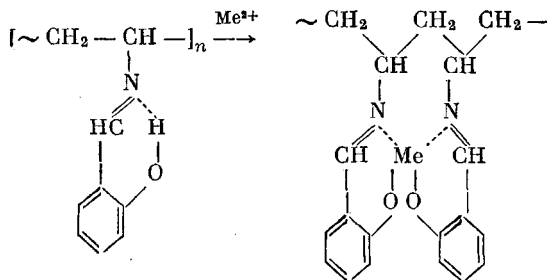
В литературе описаны полихелаты, для синтеза которых в качестве исходных полимеров использовали шиффовы основания на основе салицилового альдегида и полиаминов [4], метилен-бис-(салицилальдегида) и *o*-фенилендиамина [5], бис-(салицилальдегид-5,5-сульфона) и *o*-фенилендиамина [6], 5,5'-метилен-бис-салицилового альдегида и различных диаминов [7—9].

В настоящем исследовании описывается получение координационных полимеров на основе поли-N-салицилиденвиниламина (ПСВА):



ПСВА был синтезирован нами из поливиниламина и салицилового альдегида [10]; он имел сравнительно высокий молекулярный вес ($[\eta]$ при 25° в бензиловом спирте 1,45 *дл/г*).

Координационные полимеры получали взаимодействием растворов в диметилформамиде ПСВА и уксуснокислых солей двухвалентных металлов с координационным числом 4 (Cu, Fe, Co, Ni, Zn), взятых в стехиометрическом соотношении по схеме:



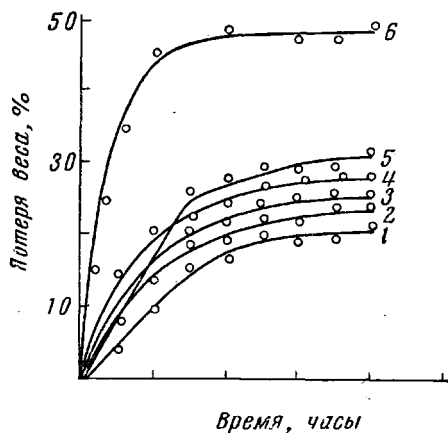
* II сообщение из серии «Поливиниламин и его производные».

Состав и свойства координационных полимеров на основе поли-N-салицилденвиниламина

Металл	Основное звено	Выход, %	Т. размягч., °С	Найдено, %				Вычислено, %				Цвет	Растворимость
				С	Н	N	Me	С	Н	N	Me		
Cu ²⁺	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Cu] _n	98,7	>250	59,2	5,10	7,65	17,0	60,8	4,51	7,89	17,9	Зеленый	В диметилсульфоксиде Не растворяется
Fe ²⁺	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Fe] _n	90,4	>250	61,5	5,0	7,96	15,5	62,3	4,62	8,07	16,1	Коричневый	Не растворяется
Co ²⁺	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Co] _n	90,6	>250	60,8	4,91	8,01	15,8	61,6	4,56	7,98	16,8	Светло-коричневый	То же
Ni ²⁺	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Ni] _n	92,4	>250	62,3	4,80	8,20	16,0	61,7	4,58	7,00	16,8	То же	В диметилсульфоксиде Не растворяется
Zn ²⁺	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Zn] _n	91,3	>250	62,0	5,0	7,95	12,9	60,5	4,48	7,83	12,6	Светло-желтый	Не растворяется

Производные ПСВА с ионами металлов были получены в виде аморфных окрашенных порошков, нерастворимых в обычных растворителях; исключение составляли полимеры, содержащие Cu и Ni, которые растворялись в диметилсульфоксиде.

В таблице приведены состав и некоторые свойства полученных координационных полимеров. Была изучена термическая устойчивость полихелатов при 250° определением потери в весе через каждые 3 часа нагревания (см. рисунок). При нагревании до 250° полимеры почти не изменяют своего вида и потеря в весе при этом составляет 1—2%; только после выдержки при 250° в течение 2 час. она достигает 5—10%. Дальнейшее нагревание от 3 до 10 час. приводит к увеличению потери веса до 15—25%.



Термостабильность координационных полимеров на основе поли-N-салицилденвиниламина (ПСВА).

(Одно деление по оси абсцисс равно 6 час.)
 Полимер содержит: 1 — Cu²⁺; 2 — Co²⁺;
 3 — Ni²⁺; 4 — Zn²⁺; 5 — Fe²⁺; 6 — термостабильность ПСВА

Из рисунка видно, что термостабильность полихелатов при нагревании на воздухе зависит от природы атома металла, содержащегося в полимере, и является наибольшей у полимера, содержащего медь, а наименьшей у полимера, содержащего железо:

Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺.

Полученные полимеры не изменяются при длительном кипячении в разбавленных растворах NaOH, но в горячей 15%-ной HCl частично набухают.

Экспериментальная часть

Поли-N-салицилденвиниламин (ПСВА). К 3,2 г салицилового альдегида, растворенного в 100 мл эфира, добавляют при перемешивании 1 г поливиниламина, полученного по методике [14] и растворенного в 50 мл этанола. ПСВА осаждается в виде ярко-желтого порошка. После пересаживания и промывки полимер сушат до постоянного веса при 50—60° (55 мм). Выход полимера 99% от теоретич.; [η] при 25° в бензиловом спирте 1,45 дл/г.

Найдено, %: С 72,9; Н 7,0; N 9,44
C₉H₉NO. Вычислено, %: С 73,4; Н 6,7; N 9,52

Координационные полимеры. Предварительно готовят 0,01 *M* растворы уксуснокислых солей металлов (Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺) в диметилформамиде и раствор ПСВА в диметилформамиде (*c* = 0,01 *осново-моль/л*). Затем их сливают вместе в количествах, соответствующих эквимолекулярному соотношению компонентов. Выпавший осадок полимера фильтруют, тщательно промывают этанолом от диметилформамида и водой до отрицательной реакции на металл. После экстракции этанолом полимеры сушат при 60–70° до постоянного веса.

Выводы

1. Синтезированы пять новых координационных полимеров на основе поли-*N*-салицилиденвиниламина и уксуснокислых солей меди, никеля, кобальта, цинка и железа. Определена их термостабильность при нагревании на воздухе.

2. Установлено, что термостабильность координационных полимеров зависит от природы металла, связанного с полимером, и уменьшается в ряду: Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, **29**, 277, 1960.
2. D. V. Soverby, L. F. Andrieth, J. Chem. Educ., **37**, 134, 1960.
3. И. Хайдук, Успехи химии, **30**, 1124, 1961.
4. I. T. Maynard, Пат. США, 2634253, 1953; Chem. Abstrs., **47**, 6699, 1953.
5. C. S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6000, 1957.
6. C. S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 832, 1958.
7. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **2**, 1557, 1960.
8. В. В. Родэ, Л. И. Некрасов, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **4**, 13, 1962.
9. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., **4**, 91, 1962.
10. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964, стр. 146.
11. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Высокомолек. соед., **6**, 1825, 1964.

COORDINATION POLYMERS BASED ON POLY-N-SALICYLIDENEVINYLAMINE

V. M. Bondarenko, A. F. Nikolaev, K. A. Makarov

Summary

Five new coordination polymers based on poly-*N*-salicylidenevinylamine and transition metal acetates have been synthesized. The thermal stability of the polymers in air has been determined. It has been found that the thermal stability depends on the nature of the metal bound with the polymer chain and diminishes in the order: Cu²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺.