

Выводы

1. Рассмотрена возможность образования циклических полимеров за счет внутримолекулярной передачи цепи с разрывом. Вычислены молекуловесовые распределения для циклических и линейных макромолекул в равновесии.

2. Внутримолекулярная передача цепи с разрывом может найти практическое применение в синтезе макроциклов и полимеров типа катенанов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
2. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Л. М. Романов, О. А. Плечова, Г. П. Савушкина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
3. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.
4. Р. Н. Plesch, R. H. Westergaard, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
5. Коллектив, Вилкинсон, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 45.
6. А. М. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 897, 900, 1957.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын. Конформации макромолекул, Изд. «Наука», М., 1964.
8. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
9. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.

УДК 541.64+678.86

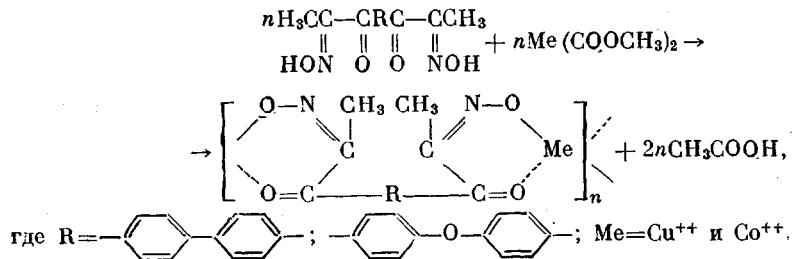
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ бис-[n-(2-ОКСИМПРОПИОНИЛ)-ФЕНИЛ] ОКСИДА И бис-[n-(2-ОКСИМПРОПИОНИЛ)ФЕНИЛА И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

B. B. Коршак, M. C. Миркамилова, N. И. Бекасова

Синтезу и свойствам координационных полимеров в настоящее время посвящено довольно много работ [1]. Исследователей привлекает большая термостойкость этих полимеров. Однако большинство координационных полимеров является нерастворимыми и неплавкими веществами, что в значительной мере затрудняет исследование свойств этих полимеров.

В настоящей статье сообщается о получении и некоторых свойствах координационных соединений, полученных на основе бис-[n-(2-оксимпропионил)фенила] (ОПФ) или бис-[n-2-(оксимпропионил)фенил]оксида (ОПФО) и двухвалентных металлов Co и Cu.

Эти координационные полимеры были получены взаимодействием эквимолекулярных количеств (ОПФ) или ОПФО и уксусноокисных солей Co^{++} и Cu^{++} в диметилформамиде по следующей схеме:

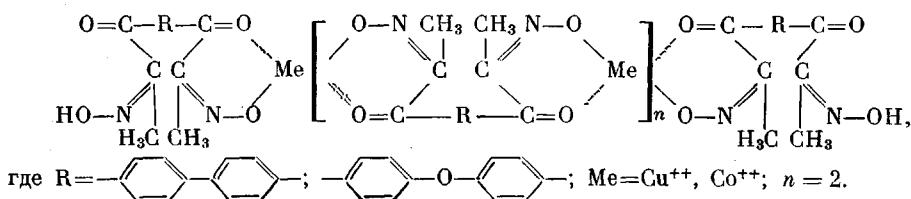


Образование координационных полимеров меди происходило сразу же при сливании растворов соответствующего лиганда и ацетата Cu^{++} . Для образования координационных полимеров Co^{++} реакционную смесь необходимо было нагревать до $130-140^{\circ}$. Не удалось получить координационных полимеров на основе названных выше лигандов и уксусно-кислых солей Zn^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} даже в растворе в кипящем диметилформамиде. Во всех случаях, кроме последнего, исходный лиганд выделялся из реакционной смеси неизмененным; в последнем случае происходило восстановление металлической ртути.

Полученные координационные полимеры с Co^{++} и Cu^{++} представляли собой окрашенные порошки. Они нерастворимы в пиридине, диметилсульфоксиде и диметилформамиде и разрушаются при действии серной кислоты.

Выход и внешний вид полученных координационных полимеров представлены в таблице.

На основании данных элементарного анализа (см. экспериментальную часть) можно предположить, что полученные полимеры являются низкомолекулярными веществами и имеют следующее строение:

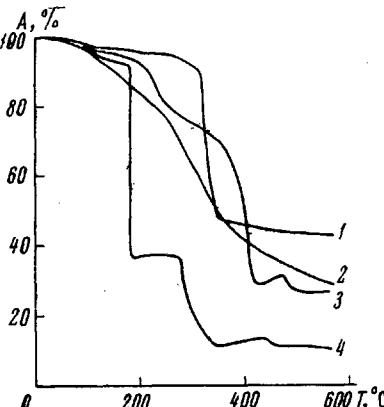


Присутствие концевых гидроксильных групп в координационных полимерах подтверждается наличием полос поглощения в области $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектрах этих полимеров.

Координационные полимеры

Лиганд	Металл	Выход, %	Внешний вид полимера
ОПФ	Cu	60	Порошок коричневого цвета
ОПФ	Co	44,8	Порошок кирпичного цвета
ОПФО	Cu	50,5	Порошок болотного цвета
ОПФО	Co	43,8	Порошок кирпичного цвета

При термогравиметрическом исследовании координационных полимеров (см. рисунок) оказалось, что их термическая устойчивость зависит как от природы металла, так и от строения лиганда. Координационные полимеры, содержащие Co^{++} , начинают разрушаться при более высокой температуре, чем координационные полимеры, содержащие Cu^{++} .



Термогравиметрические кривые координационных полимеров:
1 — ОПФ + Co, 2 — ОПФ + Cu, 3 — ОПФО + Co, 4 — ОПФО + Cu, A — вес образца, % от исходного

Наиболее термостойким оказался координационный полимер, полученный на основе ОПФ и Co^{++} ; он теряет в весе более 5% около 250° , тогда как у остальных координационных полимеров начинается потеря в весе при 100° .

Экспериментальная часть

Синтез ОПФ и ОПФО осуществляли по методике, описанной Джонсом, Торитоном и Веббом [2]. ОПФ был получен с выходом 60% от теоретич. и т. пл. $239-240^\circ$; по литературным данным он плавится при 238° . ОПФО был синтезирован с выходом 40% от теоретич. и т. пл. $220-221^\circ$; по литературным данным [2] его т. пл. $217-218^\circ$.

Координационный полимер из ОПФ и ацетата Cu. К раствору 4,47 г ОПФ в 45 мл диметилформамида прибавляли при перемешивании раствор 2,51 г ацетата меди в 25 мл диметилформамида. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 час. при комнатной температуре, затем полученный координационный полимер отфильтровывали, промывали горячей водой, метанолом, эфиром и сушили.

Найдено, %: С 57,29; Н 3,78; N 6,88; Cu 13,28
 $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}_3$. Вычислено, %: С 58,35; Н 3,91; N 7,56; Cu 12,87

Аналогично был синтезирован координационный полимер на основе ОПФО и ацетата меди.

Найдено, %: С 56,45; 56,47; Н 3,61; 3,96; N—7,17, 7,0, Cu 16,01; 16,50
 $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{O}_{20}\text{N}_8\text{Cu}_3$. Вычислено, %: С 55,93 Н 3,78 N 7,24 Cu 12,33

Координационные полимеры, содержащие Co^{++} , были получены аналогично синтезу координационных полимеров, содержащих Cu^{++} , нагреванием при $130-140^\circ$.

Координационный полимер на основе ОПФ и двухвалентного кобальта:

Найдено, %: С 58,99; 58,85; Н 3,75; 3,85 N 7,35; 7,42; Co 10,32; 9,68.
 $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Co}_3$. Вычислено, %: С 58,90; Н 3,93; N 7,63; Co 12,04

Координационный полимер на основе ОПФО и кобальта:

Найдено, %: С 55,73; 56,02; Н 3,57; 3,70; N 7,17; 7,46; Co 12,10;
 $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{O}_{20}\text{N}_8\text{Co}_3$. Вычислено, %: С 56,44; Н 3,81; N 7,31; Co 11,54.

По окончании нашей работы появился патент, в котором сообщается о синтезе полимеров аналогичного строения [3].

Выводы

1. Получены и охарактеризованы координационные полимеры на основе бис-[*n*-(2-оксимпропионил)фенила] и бис-[*n*-(2-оксимпропионил)-фенил]оксида с двухвалентными кобальтом и медью.

2. Исследована термическая устойчивость полученных координационных полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, М., Изд. «Наука», 1966, стр. 59.
2. M. E. Jones, D. A. Thorgren, R. E. Webb, Makromolek. Chem., 49, 62, 1961.
3. Англ. пат. 949848, 1964; РЖХим, 1965, 17C22ОП.