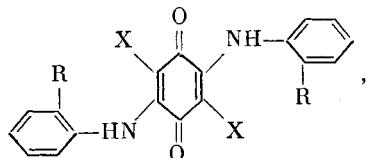


УДК 678.86

ПОЛИМЕРНЫЕ ХЕЛАТЫ НА ОСНОВЕ
2,5-бис-(АРИЛАМИНО)ХИНОНОВ*А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Э. А. Абдулла-Заде*

Ранее было установлено [1], что при взаимодействии поли-(ариламиногохинонов) с солями меди образуются полихелаты пространственной структуры. Для дальнейшего развития работы в этом направлении представляло интерес провести поликоординацию модельных бис-(ариламино)-хинонов



так как в этом случае должны получаться полихелаты линейной структуры.

В качестве лигандов были синтезированы следующие соединения: 2,5-дианилинохинон ($R = H, X = H$) (I); 2,5-дианилино-3,6-дихлорхинон ($R = H, X = Cl$) (II); 2,5-дианилино-3,6-дибромхинон ($R = H, X = Br$) (III); 2,5-бис-(2-карбоксианилино)хинон ($R = COOH, X = H$) (IV); 2,5-бис-(2-нитроанилино)хинон ($R = NO_2, X = H$) (V), а также 2,5-бис-(N-метиламино)хинон (VI). Поликоординацию проводили в растворе.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез лигандов III—VI, их выделение и очистку проводили по методикам, описанным в литературе [2—5]. Лиганд I [6] получали добавлением очищенного анилина к дважды возогнанному хинону (мольное отношение 2 : 3) при комнатной температуре. К смеси реагентов прибавляли большое количество спирта и доводили до кипения. Выделившийся осадок отделяли на фильтре, промывали горячим спиртом и перекристаллизовывали из нитробензола. Получение лиганда II, в отличие от [7], проводили в присутствии ацетата натрия (2 моля CH_3COONa на моль хлорамина). Образовавшийся дианилинодихлорхинон промывали водой до нейтральной реакции на Na^+ , горячим спиртом до бесцветного фильтра и перекристаллизовывали из ксилола. Полученные продукты сушили в вакууме (10^{-2} мм) при 100° в течение 8 час. Выходы, температуры плавления и элементарные составы лигандов представлены в табл. 1.

Синтез полимерных хелатов осуществляли следующим образом. К нагретому до 120 — 130° раствору лиганда в очищенном диметилформамиде [8] при энергичном перемешивании приливали горячий раствор эквимолекулярного количества ацетатов двухвалентных меди или кобальта. Мольное отношение ацетатов меди или кобальта и лиганда IV составляло 2 : 1. Сразу же после прибавления раствора соли металла к раствору лиганда выпадал мелкодисперсный осадок. Реакционную массу перемешивали в течение часа при той же температуре. Выпавшие в осадок полимерные хела-

ты отделяли на фильтре, экстрагировали диметилформамидом в аппарате Сокслета до бесцветного экстракта, промывали водой до отрицательной реакции на ион металла и сушили в вакууме (10^{-2} мм при 100°). Во избежание окисления синтез и экстракцию полихелатов Со проводили в атмосфере аргона. Полученные полихелаты — неплавкие, нерастворимые в органических растворителях порошки, темно-зеленого цвета для меди и темно-

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и элементарные составы синтезированных лигандов

Лиганд	Выход, от теоретич., %	Т. пл., °C		Элементарный состав, %							
		найдено	по литературным данным	найдено				вычислено			
				C	H	N	Гал	C	H	N	Гал
I	85	346	345	74,50	4,77	9,46	—	74,52	4,85	9,65	—
II	92	301	290	60,39	3,78	7,79	19,10	60,26	3,36	7,80	19,70
III	Количественный	262	261	48,54	2,90	6,22	35,63	48,24	2,70	6,25	35,67
IV	71	336	335	64,16	4,06	7,22	—	63,50	3,73	7,40	—
V	62	319	305—310	56,35	3,23	14,90	—	56,84	3,16	14,95	—
VI	15	268	270	57,59	6,41	16,90	—	57,83	6,02	16,87	—

коричневого — для кобальта. Лиганд IV образует с солями меди полимер желтовато-серого цвета, с солями кобальта — фиолетового. Полученные полихелаты разлагаются концентрированными минеральными кислотами.

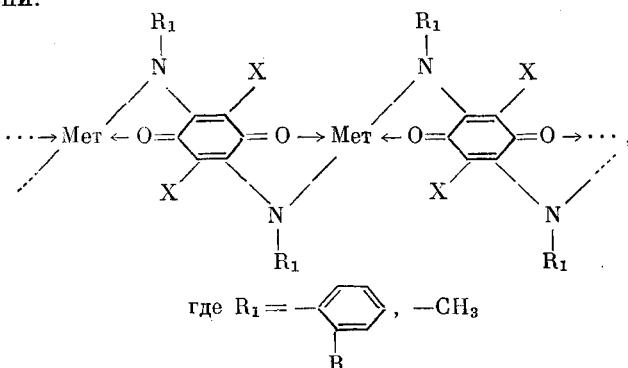
Таблица 2

Выходы и элементарные составы синтезированных полихелатов

Лиганд	Металл	Элементарный состав полихелатов, %										Выход, %	
		найдено, %					вычислено для звена, %						
		C	H	N	Гал	Мет	C	H	N	Гал	Мет		
I	Cu	61,28	4,00	8,37	—	16,82	61,45	3,44	7,96	—	18,06	88	
	Co	62,63	4,12	8,07	—	17,10	62,26	3,48	8,07	—	16,97	91	
II	Cu	51,53	3,10	6,83	16,05	14,42	51,39	2,28	6,66	15,90	15,10	73	
	Co	52,77	3,18	7,35	15,89	13,82	51,93	2,40	6,73	17,07	14,23	85	
III	Cu	42,95	2,41	5,73	30,09	11,91	42,33	2,36	5,49	31,49	12,47	80	
	Co при 100°	45,74	2,46	5,93	27,76	10,62	42,77	1,98	5,55	31,68	11,68	93	
IV	Co при 130°	52,57	4,44	7,94	13,52	11,78	—	—	—	—	—	87	
	Cu	46,88	2,91	6,04	—	23,68	47,90	2,00	5,60	—	25,30	60	
V	Co	50,17	2,98	6,07	—	22,80	48,80	2,10	5,70	—	24,00	69	
	Cu	48,88	2,77	12,80	—	13,55	48,87	2,71	12,67	—	14,50	68	
VI	Co	48,04	2,78	12,88	—	11,55	49,42	2,29	12,81	—	13,50	79	
	Cu	41,66	4,02	11,84	—	25,72	42,20	3,51	12,54	—	27,90	90	

Дебаеграммы указывают на значительную упорядоченность структуры полихелатов меди и аморфную структуру полихелатов кобальта. Данные элементарного анализа полимерных хелатов, представленные в табл. 2,

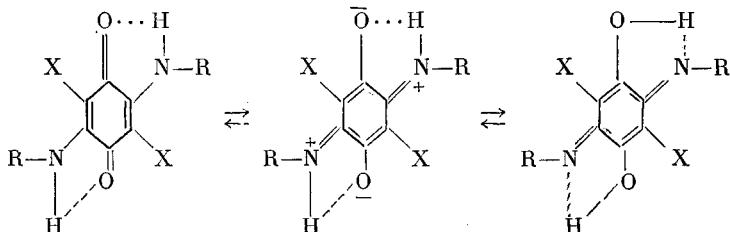
находятся в хорошем соответствии с составом, рассчитанным для ожидаемой линейной структуры полихелатов с четырехкоординационным атомом металла в цепи:



Значительное отклонение найденного состава от вычисленного наблюдается лишь для полихелата Со, полученного из лиганда III, что, по-видимому, объясняется частичным отщеплением галоида в процессе хелатирования. Действительно, понижение температуры реакции до 100° приводит к получению продукта с элементарным составом, близким к рассчитанному.

Для более детального исследования структуры были сняты ИК-спектры полимерных хелатов, а также исходных лигандов. Для ИК-спектров аминохинонов (рис. 1) характерно большое количество полос, правильное отнесение которых представляет самостоятельную задачу. Для нас представляли интерес лишь полосы поглощения, характерные для колебаний хинонного карбонила, групп NH , связей $-\text{C}=\text{C}$ и некоторых других ($-\text{COOH}$ и NO_2 -групп).

В работе [9] на основании рассмотрения УФ- и ИК-спектров большого числа диаминодигалоген-* и тетрааминохинонов был сделан вывод о существовании для них двух неполярных и одной полярной мезомерных форм:



Как показали авторы [9], преобладание той или иной формы зависит от характера R и X. В нашем случае сильное понижение частоты карбонильного колебания для I (1622 см^{-1}) и VI (1640 см^{-1}) по сравнению с бензохиноном (1681 см^{-1}), по-видимому, можно объяснить значительным вкладом хинониминной структуры. Введение электроотрицательных заместителей в ароматическое или хинонное кольцо закономерно повышает частоту карбонильного колебания: для IV — 1634, III — 1643, V — 1656 и II — 1667 см^{-1} .

В хиноне IV вторая более интенсивная полоса в области 1660 см^{-1} относится к колебаниям CO карбоксильных групп; ее частота также понижена за счет сопряжения с ароматическим кольцом в сочетании с образованием внутри- и межмолекулярной водородных связей [10]. В спектрах всех исследованных хинонов имеется узкая интенсивная (I — 3220, II — 3230, III — 3208, IV — 3244, V — 3255 и VI — 3234 см^{-1}) и широкая средней интенсивности (I — 3448, II — 3396, III — 3363, IV — 3420, V — 3420 и VI — 3374 см^{-1}) полосы, характерные для валентных колебаний групп

* ИК-спектр II совпадает с ИК-спектром того же хиона в работе [9].

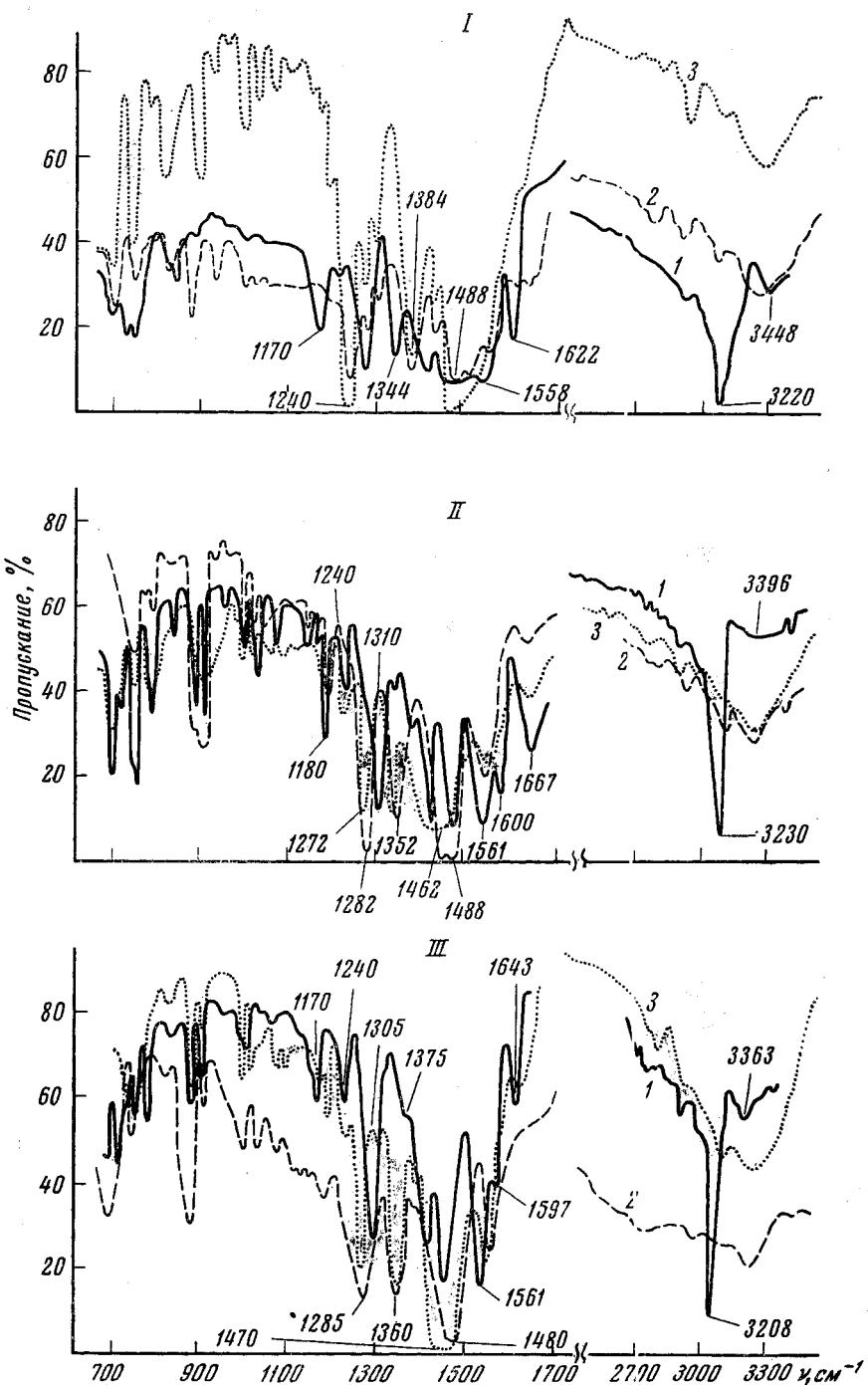


Рис. 1. ИК-спектры диаминоксантонов и соответствующих полимерных хелатов, снятые в таблетках ($2 \text{ мг}/400 \text{ мг} \text{ KBr}$) на спектрофотометре ИКС-14:
1 — диаминоксантоны; 2 — полихелаты меди; 3 — полихелаты кобальта (римские цифры соответствуют номерам лигандов)

NH, находящихся во внутри- и межмолекулярной водородной связи с хинонным карбонилом. Вторая, менее интенсивная, широкая полоса может быть также отнесена к валентным колебаниям гидроксильной группы. В подтверждение этого в спектрах хинонов обнаруживается полоса 1377—

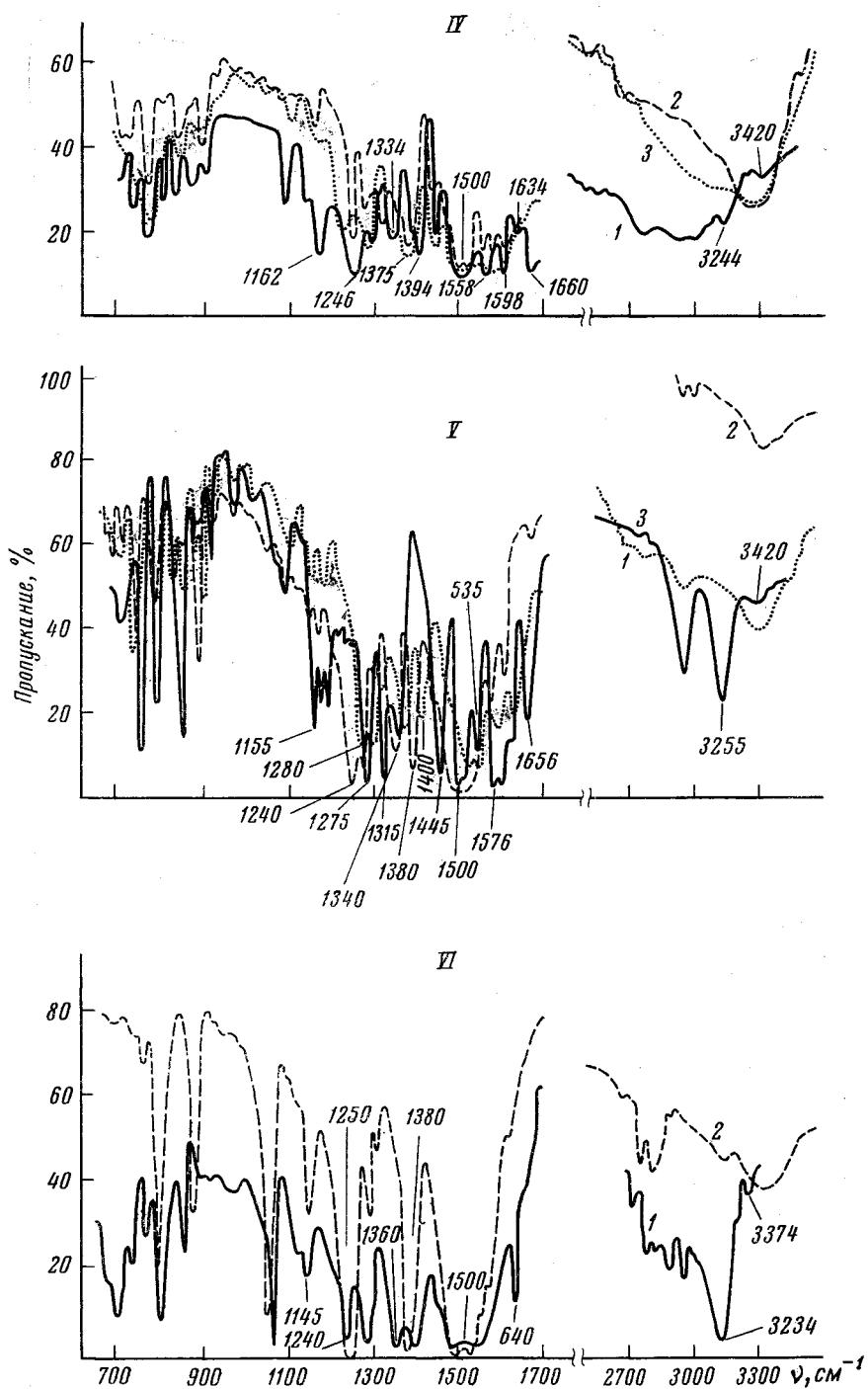
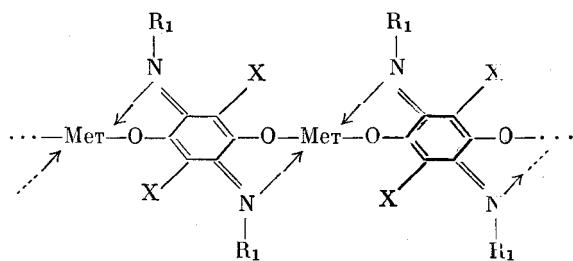


Рис. 1

1334 cm^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям гидроксила. Низкая интенсивность этой полосы в спектрах галогензамещенных аминохинонов подтверждает вывод о меньшем вкладе для них хинониминной структуры. В спектре IV в области 3180 — 2640 cm^{-1} имеет место наложение многих полос — картина, характерная для ассоциированных кислот. Полосы поглощения в области 1597 — 1615 и 1532 — 1577 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям —C=C— , сопряженным с карбонилом и фенилом. Эти полосы характерны также для ароматического кольца.

Специально проведенные опыты показали, что синтезированные нами ариламинохиноны, в отличие от других хинонов (хлоранил, дифенохинон, полисульфонфениленхиноны), не обладают дегидрирующей активностью по отношению к тетралину [11]. При обработке спиртовым раствором щелочи они не восстанавливаются в семихинонные радикалы [12]. Эти факты указывают на низкое значение окислительно-восстановительных потенциалов *bis*-(ариламино- или алкиламино)-хинонов и, в совокупности с данными об ИК-спектрах, на вклад хинон-*bis*-иминных структур. В большей степени это, по-видимому, характерно, для дианилино- и диметиламинохинонов. В таком случае, для них можно было бы представить образование полихелатов следующей структуры:



Наиболее характерной для ИК-спектров полихелатов является широкая интенсивная полоса поглощения в области $1450-1500 \text{ см}^{-1}$ со слабо выраженным подмаксимумом. Такое сильное уширение вызвано наложением полос по-

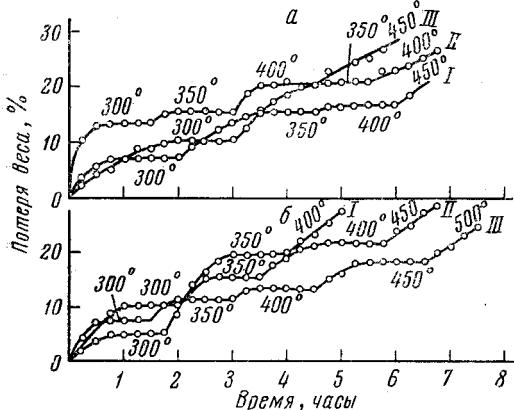


Рис. 2. Потери веса полихелатов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) при повышенных температурах в атмосфере аргона

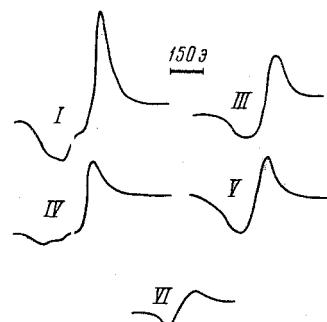


Рис. 3. Спектры ЭПР полихелатов меди

тлощения, характерных для колебаний карбонила, находящегося в хелатном узле, свободного карбонила, а также колебаний ароматического кольца и двойных связей. Интенсивность полосы поглощения свободного карбонила, положение которой совпадает с той же полосой в лиганде, резко уменьшается. Так как положение центра широкой полосы сильно зависит от характера металла (для $\text{Co} - 1450-1460$, для $\text{Cu} - 1480-1500 \text{ см}^{-1}$), его можно, по-видимому, отнести к максимуму поглощения карбонила, находящегося в хелатном узле. В ИК-спектрах полихелатов имеются интенсивные полосы поглощения $1240-1280$ и $1350-1380 \text{ см}^{-1}$.

Общим для спектров полихелатов является резкое уменьшение интенсивности или полное исчезновение полосы $3208-3255 \text{ см}^{-1}$, характерной для групп NH . Кроме того, появляется широкая полоса средней интенсивности с максимумом в области 3400 см^{-1} . Резкое уменьшение интенсивности

полос поглощения свободных карбонильных и NH-групп при переходе от лигандов к полихелатам позволяет отнести их к концевым группам.

Проведено предварительное исследование термостабильности полученных полимерных хелатов. Разложение на воздухе начинается при 250°. В этих условиях термостабильность полихелатов повышается при переходе от лиганда I (для Co — 82% за 2 часа, Cu — 72% за 105 мин.) к II и особенно к III (Co — 12% за 6 час., Cu — 15% за 6 час.). Однако в инертной атмосфере для полихелатов меди не наблюдается подобной зависимости (рис. 2).

Полихелаты Co не дают сигнала электронного парамагнитного резонанса, во всяком случае, в пределах чувствительности ЭПР-спектрометра. Полихелаты меди дают широкий сигнал ЭПР ($>100 \text{ э}$) (рис. 3), характерный для ионов двухвалентной меди, находящихся в хелатном узле; форма и ширина сигнала зависят от характера лиганда.

Для всех синтезированных полихелатов температурный ход электропроводности соответствует экспоненциальной зависимости $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$. Как видно из табл. 3, электропроводность и энергия активации проводи-

Таблица 3

Электрические свойства полихелатов

Полихелат		До 200°			До 250°		
лиганд	металл	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{150^\circ}, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{150^\circ}, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
I	Cu	0,94	4,0	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0,81	1,0	$2,0 \cdot 10^{-10}$
	Co	0,90	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	0,83	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$
II	Cu	1,04	3,0	$1,6 \cdot 10^{-12}$	—	—	—
	Co	0,99	$6 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	1,19	$2,8 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
III	Cu	1,09	9,6	$1,0 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
	Co	1,10	15	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,32	$3,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^{-13}$
IV	Cu	0,71	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0,72	2,1	$6,0 \cdot 10^{-9}$
	Co	0,96	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	0,93	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$
V	Cu	0,78	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	0,75	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{10}$
	Co	0,73	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
VI	Cu	—	—	$8,0 \cdot 10^{-12}$	—	—	—

ности изменяются в зависимости от характера заместителя и металла. Как правило, электропроводность полимерных хелатов меди выше электропроводности полихелатов кобальта. Возможно, это связано с большей упорядоченностью структуры полихелатов меди.

Считаем своим долгом выразить благодарность А. А. Дулову за исследование электрических свойств, а также Ю. М. Асееву и Т. В. Зеленецкой за снятие ИК-спектров некоторых полихелатов.

Выводы

- Получены полимерные хелаты взаимодействием некоторых N-замещенных диаминохинонов с солями меди и кобальта.
- Структура полихелатов подтверждена элементарным анализом и ИК-спектрами.
- Проведены предварительные исследования термостабильности полученных полихелатов.
- Полихелаты кобальта не дают сигнала ЭПР; сигнал ЭПР полихелатов меди — широкая линия, характерная для иона меди в хелатном узле.
- Температурная зависимость электропроводности полихелатов имеет экспоненциальный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., **1**, 1643, 1959.
2. Murray, M. Sprung, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 691, 1934.
3. R. M. Acheson, B. F. Sansom, J. Chem. Soc., 1955, 4440.
4. J. Leicester, Chem. Ber., **23**, 2794, 1890.
5. R. N. Harger, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 4545, 1924.
6. A. W. Hoffmann, Proc. Roy. Soc., **13**, 4, 1863.
7. H. Knapp, G. Schultz, Liebigs Ann. Chem., **210**, 187, 1881.
8. A. B. Thomas, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1843, 1957.
9. K. Wallenfels, W. Daberg, Tetrahedron, **20**, 1889, 1964.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
11. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. И. Смольченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 50.
12. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Берлин, Ж. теорет. и эксперим. химии, **1**, 511, 1965.

POLYMERIC CHELATES BASED ON 2,5-bis-(ARYLAMINOQUINONES)

A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, E. A. Abdulla-Zade

Summary

Linear polychelates of bivalent copper and cobalt on the basis of some 2,5-bis-(aryl amino)quinones and 2,5-bis-(N-methylamino) quinone have been prepared and their structure has been confirmed by elementary analysis and IR-spectra. Thermostability, electroconductivity and ESR-spectra of the polymers have been studied.