

2. Показано влияние величины и строения алкооксильного радикала на гидролитическую стабильность в процессах гетерогенного гидролиза. Путем гидролиза в щелочных средах синтезирован ряд монофункциональных катионитов, кажущиеся значения РК которых лежат в пределах 3,24—4,85.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
1 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Сб. Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 57.
2. J. Kennedy, J. Appl. Chem., 9, 26, 1959.
3. В. М. Дзиомко, Сб. Химические реагенты и препараты, 1965, вып. 27, стр. 339.
4. V. M. Clark, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1960, 2030.
5. R. F. Mudsoo, D. S. Harper, J. Chem. Soc., 1958, 1356.
6. E. Cherbiliecz, Helv. chem. acta, 43, 1148, 1960.
7. L. Larson, Acta chem. scand., 12, 1226, 1958.
8. R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., 1956, 2463.
9. W. Gerard, W. J. Green, R. A. Nutkins, J. Chem. Soc., 1962, 4076.
10. E. Blumental, B. M. Herbert, Trans. Faraday Soc., 41, 611, 1945.
11. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Т. А. Черкасова, М. М. Сергеева, Авт. свид. 184 449, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
12. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, И. В. Самборский, Ж. прикл. химии, 32, 1238, 1964.
13. С. Фишер, Р. Кунин, Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 459.

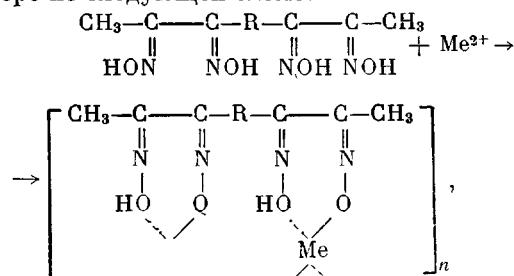
УДК 541.64:678.86

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ бис-[n-(1,2-ДИОКСИМПРОПИЛ) ФЕНИЛА], бис-[n-(1,2-ДИОКСИМПРОПИЛ) ФЕНИЛОКСИДА И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. В. Коршак, М. С. Миркамилова, Н. И. Бекасова

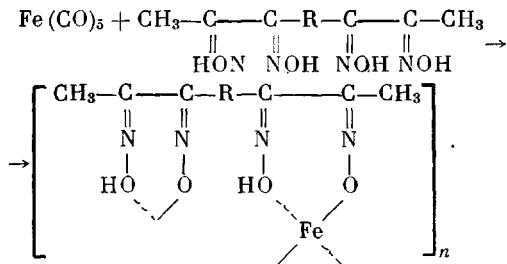
Из литературных данных [1] известно, что координационный полимер на основе бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и ацетата Ni^{2+} обладает значительной растворимостью в пиридине. Нам казалось интересным исследовать растворимость и другие свойства ряда координационных полимеров, полученных на основе бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенила], бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных металлов, о синтезе которых в литературе имеются лишь патентные данные [2].

С этой целью были синтезированы координационные полимеры из бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенила] и бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных металлов: Ni, Co, Cu, Fe и Pd. Эти полимеры получали взаимодействием эквимолярных количеств указанных бис-диоксимов и уксуснокислых солей Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} или азотнокислого палладия (Pd^{2+}) в спиртовом растворе по следующей схеме:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}$.

Из литературных данных [3] известно, что пентакарбонил железа реагирует с ацетилацетоном с образованием ацетилацетоната Fe^{2+} . В данной работе пентакарбонил железа использовали для синтеза координационных полимеров, содержащих Fe^{2+} . Взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с вышеуказанными лигандами протекало в этаноле при облучении УФ-светом, вероятно, по следующей схеме:



В ИК-спектрах полимеров, содержащих Fe^{2+} , отсутствуют полосы поглощения, характерные для групп CO (2000 cm^{-1}).

Все полученные полимеры, содержащие железо, медь, никель, кобальт и палладий, имеют вид мелкодисперсных окрашенных порошков, практически нерастворимых в воде, эфире, спиртах, хлороформе, ароматических углеводородах, в диметилформамиде и диметилсульфоксиде; они разрушаются под действием концентрированных серной, соляной и азотной кислот.

Некоторые из них частично растворяются в пиридине, причем полимеры, полученные на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида растворяются в пиридине в большей степени, чем полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] (см. таблицу). Наиболее растворим полимер из бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и Ni^{2+} , его приведенная вязкость в пиридине равна 0,07.

Выходы, некоторые свойства и элементарный анализ полученных координационных полимеров представлены в таблице.

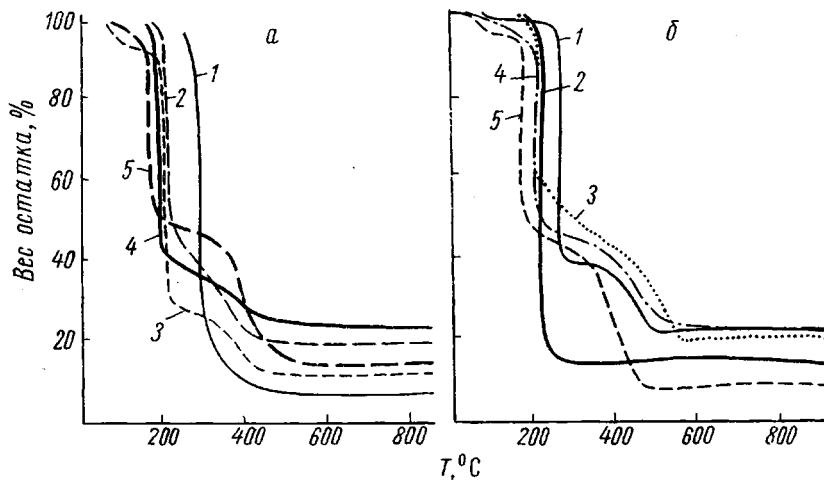
Некоторые свойства координационных полимеров, синтезированных на основе бис-(1,2-диоксимов) и двухвалентных металлов

Лиганд	Металл	Выход	Растворимая часть, %	Температура, при которой происходит потеря веса полимера 10% *	Элементарный анализ					
					найдено, %			вычислено, % **		
					C	H	Me	C	H	Me
<i>Bis</i> -[<i>n</i> -(1,2-диоксимпропил)фенил]	Ni	55	14	295	52,14	4,30	14,9	52,5	3,9	15,3
	Co	64	Нераств.							
	Cu	64,5	12,5	220	51,98	3,55	13,85	52,5	3,9	14,3
	Fe	70	10	195	52,05	3,75	14,52	52,3	3,8	15,3
	Pd	70	Нерастворим	170	52,1	4,5	12,74	52,6	3,94	13,5
<i>Bis</i> -[<i>n</i> -(1,2-диоксимпропил)фенил]оксид				248	48,2	3,90	22,94	47,1	3,52	23,15
	Ni	55	10	290	49,90	4,5	13,9	50,7	3,76	14,7
	Co	60	9	210	49,2	3,9	12,5	50,6	3,76	13,8
	Cu	62,5	18	190	49,89	3,56	13,45	50,2	3,74	14,7
	Fe	68	15	160	50,97	4,35	12,87	51,02	3,8	13,16
	Pd	67	Нерастворим	240	45,06	3,5	23,5	45,7	3,45	22,4

* См. термогравиметрические кривые.

** Расчет производили по брутто-формуле элементарного звена полимеров: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{Me}$ и $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_5\text{Me}$.

Все полученные координационные полимеры разлагаются, не плавясь, при определенных температурах. Термогравиметрическое исследование полимеров (рисунок) показало, что их термическая устойчивость зависит, в основном, от характера металла и лишь в незначительной степени от хелатирующего лиганда. Полимеры, полученные на основе *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенола] и двухвалентных металлов, несколько более термо-



Термогравиметрические кривые координационных полимеров из *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] (а), *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида (б) и двухвалентных металлов:
1 — Ni; 2 — Pd; 3 — Co; 4 — Cu; 5 — Fe

стойки, чем полимеры на основе *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида (рисунок). Наиболее термостойким оказался полимер из *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и ацетата Ni^{2+} — его температура разложения $\sim 265^\circ$. По термической стабильности полученные координационные полимеры можно расположить в ряд:



ИК-спектры полученных координационных полимеров аналогичны ИК-спектрам исходных *бис*-(1,2-диоксимах).

Полосы поглощения, соответствующие гидроксильным группам (3250 cm^{-1}), в полимерах выражены более слабо, чем в исходных *бис*-(1,2-диоксимах).

Нам не удалось получить координационных полимеров в растворе в этаноле на основе указанных *бис*-(1,2-диоксимах) и следующих двухвалентных металлов: стронция, рубидия, ртути, магния, марганца, хрома, кадмия, цинка, свинца.

Экспериментальная часть

Синтез *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида осуществляли по методике, описанной Джонсоном, Торнтоном и Веббом [1]. Выход *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] 38%, т. пл. 360° (по литературным данным т. пл. 360°).

Выход *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида 35%, т. пл. $281-282^\circ$ (по литературным данным т. пл. $279-280^\circ$ [1]).

Координационный полимер на основе *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и ацетата никеля. К суспензии 0,76 г *бис*-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] в 20 мл этанола прибавляли при перемешивании 0,38 г ацетата никеля в 80 мл этанола, и реакционную смесь нагревали при перемешивании и 80° в течение 2 час. Цвет раствора становился кирпичным. Осадок отфильтровывали, промывали водой (для удаления непрореагировавшего ацетата никеля). Далее

осадок экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом, спиртом и эфиром до полной очистки от исходных веществ, затем сушили до постоянного веса в вакууме над P_2O_5 .

Аналогичным образом были получены координационные полимеры с Cu, Co, Pd, а также полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида.

Координационный полимер на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] и пентакарбонила железа. К суспензии 0,5121 г бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила] в 20 мл этанола в среде азота прибавляли 0,246 мл пентакарбонила железа. Реакционную смесь при перемешивании облучали УФ-светом (УФ-лампа мощностью 600 вт) в течение 10 час. Полученный темно-фиолетовый осадок отфильтровывали и под азотом промывали хлороформом для освобождения от оставшегося пентакарбонила железа. Дальнейшую очистку и сушку вели так же, как и в предыдущем случае.

Аналогично был получен координационный полимер на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и пентакарбонила железа.

Элементарный анализ полученных полимеров представлен в таблице.

Выводы

1. Получены и охарактеризованы координационные полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила], бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных меди, кобальта, никеля, железа и палладия.

2. Термическая стабильность для данных полимеров зависит в основном от природы металла и убывает в ряду: Ni > Pd > Co > Cu > Fe.

3. Координационные полимеры на основе бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)-фенил]оксида обладают большей растворимостью в пиридине, чем соответствующие полимеры из бис-[*n*-(1,2-диоксимпропил)фенила].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Jones, D. A. Phornton, R. F. Webb, Makromolek. Chem., 49, 62, 1961.
2. Англ. пат. 949848; РЖХим, 1965, 17C220II.
3. J. W. Fisch, J. J. Lagowski, Inorg. Chem., 4, 910, 1965.

УДК 678.744.678.01:54

ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Л. В. Кондратьева, Б. В. Котов, Е. Л. Гефтер,
В. И. Серенков*

Проблема защиты полимерных материалов от радиационных повреждений применением небольших количеств добавок представляет собой значительный интерес. В качестве защитных добавок применялись органические соединения различных классов, в том числе некоторые фосфорсодержащие соединения [1, 2]. Однако систематическое исследование влияния структуры последних на их защитное действие ранее не проводилось.

Предмет этого исследования — выяснение защитного эффекта некоторых фосфороганических соединений различного строения.

Защитное действие фосфороганических соединений проверяли на полиметилметакрилате (ПММА), так как при его облучении в нем наблю-