

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 3

УДК 678.744:678.01:54.678.86.81

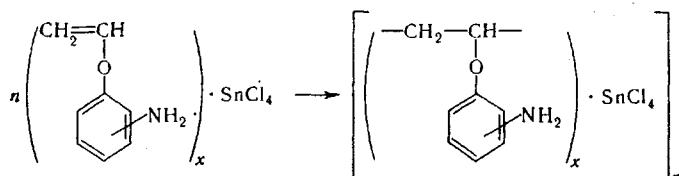
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ
ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ВИНИЛОКСИАНИЛИНОВ

*М. Ф. Шостаковский, К. В. Запунная, Г. Г. Скворцова,
С. М. Тырина, З. В. Степанова, М. А. Андриянов*

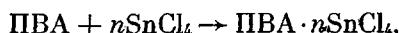
В предыдущих работах нами описаны получение и исследование при помощи ИК-спектров комплексных соединений четыреххлористого олова и винилоксианилинов (ВА) различного строения [1—4]. Целью данного исследования является синтез полимерных комплексов на основе ВА и гидратного хлорного олова, а также изучение их свойств для установления некоторых перспективных путей использования.

На основании проведенных экспериментов было найдено, что в определенных условиях реакции ВА с хлорным оловом образуются не мономерные соединения состава $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{Lig}$, а полимеры типа $(\text{SnCl}_4 \cdot x\text{Lig})_n$. В пользу этого свидетельствуют различия в свойствах (растворимость, температура плавления, УФ-спектры) комплексных соединений одного и того же состава, а также соединений $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{Lig}$, где x изменяется от 2 до 14.

Ряд авторов называет подобные комплексы «ассоциатами» [5, 6]. Однако в данном случае, учитывая ненасыщенный характер молекулы лиганда ВА, есть основания предполагать образование винилового полимера, координационно связанного с атомами олова. Оловосодержащие полимеры могут образоваться при полимеризации активных комплексов мономера с катализатором, возникших в стадии инициирования катионной полимеризации ВА [1]:



Возможно также и взаимодействие хлорного олова с образовавшейся ранее полимерной цепью по схеме:



где ПВА — поливинилоксианилин.

Действительно, при обработке низкомолекулярного полиметавинилоксианилина избытком SnCl в *m*-крезоле был получен полимер, содержащий 10,2% Sn, что приблизительно соответствует составу $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{VA}$. Полученный оловосодержащий полимер имеет менее интенсивную светло-коричневую окраску, более низкую температуру плавления и приобретает хорошую растворимость в воде и этаноле, по сравнению с нерастворимым

в этих средах исходным полимером. Его спектр (рис. 1, кривая 3), так же как и спектр исходного полиметавинилоксианилина (кривая 2), не содержит полос колебаний винильной группы и имеет интенсивное поглощение в области $2800-3550 \text{ см}^{-1}$. Распространение поглощения колебаний в сторону больших частот свидетельствует об участии неподеленной пары электронов азота аминогруппы в образовании координационной связи с атомом олова. В области 1200 см^{-1} происходит перераспределение

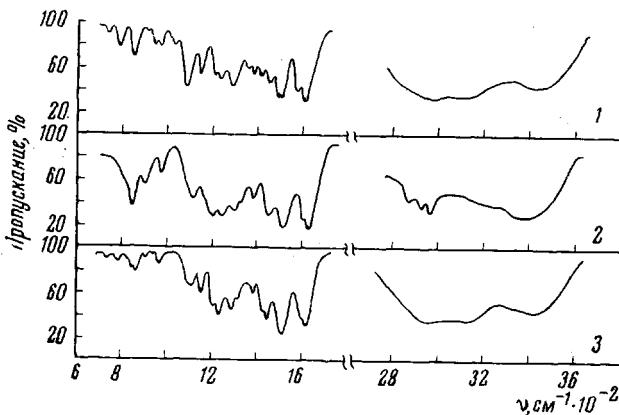


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — полимер, полученный взаимодействием *m*-ВА и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1 : 1; 2 — поли-*m*-винилоксианилин; 3 — продукт взаимодействия поли-*m*-винилоксианилина и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

интенсивности полос по сравнению со спектром исходного полимера и появляется четкая полоса 1158 см^{-1} , которую, по-видимому, можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием атома олова с кислородом эфирной группы. Аналогичный ИК-спектр имеет полимер, полученный при взаимодействии эквимолярных количеств *m*-винилоксианилина с хлорным оловом при 20° в течение 20 час.

Влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителя и концентрации хлорного олова на выход, состав и свойства олово содержащих полимеров изучали на примере взаимодействия гидратного хлорного олова и *o*-винилоксианилина (*o*-ВА).

Установлено, что в интервале от -60 до $+60^\circ$ в течение 30 мин. *o*-ВА легко взаимодействует с катализитическим количеством SnCl_4 (5%). Наиболее низкий выход — 10%, наименьшее содержание Sn (2–4%) и до 55% С имели продукты, полученные при -60 и -40° . При этом выделяются белые иглы, примерно отвечающие по составу $\text{SnCl}_4 \cdot 8\text{VA}$, хорошо растворимые в этиловом спирте, ацетоне и воде. Рентгенографическим анализом показана кристалличность их структуры. По-видимому, при низких температурах быстрее протекает процесс полимеризации ВА, чем комплексообразования.

При повышении температуры от -20 до $+20^\circ$ в реакцию вовлекается больше четыреххлористого олова и образуются аморфные желтые порошки состава $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{VA}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{VA}$ с выходом до 20%. При дальнейшем повышении температуры происходит катионная полимеризация ВА, для полного завершения которой необходимо продолжительное время.

На свойства комплексных соединений *o*-ВА и SnCl_4 оказывает влияние продолжительность их нахождения в реакционной среде (табл. 1).

Так, изменение времени реакции от 0,25 до 168 час. способствовало повышению т. пл. комплексов от 120 до 180° и понижению их растворимости в воде, спирте, ацетоне. Элементарный состав соединений, полученных в этой серии опытов, приблизительно одинаков (С 47,9; Н 4,5; Sn 14,8%).

и соответствует соотношению $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{VA}$. Видимо, свойства этих соединений зависят, в основном, от величины коэффициента полимеризации.

Использование в качестве растворителей диоксана, тетрагидрофурана и этанола показало, что в этом случае реакция *o*-ВА с SnCl_4 протекает значительно медленнее, чем в диэтиловом эфире. С небольшим выходом из среды диоксана удалось выделить продукты состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{VA}$ только через 24 часа, а из раствора в тетрагидрофуране — через 48 час.

Таблица 1

Влияние продолжительности реакции на температуру плавления и выход комплексных соединений ВА с хлорным оловом при 20°

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мол. %	Время, часы	Т. пл., °C	Выход, %	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мол. %	Время, часы	Т. пл., °C	Выход, %
3	0,16	120—125	3,1	5	0,5	135—138	18,6
3	0,25	130—140	4,2	5	1	120—125	19,4
3	0,5	130—132	6,4	5	5	120—125	18,7
3	2,0	120—125	5,7	5	24	146—150	15,7
3	20	175—180	9,2	5	48	152—162	22,9
5	0,25	130—133	16,9	5	168	160—165	30,1

Установлено, что лучшим растворителем для реакции ВА с хлорным оловом является диэтиловый эфир. Это можно объяснить, по-видимому, легкостью вытеснения мономером ВА молекулы диэтилового эфира из его комплекса с хлорным оловом, образование которого предшествует течению основной реакции. В пользу этого соображения свидетельствуют данные Невской о вытеснении фурфуролом и бензальдегидом диэтилового эфира из его комплекса с хлорным оловом [7], а также объяснение Гей-Лордом и Марком механизма стереорегулярной катионной полимеризации простых виниловых эфиров под влиянием комплексов диэтилового эфира с BF_3 [8].

Увеличение концентрации SnCl_4 ускоряет появление твердой фазы в реакционной среде. Так, в присутствии 1% $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осадок полимера появляется только через 48 час., в то время как при добавлении к *o*-ВА 5% $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и более осадок появляется сразу же при слиянии компонентов.

Таблица 2

Свойства оловосодержащих полимеров, полученных при различной концентрации хлорного олова, 20° в диэтиловом эфире

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мол. %	Т. пл., °C	Найдено, %				Выход, %
		C	H	Sn	Cl	
1	—	63,24	6,13	4,92	7,55	8,6
2	135	48,58	4,45	15,74	16,18	0,5
3	134	47,42	4,39	15,96	17,28	10,6
10	136	—	—	—	—	12,5
25	127	41,37	5,57	16,17	20,67	80,6
50	178	38,19	4,86	19,08	21,62	100

Как видно из табл. 2, выход полимерного комплекса прямо пропорционален концентрации последнего. При большом избытке ВА образуются соединения состава $(\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{VA})_n$, а при исходных концентрациях хлорного олова больше 25% — комплексы $(\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{VA})_n$ и $(\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{VA})_n$.

Комплексные соединения *o*-ВА, полученные в присутствии различных концентраций хлорного олова, исследовали при помощи УФ-спектров поглощения. Всем УФ-спектрам присуща общая тенденция к смещению аб-

сорбционных полос в коротковолновую область в среднем на 12—26 мкм (рис. 2). При этом, чем больше SnCl_4 было взято в реакцию, тем сильнее типсохромный сдвиг. Такое смещение максимумов является подтверждением донорно-акцепторного характера взаимодействия ВА с хлорным оловом. Кроме того, различия в интенсивности и положении максимумов на спектрах оловосодержащих соединений, по-видимому, могут быть также объяснены различной степенью их полимеризации.

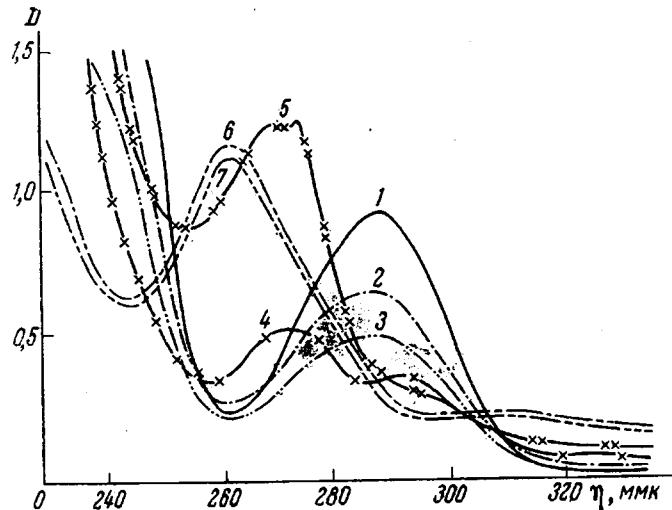


Рис. 2. УФ-спектры:
o-ВА (1) и его комплексных соединений с 2 (2); 3 (3); 5 (4);
10 (5) и 50% (6, 7) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В результате проведенных исследований разработан способ получения оловосодержащих полимерных комплексов на основе винилоксианилинов и SnCl_4 [9]. Наиболее эффективна реакция протекает при эквимолярном соотношении компонентов в среде диэтилового эфира при 20° в течение 20 час.

Определение термостабильности оловосодержащих полимеров o-, m и n-ВА показало, что уменьшение веса в основном начинается с 150° (рис. 3); 50%-ная потеря в весе наблюдается для всех полимеров выше 300°. Наиболее термоустойчив полимерный комплекс n-ВА и SnCl_4 .

Проведены измерения сопротивления полимерных комплексных соединений o-, m-, n-ВА с четыреххлористым оловом при различных температурах (рис. 4). Показано, что имеет место положительный температур-

Таблица 3

Электрические свойства комплексов o-, m- и n-ВА с SnCl_4

Лиганд	Состав комплекса	Проводимость		Энергия активации проводимости, эв
		$\sigma_{20} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_0 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
o-ВА	2 : 1	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$6 \cdot 10^{16}$	2,24
m-ВА	3 : 1	$2,5 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^6$	1,57
n-ВА	3 : 1	$5,0 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{18}$	2,4

ный ход сопротивления, особенно ярко проявившийся для комплекса n-ВА. Так, в интервале от 60 до 160° логарифм его сопротивления меняется от 13 до 5* (табл. 3).

* Электрофизические измерения проведены М. Ф. Башкировым.

Полученные данные свидетельствуют о довольно большой ширине запретной зоны. На основании полученных сведений можно предполагать, что комплексные соединения ВА с хлорным оловом представляют собой интересный объект для дальнейшего исследования их электрофизических свойств и являются потенциальными полупроводниками.

Изучение фармакологических свойств новых комплексных органических соединений представляет несомненный интерес. В связи с этим были

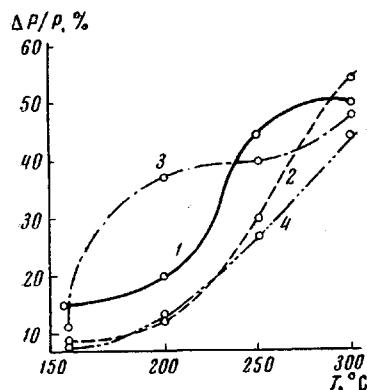


Рис. 3. Термостабильность олово-содержащих полимеров:

1 — $(\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{o-BA})_n$; 2 — $(\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{o-BA})_n$; 3 — $(\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{m-BA})_n$;
4 — $(\text{SnCl}_4 \cdot 3n\text{-BA})_n$

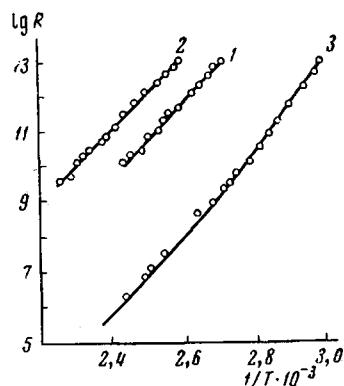


Рис. 4. Зависимость логарифма сопротивления от обратной абсолютной температуры олово-содержащих полимеров на основе o-ВА (1); m-ВА (2) и n-ВА (3)

проводены исследования действия полимерных комплексов ВА на живой организм, а также на различные болезнетворные микроорганизмы. Было установлено, что полимерный комплекс o-ВА обладает гермистатической активностью в отношении всех испытанных организмов (стафилококк, стрептококк, кишечная, брюшнотифозная, дизентерийная и дифтерийная палочки). Наиболее выражена бактериостатическая активность в отношении кислотоупорных бактерий, особенно палочек туберкулеза человека (1 : 125 000), птичьего туберкулеза (1 : 250 000) *.

Экспериментальная часть

Исходные o-, m- и n-ВА получены из соответствующих аминофенолов и ацетиlena по реакции Фаворского — Шостаковского с применением методики [10]. Много-кратно перегнанные в вакууме, в токе азота они имели следующие константы: o-ВА т. кип. 90°/10 мм, d_{4}^{20} 1,0677, n_D^{20} 1,5715; m-ВА т. кип. 94°/1 мм; d_{4}^{20} 1,0759; n_D^{20} 1,5820; n-ВА т. кип. 113°/10 мм, d_{4}^{20} 1,0758, n_D^{20} 1,5764.

Хлорное олово применяли в виде его кристаллогидрата $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч. Большинство исследуемых полимерных комплексов было получено из эфирных растворов хлорного олова и соответствующего лиганда в герметичном боксе, в атмосфере сухого очищенного азота. Выделявшиеся при этом осадки отделяли от раствора и промывали несколько раз 150—250 мл сухого диэтилового эфира, затем высушивали в вакууме до постоянного веса. Смолообразные продукты растворяли в безводном этаноле и осаждали большим избытком сухого диэтилового эфира. Полученные осадки отделяли декантацией раствора, промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Получение олово-содержащего полимера o-ВА. К 3,5 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл сухого диэтилового эфира, приливают 1,4 г o-ВА. Через 20 час. образуется зеленовато-желтая прозрачная смола, которую отмывают от непрореагировавших веществ двукратным переосаждением из раствора в 10 мл этанола 100 мл диэтилового эфира. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают и высушивают до постоянного веса. Выход 80,4%, т. пл. 198—200°. Полимер растворим в этаноле и воде, нерастворим в бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе, CCl_4 и диэтиловом эфире.

Найдено, %: C 36,49; H 4,80; Sn 19,41; Cl 27,55.

* Исследования антимикробного действия полимерных комплексов ВА и SnCl_4 проведены во ВНИИХФИ им. С. Орджоникидзе С. М. Миловановой.

Взаимодействие *o*-ВА с $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 40°. Раствор 0,35 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 2,5 мл сухого диэтилового эфира и *o*-ВА предварительно выдерживают при 40° в термостате в течение 15 мин, затем сливают вместе. При этом появляется красноватое окрашивание раствора. Смесь выдерживают в термостате 2 часа; образовавшуюся бурую вязкую массу многократно промывают диэтиловым эфиром и высушивают в вакууме до постоянного веса. Выход 27,4%, т. пл. 115°. Найдено, %: Sn 12,82. $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Sn}$. Вычислено, %: Sn 12,69

Полимеризация *m*-ВА. К 2,13 г *m*-ВА при охлаждении до -20° в токе азота добавляют раствор 0,11 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживают в термостате при 60° в течение 144 час. Измельченный в порошок продукт реакции помещают в аппарат Сокслета и отмывают кипящим диэтиловым эфиром до отрицательной пробы на хлор. Очищенный полимер сушат в вакууме до постоянного веса. Выход поли-*m*-ванилоксианилина — 98% от веса мономера, т. пл. 190°, $[\eta] = 0,82$, мол. вес 648. Молекулярный вес определен вискозиметрически в пиридине с применением уравнения Марка — Хаувинка $[\eta] = 1,44 \cdot 10^{-4} M^{0,98}$.

Синтез координационного оловосодержащего полимера на основе поли-*m*-ванилоксианилина. К 0,42 г темно-коричневого порошка поли-*m*-ванилоксианилина, растворенного в 8 мл *m*-крезола, приливают 1,62 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 4,5 мл *m*-крезола. Реакцию проводят в боксе, в атмосфере сухого азота. Через сутки выпавший хлопьевидный осадок отделяют от раствора, промывают 450 мл сухого диэтилового эфира. Полученный светло-коричневый порошок высушивают до постоянного веса. Получают 0,55 г полимерного комплекса *m*-ВА с SnCl_4 ; т. пл. 183°. Найдено, %: C 43,88; 44,01; H 5,43; 5,52; Sn 10,18; 10,22. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4 в области 240—340 мк. Концентрация исследуемых растворов 0,04 г/л, толщина слоя 1 см; растворитель — этиловый спирт. ИК-спектры были сняты Н. Н. Чипаниной на спектрометре UR-10 в области 400—3500 см⁻¹ с призмами из КBr, NaCl, LiF. Твердые образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КBr.

Термическую устойчивость полимеров определяли на воздухе при 150, 200, 250, 300°. Навеску полимера 0,25—0,30 г помещали в ампулу из термостойкого стекла и нагревали на бане из сплава Вуда при заданной температуре в течение 1 часа.

Выходы

Взаимодействием ванилоксианилинов с хлорным оловом синтезированы оловосодержащие полимеры, исследованы их свойства, состав и строение. Выявлена высокая бактериостатическая активность полимерного комплекса *o*-ванилоксианилина с хлорным оловом.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

- М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Сб. Карбонепные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 216.
- М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Докл. АН СССР, 149, 862, 1963.
- М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, З. В. Степанова, Н. Н. Чипанина, М. А. Андриянов, Ж. общ. химии, 36, 2084, 1966.
- К. В. Запунная, Г. Г. Скворцова, З. В. Степанова, Н. Н. Чипанина, Ж. общ. химии, 37, 571, 1967.
- W. R. Frost, Canad. J. Chem., 29, 1075, 1951.
- И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочетков, Докл. АН СССР, 161, 111, 1965.
- Ю. А. Невская, Диссертация, 1954.
- Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1964.
- М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Авт. свид. СССР № 19023; Бюлл. изобретений, 1966, № 1.
- М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, Ю. М. Фарштейн, Ж. общ. химии, 31, 3226, 1961.

STUDY OF SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF TIN POLYMERIC COMPLEXES OF VINYLHYDROXYANILINES

*M. F. Shostakovskii, K. V. Zapunnaya, G. G. Skvortsova,
S. M. Tyrina, Z. V. Stepanova, M. A. Andrianov*

Summary

For the first time tin containing polymers based on the reaction of vinylhydroxyaniline with tin tetrachloride have been synthesized and the role of different conditions on the reaction have been studied. Behavior, composition and structure of coordination compounds of vinylhydroxyaniline and SnCl_4 are studied with physicochemical methods. Electrophysical properties and bacteriopholic behavior have been determined.