

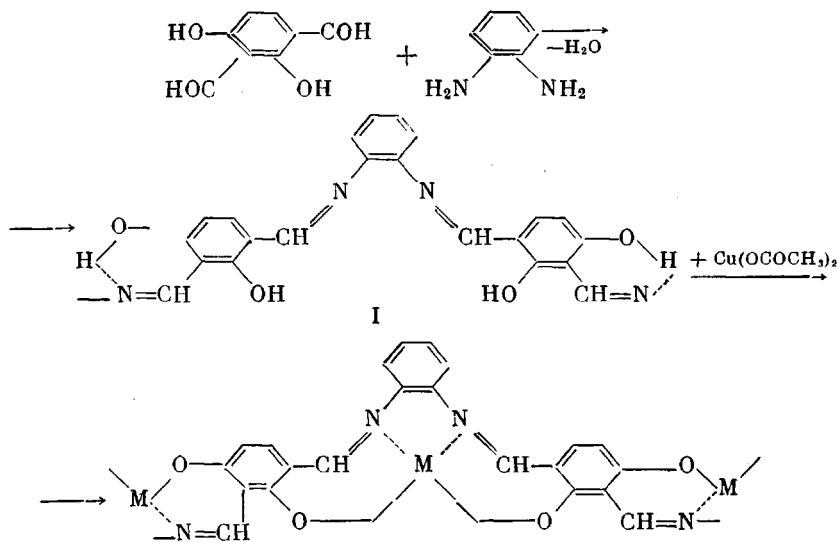
**СИНТЕЗ ПОЛИХЕЛАТА МЕДИ НА ОСНОВЕ
РЕЗОРЦИНДИАЛЬДЕГИДА И *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА**

**Т. Н. Лебсадзе, К. А. Чхартишвили,
И. Я. Павленишвили, М. Т. Гугава**

Полимерные хелаты металлов обладают особыми физико-химическими свойствами, в частности, многие из них отличаются высокой термоустойчивостью [1—5].

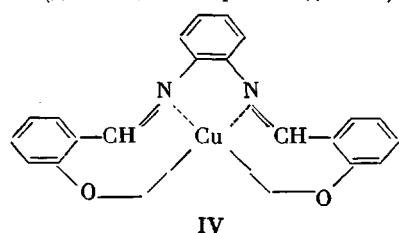
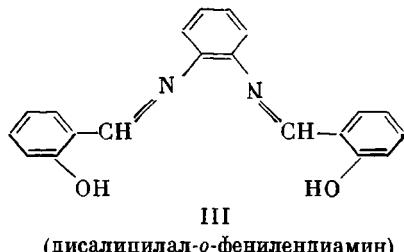
Представлялось интересным синтезировать полихелат меди на основе резорциндиальдегида и *o*-фенилендиамина, тем более что в литературе подобный полимер не описан.

Полихелат меди был синтезирован по следующей схеме:

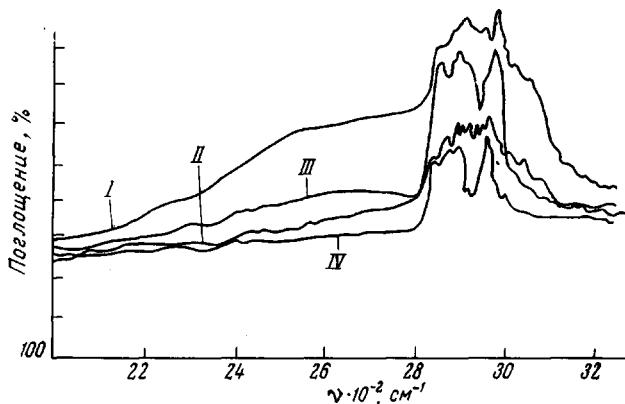


где $M = \text{Cu}$

Для изучения строения полимеров I и II нами в качестве эталонных веществ были использованы вещества III и IV, синтезированные по методике [5]:



Сняты ИК-спектры III и IV, а также полишифового основания I и его хелатного производного II. Во всех исследуемых соединениях частоты, соответствующие валентным колебаниям группы C=N, найдены в области 1615 cm^{-1} , что согласуется с интерпретацией других авторов [6–8]. Оказалось, что частоты, соответствующие валентным колебаниям OH-групп, связанных внутримолекулярной водородной связью, в соединениях I



ИК-спектры соединений I—IV, снятые в вазелиновом масле

и III находятся в области $2500\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ (рисунок). В хелатах II и IV максимумы поглощения, соответствующие внутримолекулярной водородной связи, полностью отсутствуют (см. рисунок).

Изучена термостабильность полихелата меди. Так, потеря в весе при нагревании полихелата на воздухе при 400° в течение 3 час. составляет 7,58 %, при 500° в тех же условиях — 15,16 %.

Экспериментальная часть

Синтез полишифового основания (I). Резорциндиальдегид был получен нами по методике [9]; т. пл. 126° (по лит. данным т. пл. 127°). К горячему раствору 3,84 г резорциндиальдегида в 100 мл ацетона прибавляют раствор 0,56 г о-фенилендиамина (перекристаллизован из хлороформа, т. пл. $103,8^\circ$), в 15 мл метанола. Выпавший темно-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, ацетоном и эфиром, сушат 8 час. в вакууме при 80° .

Синтезированное I — аморфный порошок оранжевого цвета, нерастворимый в воде и в органических растворителях. При нагревании I довольно трудно растворяется в диметилформамиде; это вещество растворимо в серной кислоте с образованием раствора красного цвета.

Найдено, %: С 70,53; Н 4,63; N 11,70.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: С 70,58; Н 4,20; N 11,76.

Синтез полимерного хелата меди (II). К горячему раствору 0,01 моля I в диметилформамиде при перемешивании добавляют раствор 0,01 моля ацетата меди в диметилформамиде. Выпавший осадок полихелата меди центрифигируют, промывают диметилформамидом, затем ацетоном и несколько раз водой до отрицательной реакции на Cu^{++} с H_2S .

Синтезированный II — мелкодисперсный аморфный порошок темно-коричневого цвета, нерастворимый в воде и во многих растворителях; II разлагается в соляной и серной кислотах и не плавится до 700° .

Найдено, %: С 56,13; Н 3,22; N 9,22; Cu 21,15.
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$. Вычислено, %: С 56,18; Н 2,67; N 9,36; Cu 21,07.

Выводы

Поликонденсацией резорцинидиальдегида с о-фенилендиамином в присутствии ацетата меди впервые синтезирован термостойкий полихелат меди.

Институт кибернетики
АН ГрузССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvell, N. Tagko, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 832, 1958.
2. C. S. Marvell, R. V. Pusiguroge, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2668, 1959.
3. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, Высомолек. соед., **2**, 1560, 1960.
4. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Ж. аналит. химии, **6**, 186, 1951.
5. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, З. А. Фадеева, Ж. аналит. химии, **7**, 120, 1952.
6. L. E. Clougherty, J. A. Souse, G. M. Wegman, J. organ. Chem., **22**, 4621, 1957.
7. G. F. Svatos, C. Curren, J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6159, 1955.
8. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Папова, Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, **39**, 1002, 1965.
9. Beistrins, Handbuch der Organischen Chemie, 8, Vierte Auflage, 402, 1925.

УДК 678.744 : 678.01 : 54

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

*Ю. И. Федоров, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов,
В. П. Лебедев*

Эфиры поливинилового спирта и коричной кислоты (ЭПК) используются в качестве светочувствительных соединений в полиграфии, микро-радиоэлектронике, радиотехнике и т. д. [1, 2].

Нами исследовались фотохимические превращения ЭПК под воздействием УФ-облучения физико-химическими методами.

В ИК-спектрах необлученного ЭПК в интервале частот 800—680 см^{-1} наблюдались полосы поглощения 780, 750, 730 и 680 см^{-1} , характеризующие монозамещенные бензолы в эфирах коричной кислоты. После получасового облучения в ИК-спектрах появлялась полоса поглощения при 700 см^{-1} , интенсивность которой возрастила при последующем облучении. Появление этой полосы поглощения указывает на имеющие место замещения в бензольном кольце эфира, аналогично наблюдаемым при образовании труксиновых и труксиловых кислот [1]. Последние, не обладая двойными связями, имеют полосы поглощения в 700 см^{-1} [3]. Другим подтверждением возникновения замещений нового типа является сдвиг частоты 1620 см^{-1} в коротковолновую область. Наблюдалось резкое уменьшение интенсивности или полное исчезновение полос поглощения, характеризующих связь C=C (1640, 1580, 1360, 985 см^{-1}). Характерная для необлученного ЭПК полоса поглощения 1710 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C=O групп сложно-эфирной связи, находящейся в сопряжении с двойной связью, после облучения смещается до 1740 см^{-1} , что, по-видимому, связано с реакцией раскрытия двойной связи, а следовательно, и нарушением сопряжения. Эти данные не противоречат процессу циклизации ЭПК под действием УФ-лучей за счет раскрытия двойных связей.