

2. Агтарян О. С., Элизан Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
3. Агтарян О. С., Асратян Г. В., Элизан Г. А., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 630.
4. Микарян К. А., Воробей Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е.—ВМС, 1968, Б10, с. 757.
5. Mayn F., Hewys F.—J. Am. Chem. Soc., 1914, № 66, p. 1534.
6. Багдасарян Х. С.—Теория радикальной полимеризации, М., 1966, с. 255
7. Allrey T., Price C.—J. Polym. Sci., 1947 № 2, p. 101.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 155—169 (1996 г.)

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА.

С. А. САРГИСЯН, К. С. МАРГАРЯН, А. Г. СМБАТЯН и С. Г. МАЦОЯН

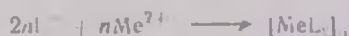
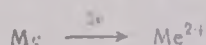
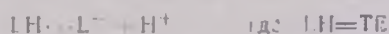
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 XII 1995

Полиазотистые гетероциклические лиганды привлекают внимание исследователей в связи с тем, что при взаимодействии с солями металлов они образуют полиядерные комплексные соединения, т. е. полимерные хелаты, обладающие каталитическими, магнитными и другими ценными свойствами. Однако синтез таких соединений обычными химическими методами связан с некоторыми трудностями [1]. В этом отношении электрохимический метод синтеза может оказаться весьма перспективным при получении таких соединений [1, 2].

Нами электрохимическим методом были синтезированы и исследованы полимерные хелаты ряда металлов тетразола в водной среде.

Электросинтез полихелатов (ПХ) осуществляли как в бездиафрагменных, так и в электролизерах с катионообменными диафрагмами. Во всех случаях как в водных, так и в абсолютных органических растворителях (ацетонитрил, диметилформамид, этанол, метанол), в отличие от диазолов и триазолов [3, 4], комплексообразование тетразола происходит в анодном пространстве. Поскольку тетразол (ТЕ) обладает выраженным кислотным свойством (для ТЕ $K_a = 1,28 \cdot 10^{-5}$ [5]), то механизм образования ПХ, особенно в водных растворах, можно представить следующей схемой:



Результаты элементного анализа полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротониро-

ванного тетразола и разное количество связанной (причем чрезвычайно трудно удаляемой) воды. Полученные соединения, представляют собой окрашенные неплавкие порошки, не растворимые в воде и других органических растворителях, что не позволило определить их молекулярные массы и значения n (табл. I).

Состав и строение ПХ подтверждены данными ИК спектроскопии, результатами элементного и термогравиметрического (ТГА) анализов.

При рассмотрении ИК спектров в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, где проявляются торсионные колебания кольца [6], видно, что в спектрах ПХ металлов в этой области, как и у лиганда, присутствует по одной полосе: 670 (TE) , 705 (Fe) , 690 (Co) , 705 (Ni) , 700 (Mn) , $680\text{ (Cu)}\text{ см}^{-1}$. Согласно спектру, в этой области можно судить о координации лиганда [6].

В отличие от спектра исходного ТЕ, в ИК спектрах ПХ полностью отсутствуют полосы поглощения валентных (3710 см^{-1}) и деформационных (1570 см^{-1}) [7] колебаний N—H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной ($200\text{--}350\text{ см}^{-1}$) области, которые, по [8], характерны для связи $\text{Me}\cdots\text{N}$.

Таким образом, $\text{Me}\cdots\text{N}$ ковалентная σ -связь образуется за счет азота иминовой группы тетразольного кольца, а координационная связь — в результате донорно-акцепторного взаимодействия «пиридиновых» атомов азота, скорее всего, соседних с иминовым атомом азота. Такая координационно-ненасыщенная молекула, имеющая открытый донорный пиридиновый атом азота и акцепторный атом металла, способна к автополимеризации [9] и к образованию олигомерных или полимерных структур.

Сравнение спектров ПХ со спектром ТЕ показывает, что при комплексообразовании число полос существенно уменьшается, особенно в области $2200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Упрощение спектров ПХ в области поглощения лиганда, по сравнению со спектрами свободного ТЕ, свидетельствует о том, что полностью разрываются межмолекулярные водородные связи. Более детальное обсуждение спектров ПХ в высокочастотной области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ затруднительно из-за присутствия в них связанной воды, деформационная полоса поглощения которого находится в области $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что во всех ПХ полосы поглощения тетразольного кольца (1080 , 1270 , 1450 см^{-1}) претерпевают сдвиг на $5\text{--}20\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению с мономером.

ИК спектроскопическое исследование полихелатов показывает, что они представляют собой тип хелатов, сочетающих ковалентное связывание с донорно-акцепторными.

Полученные ПХ термостойки (табл. I), плавятся с разложением, что, по-видимому, связано с их полимерным строением. При нагревании до $130\text{--}150^\circ$ они изменяют окраску, но при охлаждении восстанавливают ее.

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства полихелатов на основе тетразола

№	Элементарное звено полихелата	Цвет полихелата	Нач. тем- пература разложе- ния, С	Количество связанной воды		Выход по азоту	Элементный анализ			
				вычислено по фор- муле, %	найде- но по ТГ, %		найде- но, %		вычислено, %	
							С	Н	N	Me
I	$(\text{CHN}_4)_2\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	светло-коричневый	230	21,78	23,3	90,5	9,62	3,93	44,50	23,00
							9,68	3,22	45,16	22,58
II	$(\text{CHN}_4)_2\text{Co} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	темно-красный	260	21,5	20,17	68,0	9,95	3,61	45,83	22,80
							9,56	3,18	44,63	23,40
III	$(\text{CHN}_4)_2\text{Ni} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	сиреневый	290	15,5	17,8	79,4	10,39	3,14	47,80	25,40
							10,30	3,43	48,13	25,24
IV	$(\text{CHN}_4)_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	коричневый	315	15,3	14,7	87,0	10,19	2,45	48,37	23,25
							10,47	2,67	48,83	23,98
V	$(\text{CHN}_4)_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	синий	290	8,2	9,1	45,6	10,93	1,82	51,02	28,93
							10,20	2,30	49,78	27,98

Для оценки термостабильности и возможных схем распада было проведено термическое исследование синтезированных ПХ в условиях динамического и изотермического нагревания. По ТГА, термораспад ПХ имеет четко выраженный стадийный характер. Первая стадия в температурной области 45—230° и сопровождается эндо-эффектом, а вторая—в 230—500°.

Началу интенсивной потери массы ПХ предшествует область потери массы (9—23%), которая по расчетным данным соответствует удалению связанной воды. И на самом деле, при изотермическом нагревании ПХ в температурной области 150—210° и последующим анализом установлено, что единственным выделяющимся продуктом при этом является вода.

Дальнейшее изотермическое нагревание, в отличие от [2], не привело к выделению чистого исходного тетразола.

Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полихелатов. Удельная объемная электропроводность (σ) ПХ составляет $2,03 \cdot 10^{-13}$ — $7,5 \cdot 10^{-14}$ ом⁻¹см⁻¹, что характерно для диэлектриков.

Синтезированные ПХ при высоких температурах (180—210°) легко отверждают эпоксидные смолы (ЭД-20). Значения прочности C_m-3 клеевых соединений при сдвиге ($\sigma_{сд}$) при склеивании стальных пластинок (C_m-3), свидетельствуют о целесообразности применения таких координационных полимеров в качестве отвердителей эпоксиполимеров в сравнении с малеиновым ангидридом (МА), (табл. 2).

Таблица 2

Прочности клеевых соединений Ст-3 на основе композиций ЭД-20, ПХ=100:5, режим отверждения 4 ч при 210°

Отвердитель	I	II	III	IV	V	МА
$\sigma_{сд}$, МПа	18,9	21,2	7,3	14,2	12,4	14,6

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты на приборе «UR-20» и „Spectrd UV-VIS» в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ТГА соединений проводили на воздухе на дериватографе фирмы «МОМ» Венгрия системы Паулик-Паулик-Эрдей. Навеска образцов составляла 50—100 мг, скорость повышения температуры 5°/мин.

Изотермическое нагревание образцов проводили в откакумированных (10^{-2} Торр) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь, нагретую до необходимой температуры, которая поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и анализировали. Удельную электропроводность запрессованных под давлением

14—15 МПа образцов ПХ определяли при помощи омметра «Щ-34» с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки. Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания при комнатной температуре навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксидной смолой. В качестве последнего использовали эпоксидную смолу ЭД-20, а в качестве подложки — пластины из Ст.—3.

Поли[бис-(тетразолато)желези(II)тригидрат]. Электролизу подвергали раствор, содержащий 1,4 г (0,02 моля) тетразола и 0,3 г (0,005 моля) NaCl в 50 мл дистиллированной воды на электродах, изготовленных из железа, с рабочей поверхностью 5 см², при плотности анодного тока 20 мА/см² и при перемешивании раствора электролита в течение 1,5 г. В ходе процесса наблюдается выпадение полихелата, сначала в растворе розового цвета, который в течение процесса фильтрования меняется до светло-коричневого. После фильтрования ПХ сушили до постоянной массы. Получено 2,23 г продукта (выход 90,5%).

В аналогичных условиях получены остальные полихелаты металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богданов Н. Н.—Усп. хим., 1973, т. 42, № 2, с. 177.
2. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Гаваян В. Б., Асратян Г. В., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 635.
3. Аракелян Н. М., Папаян С. А., Исабекян С. Е., Дарбинян Э. Г.—Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 940.
4. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Аракелян Н. М., Васильев Ю. Б.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 439.
5. Benson F. R. — Chem. Rev., 1947, v. 41, p. 1.
6. Haasnoot J. G., Ger Vos, Groeneveld W. L. — Naturforsch., 1977, B32b, № 11, p. 1421.
7. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещигин Л. И., Гиреев Г. А.—ВМС, 1986, т. 28А, № 4, с. 765.
8. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г.—ЖНХ, 1985, т. 30, № 6, с. 1473.
9. Богданов Н. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Григорьев В. П.—ЖОХ, 1976, т. 46, № 3, с. 675.