

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ
ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

С. А. САРГИСЯН, А. В. МИРЗОЯН и К. С. МАРГАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 IX 1997

В работе электрохимическим методом синтезированы 5-винилтетразольные полихелаты некоторых двухвалентных металлов. Установлено, что комплексообразование происходит в анодном пространстве. Исследовано термическое поведение полихелатов.

Табл. 1, библиографических ссылок 6.

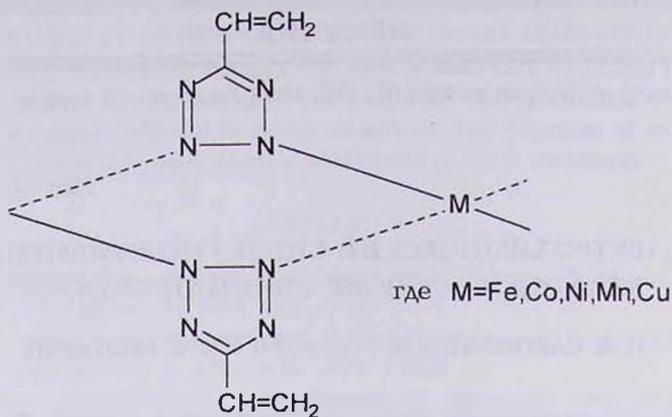
По литературным данным [1,2], в некоторых молекулярных комплексах металлов платиновой группы с винилазолами металлов, кроме атома азота, координируется с двойной связью.

Для выяснения влияния винильной группы на процесс комплексообразования в настоящей работе исследована возможность электросинтеза 5-винилтетразольных полихелатов ряда металлов и изучены их свойства.

Установлено, что электролиз водных растворов 5-винилтетразола (ВТ) в присутствии индифферентных электролитов (хлориды щелочных металлов или $\text{Et}_4\text{NCl}(\text{Br})$) при плотностях анодного тока $1-10 \text{ А/м}^2$ приводит к образованию с высокими выходами 5-винилтетразольных полихелатов.

Полихелаты ВТ, как и другие полихелаты ди- и триазолов [3,4], представляют собой окрашенные в характерные для соответствующего цвета неплавкие порошки, не растворимые в

воде и органических растворителях. Выходы и некоторые свойства синтезированных веществ приведены в таблице.



Электросинтез полихелатов в электролизере с катионообменной диафрагмой показал, что в водной среде хелатообразование происходит в анодном пространстве в результате электрорастворения анода в присутствии 5-ВТ. Первоначально происходит адсорбция 5-ВТ, последующее депротонирование которого приводит к образованию полихелатов, выпадающих из растворов.

Не исключено также, что 5-ВТ как слабая органическая кислота диссоциирует и образующиеся анионы соединяются с катионами металлов.

Результаты элементного анализа полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротонированного 5-винилтетразола.

Состав и строение полученных полихелатов подтверждены данными ИК спектроскопии, результатами элементного и термогравиметрического (ТТ) анализов.

В ИК спектре ВТ наблюдаются полосы поглощения, характерные для тетразольного кольца ($690, 1075, 1270, 1450 \text{ см}^{-1}$), деформационные и валентные колебания винильных связей (980 и 1645 см^{-1}) и валентное колебание N-H связи в области 3200 см^{-1} . В конечных продуктах полосы поглощения тетразольного кольца претерпевают сдвиг на $5-20 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область.

Таблица

Выходы и некоторые свойства полихелатов на основе 5-винилтетразола

Элементарное звено полихелата	Цвет полихелата	Нач. темп. разлож., °С	Количество связанной воды, %		Выход по азолу, %	Найдено/вычислено, %			
			вычислено	найдено по ТГА		С	Н	N	M
$(C_3H_3N_4)_2Fe \cdot H_2O$	светло-коричневый	300	7,0	7,0-7,8	85	<u>26,78</u>	<u>2,83</u>	<u>41,73</u>	<u>21,10</u>
						27,27	3,03	42,42	21,21
$(C_3H_3N_4)_2Co \cdot H_2O$	темно-красный	350	6,7	8,0	78	<u>27,20</u>	<u>3,20</u>	<u>43,05</u>	<u>21,32</u>
						26,96	3,03	41,94	22,09
$(C_3H_3N_4)_2Ni \cdot H_2O$	сиреневый	295	6,7	7,2	81	<u>26,02</u>	<u>2,85</u>	<u>42,14</u>	<u>22,95</u>
						26,95	3,02	41,92	22,08
$(C_3H_3N_4)_2Mn \cdot H_2O$	коричневый	330	6,8	7,0	75	<u>26,33</u>	<u>2,96</u>	<u>43,20</u>	<u>21,02</u>
						27,39	3,04	42,58	2,93
$(C_3H_3N_4)_2Cu$	синий	280			72	<u>28,93</u>	<u>2,95</u>	<u>43,52</u>	<u>25,21</u>
						28,34	2,36	44,09	25,19

Полоса поглощения в области 980 см^{-1} полностью сохраняется, что свидетельствует о том, что винильные группы в этих условиях не полимеризуются; полоса в области 1645 см^{-1} резко уширяется в результате накладывания полос поглощения винильных связей и деформационных колебаний связанной воды. Следует отметить, что валентное колебание $\text{C}=\text{C}$ связи полностью сохраняется и в медных полихелатах, это легко может быть замечено, т.к. в них отсутствует связанная вода.

В отличие от спектра ВТ в ИК спектрах полихелатов полностью отсутствуют полосы поглощения валентных (3200 см^{-1}) и деформационных (1570 см^{-1}) [5] колебаний N-H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной ($200\text{-}350\text{ см}^{-1}$) области, которые характерны для связи $\nu_{\text{M-N}}$ [6].

Термогравиметрическое исследование полихелатов показывает, что термическое разложение имеет стадийный характер, при этом на первой стадии полихелаты теряют в весе 7,0-7,5%, что, по расчетным данным, соответствует одной молекуле связанной воды.

В пользу того, что на первой стадии выделяется именно связанная вода, свидетельствуют изотермическое нагревание образцов в температурной области $140\text{-}160^\circ\text{C}$ и последующий анализ продуктов разложения.

Следует отметить, что при нагревании до $130\text{-}150^\circ\text{C}$ полихелаты изменяют окраску, но при охлаждении восстанавливают ее, т.е. они термохромны.

Синтезированные полихелаты при высоких температурах ($180\text{-}200^\circ\text{C}$) легко отверждают эпоксидные смолы (ЭД-20). Судя по значениям прочности клеевых соединений Ст-3 при сдвиге ($\sigma_{\text{сд}}$ 19.2-23.2 МПа), целесообразно применение таких полихелатов в качестве отвердителей эпоксиолигомеров.

Экспериментальная часть

Электрохимический синтез полихелатов осуществляли по методике, описанной в работах [3,4], в электролизере с диафрагмой и без нее. В качестве растворителя использовали воду.

ИК спектры образцов снимали на приборе "UR-20" и "Specord UV-VIS" в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием, ТГ анализ соединений

проводили на воздухе на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Навеска образцов составляла 50-80 мг, скорость повышения температуры $5^{\circ}/\text{мин}$.

Изотермическое нагревание образцов проводили в откакуированных (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 ± 2 . После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и анализировали.

Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания при комнатной температуре навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксидной смолой. В качестве последней использовали ЭД-20, а в качестве подложки — пластины из Ст.-3.

Поли[бис-(5-винилтетразола)железа (II) гидрат]. В электролитическую ячейку емкостью 70 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 50 мл водного раствора, содержащего 1 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 0,18 г (0,003 моля) хлористого натрия. Раствор при перемешивании подвергают электролизу на железных электродах, с рабочей площадью 10 см^2 , с плотностью тока $10 \text{ мА}/\text{см}^2$, при температуре $20-22^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. В процессе синтеза наблюдается выпадение из раствора электролита полихелата светло-коричневого цвета. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой, затем эфиром и сушат до постоянной массы. Получают 1,16 г (85,0%) 5-винилтетразольного полихелата железа (II). Полученный продукт не растворим в воде и органических растворителях.

В аналогичных условиях получены остальные полихелаты металлов.

5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԵՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական մեթոդով սինթեզվել են մի շարք մետաղների 5-վինիլտետրազոլային պոլիխելատներ: Ցույց է տրվել, որ կոմպլեքսազոլայացումը տեղի է ունենում անոդային մարզում: Ուսումնասիրվել են նրանց կառուցվածքը և թերմիկ հատկությունները:

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYMERIC CHELATES ON THE BASIS OF 5-VINYLTETRAZOLE

S. H. SARGISSYAN, A. V. MIRZOYAN and K. S. MARGARYAN

It has been shown that electrolysis of aqueous solutions of 5-vinyltetrazole (5-Vt) on number of metals in the presence of alkali metal chlorides or $\text{Et}_4\text{NCl}(\text{Br})$ as electrolyties at anode current density $1-10 \text{ A/m}^2$ results in the formation of 5-vinyltetrazolic polychelates.

Electrosynthesis of polychelates in electrolyzer with cation-exchangeable diaphragm showed that in aqueous medium formation of chelates takes place in anode space.

The reaction proceeds through subsequent stages of adsorption of 5-Vt and deprotonization, resulting in the formation of polychelates precipitating from the solution.

The structure and composition of the chelates obtained have been studied by IR-spectral, elementary and thermogravimetric analysis data. It has been shown that vinyl bonds don't take part in the polychelates formation process.

The synthesized polychelates at $180-200^\circ\text{C}$ are good epoxy hardeners.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Скворцова Г.Г., Еськова Л.А., Домнина Е.С., Воронов В.К., Олвсон А.Н., Чипанина Н.Н., Шулунова А.М., Мабаракшина Н.С. // Коорд. химия, 1982, т.8, №12, с.1629.
- [2] Воронов В.К., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Тетерин Ю.А., Баев А.С. // Коорд. химия, 1986, т.12, №8, с.968.
- [3] Аракелян Н.М., Маргарян К.С., Папян С.А., Саргисян С.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №8, с.518.
- [4] Маргарян К.С., Саргисян С.А., Гаваян В.Б., Асратян Г.В., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №10, с.635.
- [5] Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещин Л.И., Гареев Г.А. // ВМС, 1986, т.28А, №4, с.765.
- [6] Оглезнева И.М., Лавренова Л.Г. // ЖНХ, 1985 т.30, №6, с.1473.