

На правах рукописи



ПОДЕШВО Ирина Владимировна

**ПОЛИМЕРЫ С БИХИНОЛИЛОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.06

Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2006

**Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте
высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук.**

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
В.В.Кудрявцев

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Я.С.Выгодский
доктор химических наук
М.Г.Краковяк

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный
Технологический институт
(Технический университет)

Защита диссертации состоится « 18 » мая 2006 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 в Институте высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института высокомолекулярных соединений РАН.

Автореферат разослан « 7 » апреля 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к. ф.-м. н.



Н.А. Долотова

2006А
8480

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Создание современных многофункциональных материалов, сочетающих функциональные свойства (оптические, электрофизические, электрохимические) с высокой термостойкостью играет ключевую роль как в решении фундаментальных, так и практических задач. Работа относится к области синтеза термостойких полимеров, а именно функционализированных полигетероариленов, содержащих в основной цепи имидные и бензоксазиновые звенья. При этом функционализация достигается за счет введения в сополимер звеньев бихинолила, способных в качестве лигандов к образованию координационных связей с переходными металлами. Таким образом, предметом исследования в работе был синтез и характеристика свойств неизвестных ранее металл-полимерных комплексов (МПК), построенных в соответствии с требованиями супрамолекулярной химии. Природа металла в синтезированных металл-полимерных комплексах влияет на их оптические и электрохимические свойства, различия в архитектуре комплексов, образованных металлами с разными координационными числами, обуславливает различия в их термомеханических и транспортных (мембранных) свойствах. Высокие теплостойкость и термостойкость синтезированных полимеров определяются наличием бензгетероциклов в их основной цепи.

Полимерные материалы должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками, быть технологичными при получении и переработке, а их синтез должен опираться на промышленно выпускаемые исходные соединения. Поэтому, в качестве объектов исследования были выбраны полимерные системы, удовлетворяющие этим критериям.

В связи со всем выше сказанным тема диссертационной работы, направленная на разработку новых полимеров с бихинолиловыми звеньями в основной цепи, способных к образованию комплексов с переходными металлами, является актуальной для химии термостойких полимеров с учетом требований по созданию новых полимерных материалов с оптическими, электрофизическими и электрохимическими свойствами.

Работа выполнена в ИВС РАН в лаборатории синтеза новых высокотермостойких полимеров в соответствии с планами научно-исследовательских работ по темам: "Синтез высокоорганизованных бензгетероциклических термостойких полимеров и материалов на их основе, способных работать в экстремальных условиях". гос. регистр. № 01.200204455



(2002-2004гг.); “Высокотермостойкие структурированные бензгетероциклические полимеры и композиционные материалы на их основе, сочетающие повышенную термостойкость с высокой энергией разрушения”, гос. регистр. № 0120.0504729 (2005-2007гг.) и при поддержке грантами Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ № 00-15-97297 (1999-2002гг.) и № НШ-1824.2003.3 (2003-2004гг.).

Цель работы состояла в разработке оптимальных методов синтеза полимерных лигандов с бихинолиловыми звеньями, новых полибензоксазинонов и полибензоксазинимидов и их форполимеров со звеньями 2,2'-бихинолила в основной цепи; получении на их основе металл-полимерных комплексов с солями металлов Cu(I), Ru(II) и Tb(III); исследовании их строения и деформационно-прочностных, термических, оптических, электрофизических, электрохимических и транспортных (мембранных) свойств.

Научная новизна. В работе впервые осуществлен синтез новых бихинолилсодержащих полимеров: полибензоксазинонов и полибензоксазинимидов. Найдены условия проведения поликонденсационных процессов, обеспечивающих получение растворимых форполимеров. Впервые получены производные полигетероариленов, содержащие в своей структуре координационно-связанные с бихинолиловыми лигандами ионы переходных металлов Cu(I), Ru(II) и Tb(III) и выявлены основные факторы, влияющие на комплексообразование. Получены доказательства наличия в химической структуре полимеров центров, содержащих координационно-связанные ионы переходных металлов. Впервые исследовано влияние природы переходных металлов и архитектуры комплексных центров на механические, термические, оптические, электрохимические и транспортные свойства металл-полимерных комплексов. Оценены физические эффекты (фотопроводимость, фотолюминесценция, светочувствительность), обусловленные наличием в цепи полимеров комплексов с переносом электронной плотности с металла на лиганд в возбужденном состоянии. Проведено сравнение окислительно-восстановительных потенциалов рутениевых комплексов, находящихся в мономерах и включенных в цепь полимера. Обнаружен эффект значительного увеличения селективности металл-полимерных комплексов при газоразделении.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработаны новые термостойкие и гидролитически стабильные полимеры-лиганды и металл-полимерные комплексы на их основе, сочетающие высокий уровень термических и фотофизических свойств, а также прочностных и транспортных свойств. Полученные полимеры перспективны для использования в качестве оптических сред в лазерных технологиях, могут быть использованы для модификации поверхности углеродных электродов в устройствах электрохимического окисления органических соединений, а также для получения материалов для газоразделительных и первапорационных мембранных технологий.

Положения, выносимые на защиту:

- усовершенствованный метод синтеза мономера - дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты исходя из изатина и ацетона;
- методы синтеза новых металл-полимерных комплексов форполимеров полибензоксазионов и полибензоксазинимидов Cu(I), Ru(II) и Tb(III), включая прием молекулярной сборки в случае Ru(II);
- влияние архитектуры координационных центров синтезированных металл-полимерных комплексов на строение макромолекул (образование сшитых макромолекул в случае Cu(I) и линейных макромолекул в случае Ru(II)) и на деформационно-прочностные свойства полимерных пленок;
- более высокая комплексообразующая активность звеньев бихинолила по сравнению со звеньями о-карбоксамлида относительно ионов Tb³⁺.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме “Химия и физика полимеров в начале XXI века” (Черноголовка, 2000), Десятой международной конференции студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений” (Казань, 2001), Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2002), X Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем” (Казань, Москва, 2003), 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (Moscow, 2003), а также на конкурсах молодых ученых ИВС РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах, 10 тезисов докладов на международных, всероссийских симпозиумах и конференциях.

Личный вклад автора состоял в выполнении синтеза мономеров и полимеров, получении металл-полимерных комплексов, участии в изучении их свойств, анализе и обсуждении результатов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и списка сокращений. Работа изложена на 155 страницах, включает 8 таблиц, 34 рисунка и библиографию из 138 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

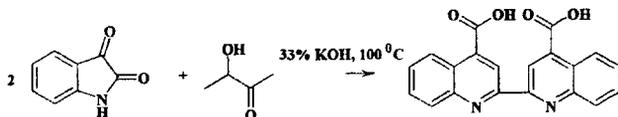
1. Полибензоксазины (ПБОЗ), полибензоксазинимиды (ПБОИ) и их форполимеры – полимерные лиганды для синтеза металл-полимерных комплексов

В качестве полимеров-лигандов для синтеза металл-полимерных комплексов (МПК) были выбраны полибензоксазины и их сополимеры - полибензоксазинимиды, содержащие в основной цепи бихинолиловые звенья. Бихинолиловые лиганды менее изучены по сравнению с бипиридилowymi. В литературе широко описаны полимеры с бипиридилowymi звеньями в основной цепи, однако синтез таких полимеров представляет собой сложный многостадийный процесс, требующий использования дорогостоящих реагентов. Синтез производных бихинолила лишен этих недостатков, поскольку применение химии изатина позволяет синтезировать бихинолилсодержащие дикарбоновые кислоты, из которых легко получают соответствующие дихлорангидриды. Получение мономерных лигандов в форме дихлорангидридов представляется нам несомненным достоинством выбранного направления синтеза полимеров, поскольку такие мономеры обладают высокой реакционной способностью. Однако, ряд металлов, образующих комплексы с бихинолилом, гораздо уже, чем в случае бипиридилных комплексов. Это является платой за относительную простоту синтеза полимерных бихинолилсодержащих лигандов. К числу металлов, образующих комплексы с бихинолилом, относятся одновалентная медь, двухвалентный рутений и редкоземельные металлы, которые и были выбраны для исследования в данной работе.

К достоинствам выбранных полимеров следует отнести хорошую растворимость и гидролитическую стабильность их форполимеров

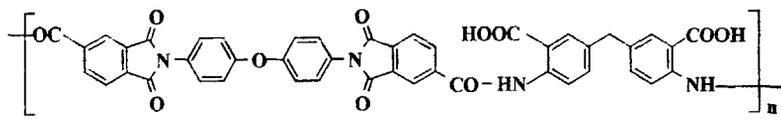
полиамидокислот (ПАК), циклизацию которых можно проводить, как и в полиимидах, термическим или химическим способом. Введение в полимерную цепь имидных фрагментов при использовании в качестве сомономеров дихлорангидридов симметричных бистримеллитимидодикарбоновых кислот позволяет существенно повысить деформационно-прочностные свойства таких полимеров. Неоспоримым достоинством рассматриваемых материалов является доступность мономеров, используемых для их получения.

Исходная 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота была получена нами в условиях реакции Пфитцингера:

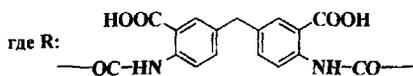
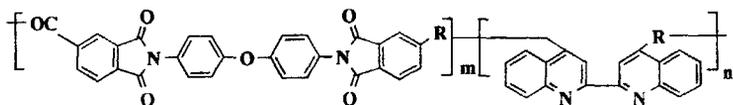


На основе, дихлорангидрида 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты, метилен-бисантралиновой кислоты и дихлорангидрида бистримеллитимидодикарбоновой кислоты нами методом низкотемпературной поликонденсации были синтезированы полиамидокислоты - форполимеры полибесоксазинонов и полибесоксазинимидов с бихинолиловыми звеньями в основной цепи (ПАК-2, ПАК-3) и продукты их термической циклизации (ПБОИ-2, ПБОЗ). Кроме того, в качестве модельных соединений были синтезированы полимеры, не содержащие бихинолиловых звеньев (ПАК-1, ПБОИ-1 и ПАК-4). Ниже представлены структуры указанных полимеров:

ПАК-1

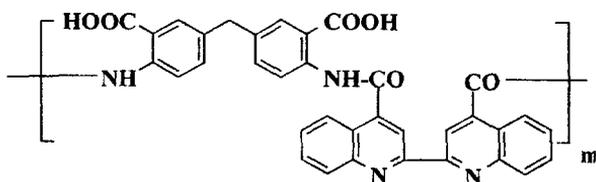


ПАК-2

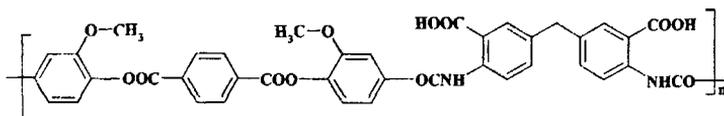


$m:n = 80:20$

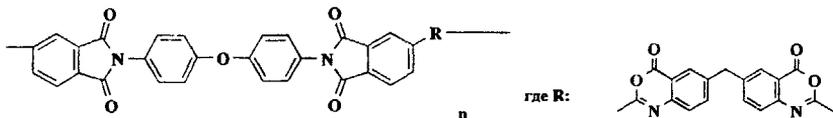
ПАК-3



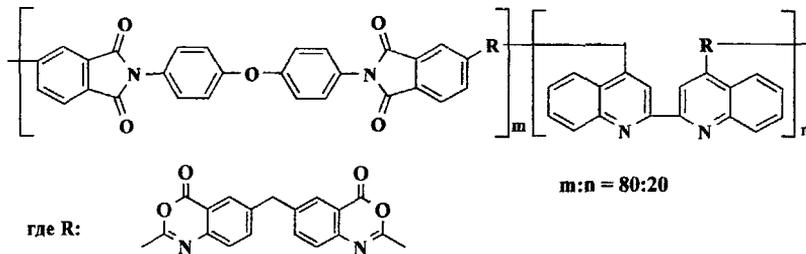
ПАК-4



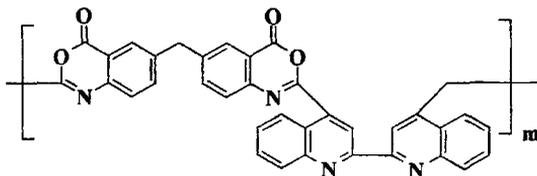
ПБОИ-1



ПБОИ-2



ПБОЗ

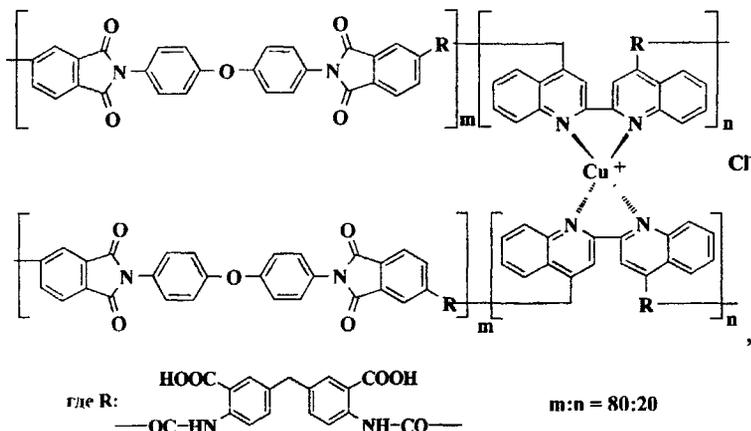


Строение всех синтезированных полимеров подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Такие исходные полимеры-лиганды позволили нам получить устойчивые МПК на основе Cu(I), Ru(II) и Tb(III) в виде прочных

термостабильных до 250°C пленок и исследовать их свойства. Для МПК на основе Cu(I) были изучены фоточувствительные и мембранные свойства, для МПК на основе Ru(II) - фоточувствительные и электрохимические свойства, а для МПК на основе Tb(III) - оптические свойства.

2. Синтез и свойства металл-полимерного комплекса на основе Cu(I)

Синтез металл-полимерных комплексов бихинолилсодержащих полимеров с медью был проведен реакцией в цепях форполимера – ПАК-2. Все исследования МПК на основе меди проводились на сополимерах, содержащих 20% (мол.) бихинолиловых звеньев. Комплексы образуются при комнатной температуре взаимодействием ПАК-2 и CuCl смешением растворов в N-метилпирролидоне (N-МП). Ниже представлена структура комплекса ПАК-2 с хлоридом одновалентной меди ПАК-2-Cu(I):



Результаты исследования деформационно-прочностных, термомеханических свойств, показатели термостойкости пленок, а также значения характеристической вязкости растворов синтезированных полимеров представлены в табл.1. Следует отметить, что все полученные полимеры обладают высокими механическими свойствами. Разница между величинами модуля упругости образцов ПБОИ-2 и ПБОИ-2-Cu(I) подтверждает наличие в пленке ПБОИ-2-Cu(I) центров $\text{Cu}(\text{biQ})_2^+$, где biQ – бихинолиловый фрагмент полимерной цепи.

При термомеханических исследованиях была определена величина суммарной деформации образца в ходе его нагрева. При сравнении указанных

величин для пленок исходных полимеров и комплексов видно (табл.1), что они различаются на порядок. Указанный факт свидетельствует о резком понижении податливости при наличии в полимере координационно-связанного атома Cu(I).

Таблица 1
Свойства полимеров ПБОИ-2 –Cu(I) и соответствующих ПАК-2

Характеристики полимеров	ПАК-2		ПБОИ-2	
	исходная	комплекс с Cu(I)	исходный	комплекс с Cu(I)
Характеристическая вязкость (N-МП, 20 ⁰ C) [η], дл/г	1.84	3.57	-	-
Модуль Юнга (E), ГПа	3.10	3.35	3.20	4.15
Прочность на разрыв (σ_r), МПа	95	110	148	173
Предел пластичности (σ_n), МПа	105	115	155	175
Температура стеклования (T _g), ⁰ C	145	150	245	-
Максимальная деформация до деструкции (ϵ_{max}), %	35-40	3-4	20-25	2-3

Свойства синтезированных полимеров и их композиций исследовали спектрально-люминесцентными методами. На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов МПК, а также растворов исходных соединений и модельных композиций. Растворы CuCl (кр.1) и исходного сополимера ПАК-2 (кр.2) в N-МП не поглощают в области 500-800нм. При смешении этих растворов возникает интенсивная полоса поглощения в области 560-580нм, свидетельствующая об образовании МПК (кр.3). Эта полоса не может быть отнесена к возможному наличию в системе двухвалентной меди, поскольку спектр поглощения модельной композиции ПАК-2 с сульфатом двухвалентной меди (кр.4) не содержит указанной полосы. Кроме того, эту полосу поглощения нельзя также отнести и к отличным от бихинолила структурным элементам ПАК-2, поскольку в спектре модельной композиции, не содержащей бихинолил, ПАК-1 с CuCl (кр.5) она также не наблюдается. Аналогичные результаты были получены при исследовании спектров поглощения полимерных пленок.

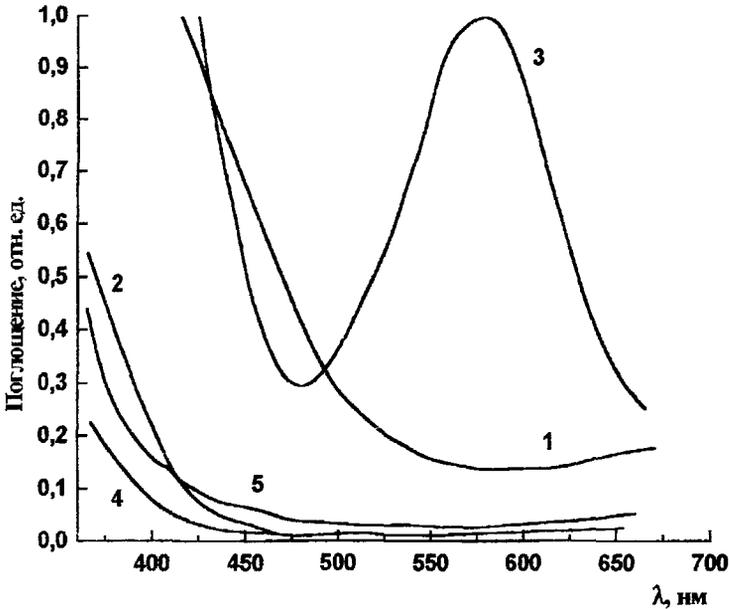


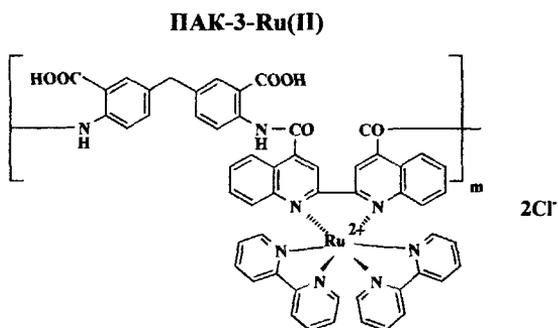
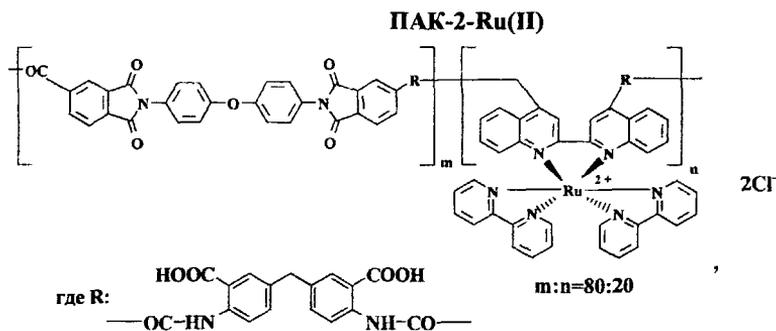
Рис 1 Электронные спектры поглощения растворов в N-метилпирролидоне CuCl (1), ПАК-2 (2), ПАК-2-Cu(I) (3), ПАК-2 / CuSO₄ (4), ПАК-1 / CuCl(5)

Исследования фотопроводимости МПК и их композиций с фуллереном (ПАК-2-Cu(I)/C₆₀), мерой которой служила светочувствительность $S_{0,1}$, (величина, обратная экспозиции, необходимой для снижения исходного поверхностного потенциала пленки на 10% от начальной величины) показали, что $S_{0,1}$ образца ПАК-2-Cu(I) возрастает почти на порядок до $1 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ по сравнению с исходным сополимером, введение же в МПК фуллерена приводит к дальнейшему возрастанию $S_{0,1}$ до $3 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Квантовый выход носителей заряда в области 550-620 нм для каждого из образцов постоянен и составляет 0,03 и 0,045 для образцов ПАК-2-Cu(I) и ПАК-2-Cu(I)/C₆₀, соответственно.

Результаты исследования фотофизических свойств полимеров с различным содержанием центров $\text{Cu}(\text{biQ})^+$ подтверждают предположение об определяющей роли этих центров в процессе генерации носителей заряда. Термическая обработка образцов до 250°C приводит к снижению светочувствительности на порядок, что может быть связано с изменениями в структуре полимера ПАК-2-Cu(I), протекающими при циклизации в ПБОИ-2-Cu(I). Это создает препятствия движению носителей заряда, несмотря на значительную концентрацию центров их генерации.

3. Синтез и свойства металл-полимерного комплекса на основе Ru(II)

Поскольку координационное число рутения (в отличие от меди) может достигать шести, то падение растворимости полимера происходит при гораздо более низких концентрациях координационных центров, чем в случае меди. Поэтому для получения комплекса ПАК-2-Ru(II) нами использованы синтетические подходы, отличные от описанных выше для приготовления комплексов с Cu(I). На первой стадии был синтезирован низкомолекулярный комплекс $[Ru(bPy)_2]Cl_2$. После этого проводили синтез МПК ПАК-2-Ru(II) и ПАК-3-Ru(II) при 190° в N-МП. Полученным полимерам соответствуют следующие структуры:



Строение синтезированных МПК подтверждено методом 1H ЯМР. Нагруженность МПК звеньями, содержащими координационно-связанный Ru(II), определенная методом элементного анализа, составила для ПАК-2-Ru(II) 100%, а для ПАК-3-Ru(II) 50%. Сравнение механических характеристик ПАК-2-Ru(II) и ПАК-2-Cu(I) позволяет зафиксировать различия, связанные с

особенностями архитектуры комплексных центров $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})]^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{biQ})_2^+$. В случае комплексного центра $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})]^{2+}$ МПК является линейным полимером. Поэтому в данном случае не наблюдается повышения модуля упругости и предела пластичности пленки при переходе от ПАК-2 к комплексу ПАК-2-Ru(II) ($E=3,1\text{ГПа}$ и $2,9\text{ГПа}$, соответственно). В то же время, массивные боковые группы $\text{Ru}(\text{bPy})_2^{2+}$ явно препятствуют процессу растормаживания молекулярной подвижности при нагреве пленки, что проявляется в виде повышенных температур стеклования МПК по сравнению с исходным, немодифицированным полимером ПАК-2 ($T_g = 170^\circ\text{C}$ и 145°C , соответственно).

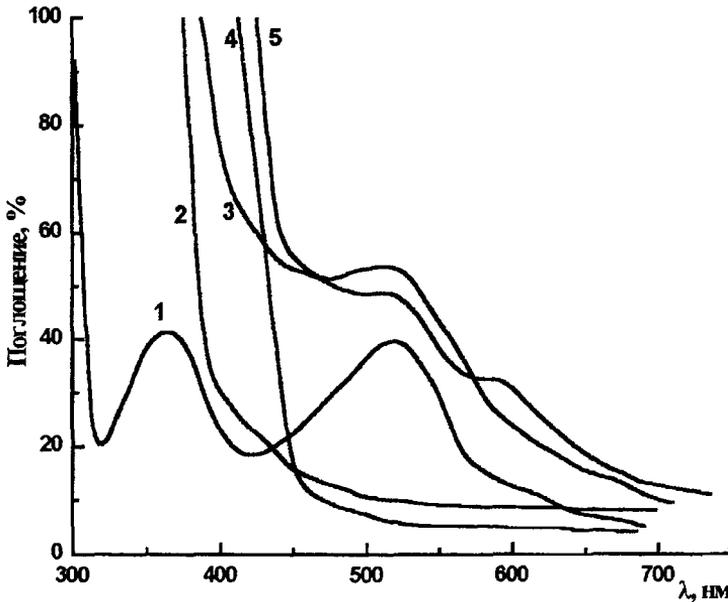


Рис.2 Электронные спектры поглощения растворов синтезированных соединений $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$ (1), bQA (2), $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bQA})]\text{Cl}_2$ (3) и пленок ПАК-2 (4), ПАК-2-Ru(II) (5)

На рис.2 приведены электронные спектры поглощения растворов синтезированных модельных соединений: комплекса $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$, комплекса 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты (bQA) с $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$ - $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bQA})]\text{Cl}_2$, исходной 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты, а также пленок металл-полимерного комплекса ПАК-2-Ru(II) и ПАК-2.

Как видно из спектров, ПАК-2 (кр.4) и bQA (кр.2) не поглощают в

области 400–700нм. На спектре низкомолекулярного комплекса $[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$ (кр 1) видны две интенсивные полосы поглощения в области 360 и 520нм, причем последняя полоса относится к процессу переноса заряда с металла на лиганд (MLCT-process). Аналогичный вид имеет спектр $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{bQA})]\text{Cl}_2$ (кр.3), причем указанные полосы на этом спектре сдвинуты в длинноволновую область, что обусловлено влиянием как самого бихинолилового лиганда, так и присутствующих в нем карбоксильных групп. Широкая полоса в области 470–560нм (кр.5), относящаяся к процессу MLCT и свидетельствующая об образовании МПК, присутствует и в спектре ПАК-2-Ru(II).

Как и в случае ПАК-2-Cu(I), светочувствительность комплекса ПАК-2-Ru(II) значительно возрастает по сравнению с ПАК-2 и составляет $6 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$, а при введении фуллерена (сенситизатора) в МПК возрастает еще примерно в 1,5 раза по сравнению с комплексом без фуллерена и составляет $9 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Квантовый выход носителей заряда η для комплекса ПАК-2-Ru(II) составляет 0,025. Термическая обработка исследованных полимерных материалов (нагрев до 150°C) не приводит к снижению их светочувствительности.

В работе были исследованы электрохимические свойства полимера ПАК-3-Ru(II) в основном состоянии и модельного комплекса $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ методом циклической вольтамперометрии. Сравнение циклических вольтамперограмм металл-полимерного комплекса ПАК-3-Ru(II) и модельного комплекса $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$ позволяет заключить, что восстановление полимера происходит, в первую очередь, с участием бихинолильного и биридилного лигандов. Потенциалы окисления Ru(II), наблюдаемые в ацетонитриле для полимера ПАК-3-Ru(II) (0,4/0,35 и 0,91/0,85В), сильно смещены в катодную сторону по сравнению с потенциалами окисления рутения в модельном комплексе $[\text{Ru}(\text{bPy})_2(\text{biQ})](\text{ClO}_4)_2$, измеренными в том же растворителе (1,4/1,35 и 1,6/1,42В). Это свидетельствует о существенном облегчении окисления Ru(II) в случае полимерного комплекса ПАК-3-Ru(II) по сравнению с модельным комплексом. Т.о. полимер ПАК-3-Ru(II) обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами и представляет безусловный интерес для дальнейших электрохимических исследований

4. Термическое поведение металл-полимерных комплексов на основе Cu(I) и Ru(II)

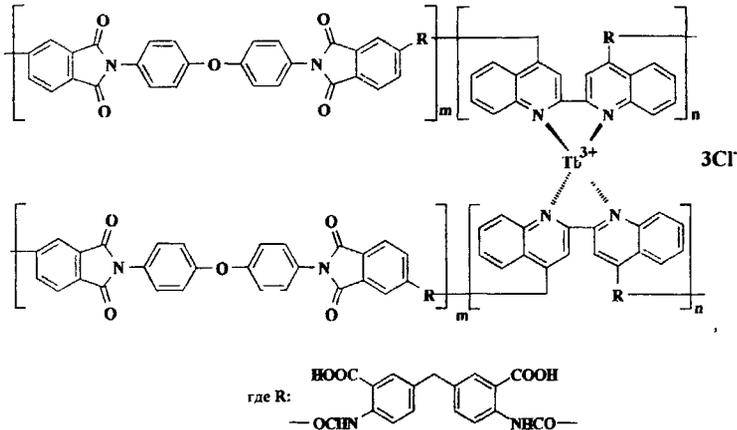
Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) было установлено, что в случае нагревания ПАК-2-Cu(I) и ПАК-2-Ru(II) имеет место

интенсивный процесс образования диоксида углерода в диапазоне 220-350⁰С, в то время, как из исходной ПАК-2 диоксид углерода начинает выделяться при 400⁰С. В случае модельной композиции - пленки, приготовленной из механической смеси ПАК-1 (не содержащей звенья бихинолила) с CuCl, в процессе нагрева также наблюдается пик выхода диоксида углерода в интервале температур 220-350⁰С, но меньшей интенсивности. Таким образом, можно предположить, что присутствие в полимере соли CuCl в связанном или свободном состоянии обуславливает частичное разложение полимеров при нагревании. Из сравнения показателей термостойкости пленок ПБОИ-2, ПБОИ-2-Cu(I) и ПБОИ-2-Ru(II) следует, что процессы интенсивной термодеструкции в случае МПК смещены на 50-80⁰С в область более низких температур по сравнению с немодифицированным ПБОИ-2. На основании проведенного эксперимента была предложена схема реакций, предполагающая возможность двух одновременно протекающих процессов при нагреве комплекса ПАК-2-Cu(I) в наших условиях. 1. Циклизация ПАК-2-Cu(I) с образованием ПБОИ-2-Cu(I) в температурном интервале 220-350⁰С и последующий частичный распад ПБОИ-2-Cu(I) в том же температурном интервале с выделением диоксида углерода, что активируется комплексными центрами Cu(biQ)₂⁺. 2. Термическое разложение ПАК-2-Cu(I) с образованием ПАК-2 и CuCl (температурный интервал 220-350⁰С), циклизация ПАК-2 (в том же температурном интервале) с образованием ПБОИ-2 и распад ПБОИ-2 в присутствии CuCl с выделением диоксида углерода. Следует отметить, что в соответствии с величинами индекса термостойкости ($\tau_5=386^{\circ}\text{C}$ для ПБОИ-2-Cu(I), $\tau_5=391^{\circ}\text{C}$ для ПБОИ-2-Ru(II)), все исследованные нами МПК относятся к числу термостойких полимеров. Однако, в случаях функциональных приложений, когда свойства материала зависят от подвижности фотогенерированных носителей заряда, следует использовать МПК в форме полиамидокислот до температур 150-180⁰С, не опасаясь развития деструкционных процессов, вызванных присутствием в системах связанных солей переходных металлов.

5. Оптические свойства металл-полимерного комплекса на основе Tb(III)

Металл-полимерные комплексы на основе Tb(III) получали реакциями в целях при смешении растворов в N-МП полиамидокислоты ПАК-2 и хлорида тербия TbCl₃. Структура образующегося МПК отвечает формуле:

ПАК-2-Tb(III)

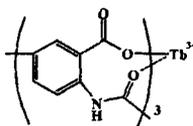


Координационное число иона тербия Tb^{3+} может варьироваться в пределах 3–9. Выше приведена структура металл-полимерного комплекса для случая, когда координационное число Tb(III) составляет 4.

Максимум полосы поглощения для ПАК-2-Tb(III) приходится на область 340-360нм. В случае ПАК-2-Ru(II) и ПАК-2-Cu(I) максимумы полосы поглощения сдвинуты на 200нм и 300нм в длинноволновую область, соответственно.

Полимер ПАК-2-Tb(III) – сополиамидокислота с имидными и бихинолиловыми звеньями в основной цепи - представляет собой растворимый, гидролитически стабильный пленкообразующий материал, который обладает высокими деформационно-прочностными свойствами (прочность при разрыве $\sigma_p = 100\text{МПа}$, удлинение при разрыве $\epsilon_p = 12\text{-}13\%$ и модуль упругости $E = 3,0\text{ГПа}$).

Конкурентное взаимодействие ионов Tb^{3+} с полимерными лигандами различного строения было исследовано методом люминесценции. Известно, что помимо комплексов с бихинолиловыми группами, ионы тербия способны к образованию устойчивых комплексов с ароматическими карбоновыми кислотами и их производными, где координационное число тербия равно шести, причем в растворах производных метилен-бисантралиновой кислоты образуется комплекс следующей структуры:



Проведенные исследования показали, что в металл-полимерном комплексе ПАК-2-Тб(III) люминесценция иона Tb^{3+} не обнаружена. Это могло быть вызвано тем, что в указанных условиях хлорид тербия либо не образует металл-полимерного комплекса с ПАК-2, либо металл-полимерный комплекс образуется, но не обладает люминесцентными свойствами.

С целью проверки этих предположений, кроме комплекса ПАК-2-Тб(III) нами были получены МПК ПАК-1-Тб(III), на основе полимера не содержащего бихинолиловые звенья, а также МПК ПАК-4-Тб(III) - не содержащего ни бихинолиловых ни бистримеллитимидных звеньев. Для сравнения были исследованы люминесцентные свойства растворов $TbCl_3$ в N-МП, содержащих метилен-бисантралиловую и 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновую кислоту, соответственно.

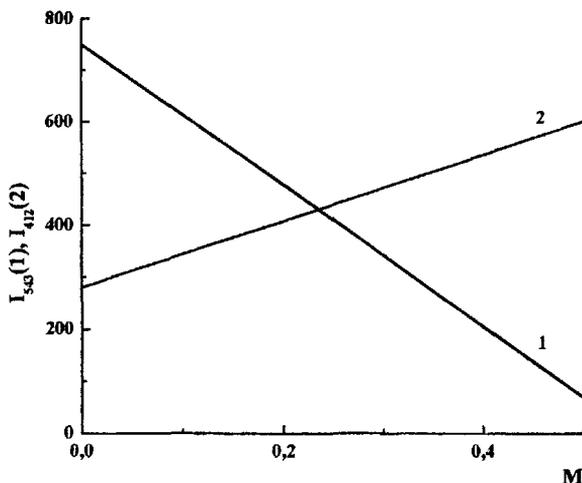


Рис 3 Зависимости интенсивностей люминесценции (I_{543}) комплекса МБАК-Тб(III) (линия 1) и люминесценции (I_{412}) выделяющейся МБАК* (линия 2) от содержания в растворе дополнительного компонента - 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты. Растворитель - N-МП, $\lambda_{возб} = 373$ нм, соотношение мольных концентраций $TbCl_3$ /МБАК составляет 0,3, М - количество молей 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты, приходящееся на 1 моль МБАК

МБАК выделяется в опыте в результате обменной реакции между комплексом МБАК-Тб(III) и 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислотой

Проведенные исследования, подтвердили способность ионов Tb^{3+} люминесцировать в комплексе с мономером - метилен-бисантраниловой кислотой (МБАК). Кроме того, было показано, что при добавлении к раствору МБАК- $Tb(III)$ второго компонента - 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты - интенсивность люминесценции Tb^{3+} заметно уменьшается (рис.3, линия 1). При этом интенсивность собственного свечения МБАК возрастает (рис.3, линия 2). Это означает, что в присутствии 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты комплекс МБАК- $Tb(III)$ распадается и образуется новый, не обладающий люминесценцией комплекс 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота- $Tb(III)$, т.е. 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота является более сильным лигандом по сравнению с МБАК. Интенсивность люминесценции ПАК-1- $Tb(III)$, не содержащего бихинолиловых звеньев, также равна нулю, что указывает на новый тушащий люминесценцию фрагмент полимерной цепи, видимо, звено дифенилоксид-бис(тримеллитимидо)кислоты.

Целесообразно отметить, что ранее нами был предложен новый реакционноспособный мономер – дихлорангидрид терефталойл-бис(3-метокси-4-оксibenзойной) кислоты. В преследуемых нами целях мы провели взаимодействие указанного дихлорангидрида с МБАК, получая в результате поликонденсации полиамидокислоту ПАК-4. В случае полимера ПАК-4, не содержащего звенья бихинолила и ароматического имида, мы наблюдаем люминесценцию ионов Tb^{3+} в комплексе с метилсн-бисантраниловым фрагментом.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ион Tb^{3+} образует устойчивые МПК с полимерами, содержащими бихинолиловые звенья, причем комплексообразующая активность указанных звеньев по отношению к ионам тербия существенно выше, чем у содержащихся в полимерах амидокислотных звеньев. Полученные нами МПК ПАК-1- $Tb(III)$ и ПАК-2- $Tb(III)$ не являются люминесцирующими, причем фрагменты полимерной цепи, тушащие люминесценцию - это бихинолиловые и дифенилоксид-бистримеллитимидные звенья. Кроме того, нами получена люминесцирующая полимерная система ПАК-4- $Tb(III)$.

6. Диффузионные мембраны на основе синтезированных полимеров

В работе были изучены свойства двухслойных композитных мембран на основе ПАК-1, ПАК-2 и ПАК-2- $Cu(I)$. Композитные мембраны (КМ), состоят из тонкого слоя ПАК или МПК на пористой асимметричной подложке из поли-

(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО). Были исследованы сорбционные и транспортные свойства композитных мембран при разделении водно-органических смесей в процессе первапорации. Для исследования влияния химической природы полимера поверхностного слоя в составе КМ изучены аналогичные свойства гомогенных мембран на основе полиамидокислот ПАК-1, ПАК-2 и комплекса ПАК-2-Cu(I).

В целом, КМ ПАК-1/ПФО, ПАК-2/ПФО и ПАК-2-Cu(I)/ПФО проявляют прогнозируемые дегидратирующие свойства, обеспечивая преимущественный массоперенос воды из смесей с ацетоном, этанолом и изопропанолом, за исключением водного раствора этилацетата (ЭА). В табл.2 представлены первапорационные свойства КМ ПАК-1/ПФО при разделении водных растворов различных органических жидкостей.

Таблица 2

Разделение водных растворов, содержащих 10% (вес.) органических жидкостей, при использовании композитной мембраны ПАК-1/ПФО, 50°C

Органическая жидкость	Состав пермеата, % (вес)		Поток, кг/м ² час	Селективность
	Органическая жидкость	Вода		
Ацетон	4,5	95,5	0,22	2,4
Этанол	4,0	96,0	0,51	2,7
Изопропанол	0,1	99,9	0,20	111
Этилацетат	99	1,0	1,0	891 ЭА/вода

Для всех трех мембран характерен высокий уровень селективности по отношению к ЭА в изученном интервале составов исходной смеси. Согласно проведенным исследованиям, достигнутый уровень проницаемости и селективности КМ ПАК/ПФО представляет практический интерес для их использования при концентрировании разбавленных водных растворов ЭА.

Также были изучены транспортные свойства при газоразделении для гомогенных мембран на основе форполимеров полибензоксазинимидов (ПАК-1 и ПАК-2), МПК (ПАК-2-Cu(I)) и продуктов их циклизации ПБОИ-1, ПБОИ-2, ПБОИ-2-Cu(I). Было показано, что в целом селективность газоразделения возрастает в следующем ряду полимерных мембран: ПАК-2 < ПАК-1 < ПАК-2-Cu(I). Для того чтобы определить место полученных нами мембран в ряду уже известных газоразделительных мембран, их транспортные свойства были нанесены на диаграмму Робсона, указывающую положение предельной линии (выше которой не были обнаружены значения селективности при разделении пар газов при данной величине проницаемости одного из газов). На рис.4 показана предельная линия для разделения смеси газов Н₂/N₂, а

также полученные нами результаты для шести исследованных мембран. Как видно из указанного рисунка, точка для полученной мембраны ПБОИ-2-Cu(I) располагается выше предельной линии на диаграмме Робсона. Эта мембрана может разделять смесь H_2/N_2 более эффективно, чем известные мембраны. В случае разделения пары O_2/N_2 мембраны на основе ПБОИ-1 и ПБОИ-2-Cu(I) также показывают более высокие газоразделительные свойства, чем известные мембраны.

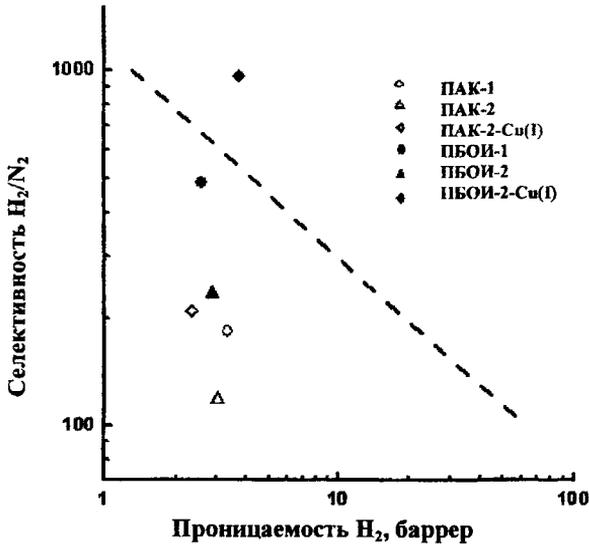


Рис.4. Зависимость селективности от проницаемости при разделении смеси H_2/N_2 (пунктирная линия – предельная линия из диаграммы Робсона)

Таким образом, использование мембран на основе ПАК-2-Cu(I) в случае перваворационного разделения смеси ЭА/вода показывает интересное в практическом плане соотношение селективности и проницаемости, превосходящее по этому показателю перваворационные мембраны на основе ПАК-1. В случае газоразделения смесей газов O_2/N_2 и H_2/N_2 можно полагать, что выбранная нами система ПБОИ-2-Cu(I) является одной из лучших по показателю селективности.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые полимеры – полибензоксазины и полибензоксазинимиды, содержащие в основной цепи звенья 2,2'-бихинолила и обладающие свойствами полимерных лигандов в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов. Разработаны методы получения металл-полимерных комплексов реакциями в цепях форполимеров полибензоксазинов и полибензоксазинимидов с солями металлов Cu(I), Ru(II), Tb(III) и методы последующей циклизации без разрушения образовавшихся металл-полимерных комплексов.
2. Впервые синтезирован реакционноспособный азотсодержащий гетероциклический мономер для поликонденсации - дихлорангидрид 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты исходя из изатина и ацетона.
3. Показано, что все синтезированные форполимеры и полимеры сочетают высокие деформационно-прочностные и термические свойства (прочность при разрыве не ниже 100 МПа, относительное удлинение при разрыве не ниже 10%, модуль упругости не ниже 3 ГПа, τ_5 не ниже 380°C) с высоким уровнем электрофизических и электрохимических свойств.
4. Установлено, что синтезированные металл-полимерные комплексы форполимеров полибензоксазинов и полибензоксазинимидов с солями Cu(I) и Ru(II) имеют светочувствительность $6 \times 10^3 - 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$, что на порядок выше таковой у соответствующих исходных бихинолилсодержащих форполимеров. Уровень светочувствительности сохраняется вплоть до 180°C.
5. Показано, что комплексообразующая активность бихинолиловых звеньев по отношению к ионам тербия выше, чем у содержащихся в полимерах амидокислотных (о-карбоксиханилидных) звеньев, причем бихинолиловые звенья тушат люминесценцию ионов тербия.
6. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что процессы электрохимического восстановления бихинолиловых лигандов и окисления Ru(II) в исследованных металл-полимерных комплексах протекают при значительно меньших потенциалах по сравнению с модельными комплексами (на 0,2-0,3В для восстановления и на 0,7-0,9В для окисления), что существенно для практических приложений в области электрохимического катализа.
7. На основе синтезированных металл-полимерных комплексов полибензоксазинимидов и их форполимеров с Cu(I) получены первапорационные и газоразделительные мембраны, селективность которых в отношении пар O_2/N_2 и H_2/N_2 выше, чем у большинства известных мембран.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. M.Ya.Goykhman, I.V.Gofman, I.V.Podeshvo. 2,2'-Biquinoline-containing polymer complexes with Cu(I) // Abstr. Intern. Symp. "New approaches in polymer synthesis and macromolecular formation". Saint-Petersburg. 1999. P. 72.
2. М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, Е.Л.Александрова, И.В.Гофман, В.В.Кудрявцев. Новые полимеры с бихинолиновыми звеньями в основной цепи и их комплексы с Cu(I): синтез и фотофизические характеристики // Второй Всероссийский Каргинский симпозиум "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка. 2000. С. 76.
3. И.В.Подешво, М.Я.Гойхман, Е.Л.Александрова, И.В.Гофман, В.В.Кудрявцев. Новые полимеры с бихинолиновыми звеньями в основной цепи и их комплексы с Cu(I): синтез и фотофизические характеристики // Десятая международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". Казань. 2001. С. 96.
4. Е.Л.Александрова, М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, В.В.Кудрявцев. Новые светочувствительные материалы на основе полимерно-металлических комплексов // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 11. С. 67-71.
5. М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, Е.Л.Александрова, В.В.Кудрявцев. Синтез и свойства новых фотопроводящих полимеров // В сб.: IX всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа, Казань. 2002. С. 44.
6. И.В.Подешво, М.Я.Гойхман, Г.А.Полоцкая, Ю.П.Кузнецов, В.В.Кудрявцев. Первапорационные мембраны на основе имидсодержащих полиамидокислот. // В сб.: IX Всеросс. Конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа, Казань. 2002. С. 140.
7. М.Я.Гойхман, Е.Л.Александрова, И.В.Подешво. Фотофизические свойства комплексов бихинолилсодержащих полимеров с Ru(II) // Сборник трудов III Междунар. Конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". Санкт-Петербург. 2002. С. 108.
8. М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, Е.Л.Александрова, И.В.Гофман, В.В.Кудрявцев. Синтез и свойства новых фотопроводящих полимеров на основе бихинолиловых комплексов рутения // Сборник статей IX Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа, Казань. 2002. Вып. IX. Т.1. С. 138-141.

9. Ю.Н.Сазанов, И.В.Подешво, Г.М.Михайлов, Г.Н.Федорова, М.Я.Гойхман, М.Ф.Лебедева, В.В.Кудрявцев. Полимерные материалы на основе ванилиновой кислоты // ЖПХ. 2002. Т. 73. Вып. 5. С. 795-798.
10. М.Я.Гойхман, И.В.Гофман, И.В.Подешво, Е.Л.Александрова, А.О.Поздняков, В.В.Кудрявцев. Новые полимеры с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и их комплексы с Cu(I): синтез и фотофизические свойства // Высокомолекул. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1045-1052.
11. G.A.Polotskaya, Yu.P.Kuznetsov, M.Ya.Goikhman, I.V.Podeshvo, T.A.Maricheva, V.V.Kudryavtsev. Pervaporation membranes based on imide-containing poly(amic acid) and poly(phenylene oxide) // Journal of Applied Polymer Sciences. 2003. V. 89, Issue 9, P. 2361-2368.
12. И.В.Подешво, М.Я.Гойхман, Э.А.Лебедев, В.В.Кудрявцев. Оптические и электрические свойства металл-полимерного комплекса с Tb²⁺ // В сб.: X Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань, Москва. 2003. С. 235.
13. M.Goikhman, I.Podeshvo, E.Alexandrova, A.Yakimansky, V.Kudryavtsev. Synthesis, electronic structure and photoconductivity of novel Ru²⁺ and Cu⁺ complexes of biquinoly-containing polymers // 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes. Moscow. 2003. P. 69.
14. Е.Л.Александрова, М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, И.В.Гофман, В.В.Кудрявцев. Светочувствительные свойства новых фотопроводящих полимеров на основе бихинолиловых комплексов рутения // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 846-847.
15. Г.А.Полоцкая, М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, В.В.Кудрявцев. Транспортные свойства полибензоксазинонимидов // В сб.: Всеросс. научной конф. "Мембраны – 2004". Москва. 2004. С.132.
16. G.Polotskaya, M.Goikhman, I.Podeshvo, V.Kudryavtsev, Z.Pientka, L.Brozova, M.Bleha. Gas transport of polybenzoxazinoneimides and their prepolymers // Polymer. 2005. V. 46. P. 3730-3736.
17. Е.Л.Александрова, М.Я.Гойхман, И.В.Подешво, В.В.Кудрявцев. Светочувствительные свойства и механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных слоях, содержащих металло-органические комплексы // Оптический журнал. 2005. Т. 39. Вып. 7. С. 880-884.

2006A
8480

№ - 8480

Автореферат отпечатан в ИВС РАН. Ризография.
Тираж 100 экз.