

ПЕСТОВА ИРИНА ИВАНОВНА

**ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Нижний Новгород – 2005

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разувасва РАН, в лаборатории Полиядерных металлоорганических соединений.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Гущин Алексей Владимирович

Доктор химических наук

Семенов Владимир Викторович

Ведущая организация:

Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

Защита состоится "24" ноября 2005 г. в 15³⁰ час

На заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан "21" ноября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

 Степовик Л.П.

2006-4
22866

2219588
3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Дендритные соединения являются объектами непрерывно увеличивающегося числа исследований. Этот новый класс соединений, включающий в себя классические дендримеры и сверхразветвленные полимеры (СРП), привлекателен благодаря необычной архитектуре и свойствам. Независимо от способа получения – многостадийного в случае монодисперсных дендримеров и неконтролируемого одностадийного в случае СРП низкой полидисперсности – дендритные макромолекулы обладают высокой молекулярной массой, глобулярной формой молекул, большим числом терминальных групп и наличием внутренних полостей. Эти характеристики обуславливают широкие возможности для практического применения данного класса соединений.

В катализе, медицине, опто-электрических преобразователях дендритные молекулы часто оказываются более эффективными по сравнению с их линейными аналогами. Одно из направлений использования дендримеров и сверхразветвленных полимеров связано с получением систем «гость-хозяин», в которых роль «гостя» играют химически несвязанные с матрицей атомы металлов или молекулы органических соединений, а функцию «хозяина» выполняет дендритная матрица. Системы подобного типа могут рассматриваться как полимеры с внутримолекулярным наполнением, преимуществом которых по сравнению с традиционно наполненными полимерами является отсутствие разделения на компоненты при растворении вследствие удерживания атомов- или молекул-гостей в полостях дендритных макромолекул. В частности, подобные системы, содержащие парамагнитные или радиоактивные атомы, могут быть использованы в медицине в лечении онкологических заболеваний и диагностике различных тканевых повреждений. При этом дендритная матрица изолирует ионы металлов от биологической среды и сообщает растворимость солям или комплексам металлов. В системах, содержащих лекарственные препараты, дендритная матрица пролонгирует их действие.

Другим направлением использования систем «гость-хозяин» является создание люминесцентных материалов. В этом случае дендритная матрица изолирует центры-эмитторы (люминесцирующие молекулы), что



подавляет эффект самогашения, обеспечивает растворимость люминесцентных веществ в органических средах, что необходимо для приготовления пленок, и выступает в качестве связующего материала. Также в подобных системах возможно наличие антенного эффекта, при котором энергия возбуждения посредством дендритной матрицы передается на центры-эмитторы, усиливая тем самым их люминесценцию.

К началу данной работы было известно лишь несколько примеров лантаноид содержащих дендримеров. На поли(дибензилэфирных) дендримерах с ионами лантаноидов в ядре был продемонстрирован антенный эффект. При этом в литературе не было данных о металлодендримерах, содержащих атомы (или ионы) лантаноидов в центрах ветвления.

Создание на основе СРП, являющихся по сравнению с классическими дендримерами более доступными и дешевыми реагентами, систем «гость-хозяин» является одним из перспективных направлений в дендримерной химии. Учитывая возможные области применения, подобные системы должны обладать рядом определенных характеристик: они должны быть термически и химически устойчивыми, растворимыми в различных органических растворителях и воде (в случае их применения в биологических средах), нетоксичными и образовывать пленки (если предполагается их использование, например, в светодиодах).

Целью диссертационной работы является: 1) разработка методов синтеза систем «гость-хозяин» на основе сверхразветвленного полимера - перфторированного полифениленполигермана (ПФГ), и соединений редкоземельных металлов; 2) разработка способов модификации ПФГ с целью изменения его растворимости; 3) поиск методов синтеза мономера для последующего получения дендримера, содержащего атомы лантаноида в центрах ветвления макроцепей.

Объектами исследования являлись: системы гость-хозяин, где роль "хозяина" выполняла матрица ПФГ, а роль гостя - молекулы фторидов редкоземельных металлов; модифицированные различными терминальными группами полимеры на базе ПФГ; реакция трициклопентадиенида иттрия с 2-

циклопентадиенилэтанолом и образующийся при этом биядерный комплекс иттрия $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Y}(\text{DME})]_2$.

Методы исследования. Для синтеза соединений использовались общие методы синтетической элементоорганической химии. Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью методов элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Анализ летучих продуктов проводился методом ГЖХ. Термодинамические свойства определялись с помощью калориметрического анализа.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- поликонденсацией трис(пентафторфенил)германа в присутствии нафталинилиттербия $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Yb}(\text{THF})_3$, изопропоксидов лантана, европия и гадолиния $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Ln}$ и ацетилацетонатов лантана и гадолиния $\text{Ln}(\text{acac})_3$ впервые получены системы «гость-хозяин» с матрицей ПФГ в качестве «хозяина» и молекулами LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) в качестве «гостей» и исследованы термодинамические характеристики полученных систем в интервале температур 4 – 470 К;

- найден метод модификации ПФГ, заключающийся в нуклеофильном замещении пара-атомов фтора периферийных колец C_6F_5 алкильными, аминными или гидроксильными группами, что позволяет целенаправленно изменять растворимость полимера в различных средах;

- впервые был получен и структурно охарактеризован биядерный комплекс $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Y}(\text{DME})]_2$.

На защиту выносятся следующие положения:

- метод получения систем «гость-хозяин» на основе сверхразветвленной матрицы ПФГ и фторидов лантаноидов LnF_3 ; изучение свойств полученных полимеров;

- механизм поликонденсации трис(пентафторфенил)германа в присутствии нафталиновых комплексов европия и иттербия;

- влияние природы лантаноидорганических соединений на термодинамические характеристики образующихся сверхразветвленных полифениленполигерманов;
- метод модификации макромолекул ПФГ путем введения различных терминальных групп;
- схема синтеза лантаноидорганического дендримера; детальное структурное описание образующегося биядерного комплекса иттрия.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на V и VI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2000 и 2001 г.); на III Всероссийской конференции по химии кластеров (Чебоксары, 2001); на Международных конференциях: “Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия” (III Разуваевские чтения, Н. Новгород, 2000 г.); The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA, 2000); XII International Symposium on Analytical Ultracentrifugation (Duesburg, 2001); “New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-st century” (Н. Новгород, 2002 г.); Modern trends in organometallic and catalytic chemistry (Moscow, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 8 докладов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 00-03-32875) и гранта Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ НШ-58.2003.03.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 172 наименований. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, включает 6 таблиц, 20 схем и 28 рисунков.

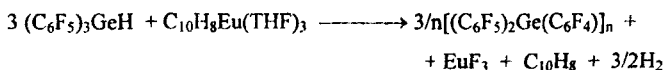
Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре

рассматриваются основные методы синтеза, физические свойства и применение дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Глава II содержит описание полученных результатов по синтезу систем гость-хозяин и изучению их термодинамических свойств, модифицированию молекул ПФГ и синтезу биядерного комплекса иттрия. В экспериментальной части представлены типовые методики синтеза новых соединений и данные их анализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первоначальной задачей работы стало получение систем гость-хозяин на базе сверхразветвленного полифениленполигермана (ПФГ), синтез которых был осуществлен путем проведения поликонденсации $(C_6F_5)_3GeH$ под воздействием органических производных лантаноидов.

Установлено, что при добавлении германа $(C_6F_5)_3GeH$ к черной суспензии нафталинового комплекса европия(II), $C_{10}H_8Eu(THF)_3$, в ТГФ смесь обесцвечивается и осадок лантаноидного соединения полностью растворяется через несколько минут. Образующийся светло-желтый раствор сохраняется без изменений в течение 40-60 мин. При удалении растворителя в вакууме образовавшийся полимер (полимер А) остается в виде вспененной массы. ИК спектр вещества идентичен спектру ПФГ. Благодаря присутствию ионов европия продукт парамагнитен, при этом величина магнитного момента, равная 4.8 μ_B , близка к значениям, наблюдаемым для производных Eu^{3+} , $\mu_{eff} = 4.0 \mu_B$, и заметно отличается от магнитного момента соединений Eu^{2+} , $\mu_{eff} = 7.9-8 \mu_B$. Поскольку европий имеет относительно высокий электродный потенциал перехода Eu^{2+}/Eu^{3+} - 0.34 В, его окисление в принятых условиях является неожиданным и свидетельствует о существенной окислительной способности гидрида $(C_6F_5)_3GeH$. С учетом сказанного в реакции использовалось мольное соотношение $(C_6F_5)_3GeH$: $C_{10}H_8Eu(THF)_3 = 3:1$.



Предполагается, что постадийное образование EuF_3 обеспечит обволакивание и капсулирование этих частиц растущими разветвляющимися фениленгерманиевыми ветвями (рис.1).

Содержание соли в полимере 11 % (мас.) соответствует стехиометрии реакции и, следовательно, является максимально возможным при данном методе синтеза (одна молекула LnF_3 на три блока $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_4)$).

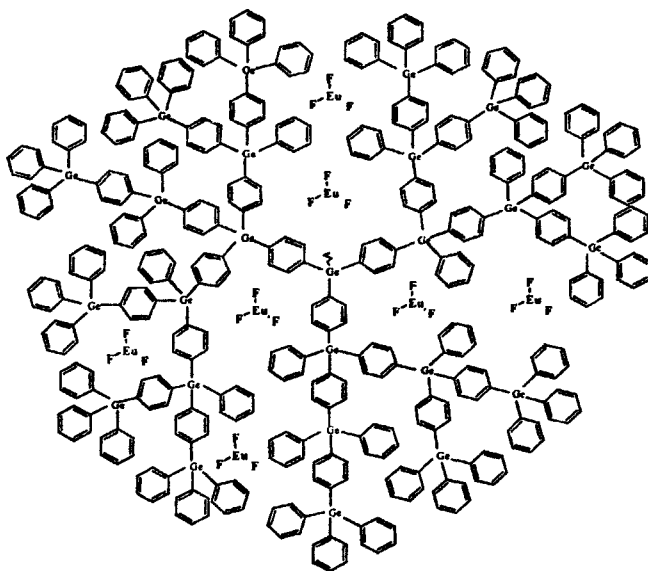


Рис.1. Схема молекулы ПФГ с включенным фторидом EuF_3 (атомы фтора в $\text{C}_6\text{F}_{5(4)}$ -кольцах опущены).

При выдерживании раствора после реакции в течение нескольких часов из него выпадает более 90% образовавшегося EuF_3 в виде нерастворимого плотного осадка. Оставшаяся система ПФГ- EuF_3 , содержащая 0.3-0.4 % (масс.) фторида металла, более стабильна. Она легко без выделения соли растворяется в ТГФ и частично в бензоле. При этом фракция, растворимая в ТГФ, содержит 0.4-0.5 % (масс.) EuF_3 , тогда как часть, растворимая в бензоле, менее 0.15% (масс.) соли.

Полное отделение EuF_3 происходит только при высаживании вещества метанолом из раствора в ТГФ и повторно гексаном. Следует заметить, что фториды редкоземельных металлов относятся к числу солей, практически не растворимых не только в органических растворителях, но и в спиртах или в воде. Поэтому растворимость фторида европия в составе системы ПФГ- EuF_3 подтверждает инкапсулирование EuF_3 в полостях молекул полимера: изолирование молекул фторида металла фениленгерманиевыми фрагментами препятствует образованию кристаллической решетки соли. По-видимому, пространственная блокировка молекул соли, находящихся в приповерхностных слоях дендритных сфер, недостаточна, поэтому значительная часть EuF_3 постепенно выходит из матрицы и выделяется из раствора.

При добавлении метанола к свежеприготовленному реакционному раствору тоже отмечается глубокое разделение системы - выпадает плотный осадок EuF_3 и рыхлый осадок ПФГ, содержащий следовые количества соли европия. Подобно "стандартному" ПФГ, т.е. полученному в реакции с триэтиламином, этот полимер легко растворяется в бензоле и ТГФ. Напротив, растворение полимера А протекает медленно, и растворению предшествует стадия набухания, однако после переосаждения полимер А также становится легко растворимым. Спектр ЯМР ^{19}F этого полимера (четыре сигнала в соотношении 2:2:1:2 126.4, 127.9 (o-F), 147.4 (n-F) и 159.7 (m-F) мд) идентичен спектру ПФГ. Можно предположить, что различие в растворимости стандартного ПФГ и полимера А связано с различием в степени разветвленности макромолекул. Наличие в полимере А низкоразветвленных фрагментов придает ему свойства гибкоцепного полимера и, по-видимому, обуславливает переплетение молекул. Растворение и последующее высаживание гексаном или метанолом приводит к расщеплению молекул, и полимер становится растворимым. Различие в строении молекулярного каркаса стандартного ПФГ и полимера А связано, по-видимому, с тем, что нафталиневропий генерирует не одну, как триэтиламин, а три частицы $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}^-$, т.е. реакция имеет три стадии, протекающие через образование интермедиатов $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}^-][\text{C}_{10}\text{H}_8^-]\text{Eu}^{2+}\}$, $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_2\text{Eu}^{2+}\}$ и $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_3\text{Eu}^{3+}\}$. Значительный объем интермедиатов и разница в скоростях их образования способствует тому, что не все потенциальные

центры атаки (*p*-С атомы в группах $(C_6F_5)_3Ge$) оказываются вовлеченными в реакцию и, как следствие, понижается разветвленность цепей. Такое предположение подтверждается данными молекулярно-массового распределения ПФГ, выделенного переосаждением из системы ПФГ- EuF_3 (рис.2). Из рисунка видно, что кривая ММР полимера, синтезированного с участием нафталиневропия, в отличие от стандартного ПФГ, имеет бимодальный характер при большей полидисперсности. Методом седиментации для образца I найдено $M_w = (3.4 - 4) \times 10^4$, откуда для образца II с учетом данных обработки хроматограммы получено $M_w = (6 - 7) \times 10^4$.

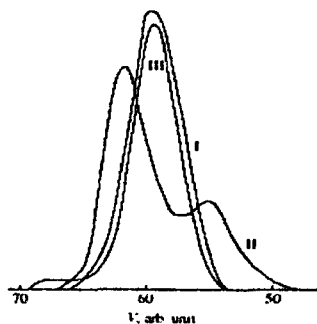


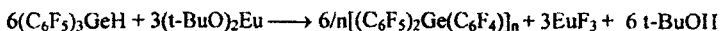
Рис.2. Гель-хроматограммы стандартного ПФГ (I), ПФГ, полученного в реакции с $C_{10}H_8Eu(THF)_3$ (II) и ПФГ, полученного в реакции с $La(acac)_3$ (III)

Нафталиниттербий $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ реагирует с соединением $(C_6F_5)_3GeH$ в среде ТГФ подобно европиевому аналогу, давая бесцветный раствор ПФГ- YbF_3 . Однако в этом случае выдерживание реакционного раствора в течение нескольких часов сопровождается не выпадением осадка YbF_3 , а образованием геля (7% ПФГ), высушивание которого в вакууме дает продукт, подобный по

внешнему виду, растворимости и ИК спектру полимеру А. Выделяющийся после переосаждения метанолом и гексаном свободный от соли и нафталина сверхразветвленный полимер по данным спектроскопии ИК, ЯМР ^{19}F , а также ГПХ не отличается от полимера, полученного при разделении системы ПФГ- EuF_3 .

Таким образом, можно заключить, что схема поликонденсации $(C_6F_5)_3GeH$ в присутствии соединений лантаноидов имеет заметные отличия от приведенной выше схемы с участием Et_3N . Бимодальное ММР указывает на то, что в этой реакции участвуют два типа активных частиц - содержащих одну или несколько активированных молекул $(C_6F_5)_3Ge^+$ в координационной сфере европия.

Внутримолекулярное наполнение ПФГ характерно для поликонденсации германа $(C_6F_5)_3GeH$ под действием и других (не нафталиновых) производных редкоземельных металлов. Установлено, что система ПФГ- EuF_3 , полученная с *диптер*-бутоксидом европия по реакции



более стабильна, чем синтезированная с участием $C_{10}H_8Eu(THF)_3$. Осадок EuF_3 в этом случае не выделяется из реакционного раствора в течение неопределенно долгого времени. Высушивание полимера и последующее повторное растворение в ТГФ также не приводит к выпадению соли. Однако переосаждение метанолом и гексаном из раствора в ТГФ сопровождается практически полным разделением системы на составляющие компоненты. Интересно, что в реакциях $(C_6F_5)_3GeH$ с алкоксидами трехвалентных лантаноидов $(i-C_3H_7O)_3Ln$, где $Ln = La, Eu, Gd$, большая часть образующегося фторида LnF_3 выделяется из раствора в виде плотного нерастворимого осадка. Полученная после отделения осадка и удаления растворителя система ПФГ- LnF_3 содержит не более 1.3 % (мас.) фторида металла (одна-две молекулы LnF_3 на одну молекулу ПФГ).

Поликонденсация гидрида $(C_6F_5)_3GeH$ в присутствии ацетилацетонатов $Ln(acac)_3$ ($Ln = La, Gd$) протекает только при нагревании до $70^\circ C$ в течение 1 ч и подобно реакциям с изопропоксидами $(i-C_3H_7O)_3Ln$ сопровождается отделением значительной части LnF_3 . Оставшаяся часть соли входит в состав системы ПФГ- LnF_3 , которая легко растворяется в ТГФ, давая бесцветный раствор. Раствор ПФГ- LaF_3 при выдерживании в течение нескольких дней при комнатной температуре в вакууме превращается в непрочный гель. Интересно отметить, что выдержка того же раствора на воздухе, как и систем, полученных с участием нафталиновых комплексов, приводит лишь к отделению LnF_3 . Гелеобразование в этих условиях не происходит.

Взаимодействие $(C_6F_5)_3GeH$ с фенилацетиленовым комплексом Eu^{2+} $Eu(C\equiv CPh)_2$ дает систему ПФГ- EuF_3 с содержанием соли 2 % (мас.), тогда как с билиридилным комплексом La^{3+} $La(bipy)_4$ образуется полимер, практически свободный от соли. Обе реакции легко протекают при комнатной температуре. Напротив, циклопенаденильный комплекс Er^{3+} Cr_3Er , как и дииниды $EuI_2(THF)_3$

и $\text{YbI}_2(\text{THF})_3$, оказались инертны по отношению к гидриду $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ даже при температуре 70°C .

В настоящем исследовании с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии установлено, что пленка, образующаяся при испарении раствора чистого ПФГ, содержит образования сферической формы размерами 200-300 нм, что значительно превышает средние размеры молекул ПФГ (5.5-6 нм). Размеры частиц, возникающих при испарении раствора системы ПФГ- EuF_3 , полученной по реакции $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ с $(t\text{-BuO})_2\text{Eu}$, еще меньше. Такую же микроструктуру имеет пленка системы ПФГ- LaF_3 , синтезированной из $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ и $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{La}$. Отметим, что изменение концентрации полимера в ТГФ в пределах 0.1 - 5%, как и замена растворителя на бензол, практически не отражается на размерах надмолекулярных образований. Причины их возникновения остаются не ясными.

Сопоставление фотолюминесцентных свойств ПФГ и систем ПФГ- LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) показало, что фиксация молекул LnF_3 в матрице ПФГ практически не отражается на интенсивности или длине волны испускания. Квантовый выход во всех случаях не превышал 1%.

После обнаружения различия в реологии пленок образцов сверхразветвленных полифениленполигерманов, полученных в присутствии различных лантаноидорганических сореагентов, представляло интерес сравнение их термодинамических характеристик.

В исследованной области температур изучаемые полифениленполигерманы существуют в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, причем в интервале температур 50–260 К величины C_p° всех образцов совпадают в пределах 3–4%. Для полимеров, полученных в присутствии $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Yb}(\text{THF})_3$ (полимер II) и $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Sc}$ (полимер IV), наблюдаются по четыре области аномального роста теплоемкости с увеличением температуры; для полимера, полученного в присутствии $(\text{асас})_3\text{Y}$ (полимер III) – три, тогда как для полимера I – две (рис. 3, табл. 1).

Превращение, наблюдаемое в интервале 15–23 К, по форме зависимости $C_p^0 = f(T)$ (рис.3 и 4) напоминает расстеклование.

Температура превращения T_a^0 определена по методу Алфорда и Дола по зависимости $S^0(T) - S^0(0) = f(T)$.

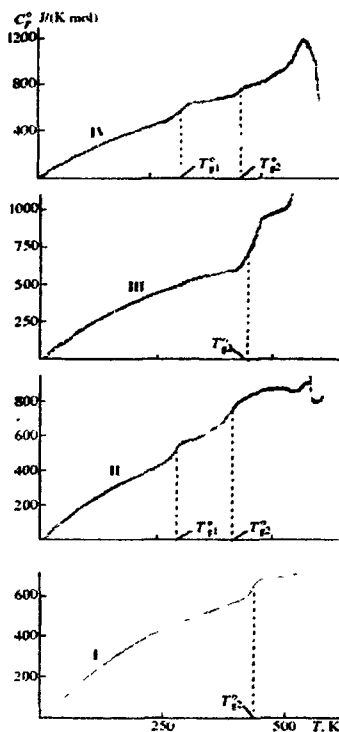


Рис.3. Теплоемкость образцов перфторированных полифениленполигерманов I-IV

Если верно предположение о том, что при T_a^0 происходит внутреннее расстеклование в сферических макромолекулах, а закономерности процессов стеклования применимы к этому релаксационному переходу, то значение $\Delta C_p^0(T_a^0)$ позволяет оценить увеличение конфигурационной энтропии S_{conf}^0 при переходе по уравнению:

$$S_{conf}^0(T_a^0) = \Delta C_p^0(T_a^0) \ln 1.29.$$

Полученные значения $S_{conf}^0(T_a^0)$ приведены в таблице 2.

Для II и IV имеют место превращения в области 262–304 и 270–350 К соответственно. Для всех изученных образцов

перфторированных полифениленполигерманов наблюдали также превращение при более высоких температурах ($T_{g,2}^0$, табл. 1). Наше предположение о том, что гелеобразование продуктов поликонденсации $(C_6F_5)_3GeH$ под действием лантанонорганических соединений обусловлено формированием в этих реакциях менее разветвленных форм полимера, хорошо согласуется с данными динамической калориметрии:

переход при температуре $T_{g,1}^0$ обусловлен, очевидно, расстеклованием линейных участков макромолекул, а при $T_{g,2}^0$ – расстеклованием сверхразветвленных участков, поскольку температуры последнего расстеклования близки к температуре расстеклования "стандартного" полимера I. Из табл. 2 видно, что значение $\Delta C_p(T_{g,1}^0)$ для IV больше, чем для II, а значение $\Delta C_p(T_{g,2}^0)$ меньше, что подтверждает высказанное на основании данных о $\Delta C_p(T_a^0)$ предположение о том, что в образце IV существенно больше линейных участков, чем в образце II.

Следует отметить, что описанные выше аномалии, связанные с релаксационными переходами в полифениленполигерманах, многократно воспроизводились после охлаждений исследуемых образцов и последующих нагреваний в процессе измерения теплоемкости до температуры начала разложения. Отметим также пониженную термостабильность образцов II, III и IV (начало разложения отмечается при 540 К, тогда как для I оно выше 590 К), что тоже может быть связано с пониженной плотностью макромолекул и дефектами молекулярного каркаса.

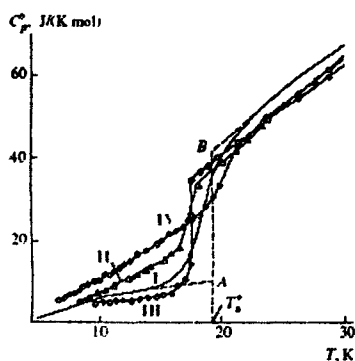


Рис.4. Проявление низкотемпературного релаксационного превращения на температурных зависимостях теплоемкости образцов перфторированных полифениленполигерманов I-IV

Таблица 1

Характеристики физических превращений в изученных образцах
перфторированных полифениленполигерманов

Характеристика Полимер	I	II	III	IV
$\Delta T_a^\circ, K$	16–22	15–21	15–18	17–23
T_a°, K	19	17	17	20
$\Delta C_p(T_a^\circ), Дж/Кмоль$	30	20	30	13
$\Delta T_{g,1}^\circ, K$	–	262–304	–	270–350
$T_{g,1}^\circ, K$	–	287	–	310
$\Delta C_p(T_{g,1}^\circ),$ Дж/Кмоль	–	68	–	100
$\Delta T_{g,2}^\circ, K$	425–450	350–431	410–475	430–468
$T_{g,2}^\circ, K$	436	407	443	444
$\Delta C_p(T_{g,2}^\circ),$ Дж/К моль	64	111	253	51

Таблица 2

Конфигурационные энтропии физических превращений в образцах перфторированных полифениленполигерманов, полученных по реакциям с лантаноидными соединениями

Характеристика Полимер	I	II	III	IV
$S_{\text{conf}}^{\circ}(T_g^{\circ}), \text{Дж/К моль}$	8	5	8	3
$S_{\text{conf}}^{\circ}(T_{g,1}^{\circ}), \text{Дж/К моль}$	—	17	—	26
$S_{\text{conf}}^{\circ}(T_{g,2}^{\circ}), \text{Дж/К моль}$	16	28	64	13
$S^{\circ}(0), \text{Дж/К моль}$	24	50	72	42

Рассчитанные термодинамические функции изученных сверхразветвленных полимеров сведены в таблицу 3. Интересно, что абсолютные значения энтропии II, III и IV при 470 К равны, соответственно, 915, 909 и 917 Дж/К моль, т.е. совпадают в пределах 1%. Абсолютное значение энтропии I при 470 К существенно меньше — 839 Дж/К моль, т.е. макромолекулы I более упорядочены.

Из полученных результатов видно, что теплоемкости всех рассмотренных образцов перфторированных полифениленполигерманов в интервале 50–260 К совпадают в пределах 3–4%; температуры расстеклования сверхразветвленных участков полифениленполигерманов I, III и IV близки. В то же время, в образцах, полученных поликонденсацией германа $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ под действием $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Yb}(\text{THF})_3$ или $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Sc}$, наряду со сверхразветвленными появляются линейные участки, температура расстеклования которых $T_{g,1}^{\circ}$ существенно ниже температуры

расстеклования сверхразветвленных участков $T_{g,2}^0$, что свидетельствует о том, что данные полимеры имеют более рыхлую структуру по сравнению с полимером I.

Таблица 3

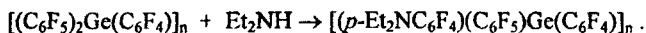
Термодинамические функции образцов перфторированных полифениленполигерманов в расчете на 1 моль повторяющегося мономерного звена ($M = 554.765$ г/моль)

T, K	C_p^0 , Дж/К моль	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T) - S^0(0)$, Дж/К моль	$-[G^0(T) - G^0(0)]$, кДж/моль
Полимер II				
Стеклообразное состояние				
50	109.8	2.433	76.78	1.406
100	211.4	10.58	185.5	7.976
200	364.1	39.81	382.0	36.6
250	428.3	59.61	470.1	57.9
298.15	561.9	82.67	554.1	82.5
407	683.5	150.1	745.8	153.7
Высокоэластическое состояние				
407	794.2	150.1	745.8	153.7
450	842.8	185.1	827.8	187.3
470	864.2	202.3	864.9	204.2
Полимер III				
Стеклообразное состояние				
50	106.1	2.353	71.21	1.207
100	218.4	10.52	179.9	7.470
200	380.7	40.97	384.5	35.94
250	443.5	61.61	476.4	57.49
298.15	503.3	84.39	559.6	82.44
443	618.9	166.8	783.5	180.3
Высокоэластическое состояние				
443	872.8	166.8	783.5	180.3
450	887.2	173.0	797.3	185.8
470	931.0	191.2	836.9	202.1
Полимер IV				
Стеклообразное состояние				
50	107.1	2.491	82.20	1.619
100	214.9	10.58	190.0	8.413
200	382.1	41.01	394.1	37.81
250	447.1	61.77	486.5	59.85
298.15	503.7	84.71	570.3	85.32
444	722.8	180.7	830.0	187.9
Высокоэластическое состояние				
444	774.0	180.7	830.0	187.9
450	781.1	185.3	840.5	192.9
470	802.5	201.2	874.9	210.0

Из полученных результатов видно, что теплоемкости всех рассмотренных образцов перфторированных полифениленполигерманов в интервале 50–260 К совпадают в пределах 3–4%; температуры расстеклования сверхразветвленных участков полифениленполигерманов I, III и IV близки. В то же время, в образцах, полученных поликонденсацией германа $(C_6F_5)_3GeH$ под действием $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ или $(i-C_3H_7O)_3Sc$, наряду со сверхразветвленными появляются линейные участки, температура расстеклования которых $T_{g,1}^o$ существенно ниже температуры расстеклования сверхразветвленных участков $T_{g,2}^o$, что свидетельствует о том, что данные полимеры имеют более рыхлую структуру по сравнению с полимером I.

Учитывая тот факт, что природа терминальных групп во многом определяет свойства дендритных макромолекул, одной из целей нашей работы стало модифицирование молекул ПФГ. Реакции нуклеофильного замещения *пара*-атомов фтора терминальных колец C_6F_5 на функциональные группы отрабатывались на модельном соединении *тетракис*-(пентафторфенил)германе.

Реакция ПФГ с диэтиламиноом при соотношении реагентов, отвечающем мольному отношению Et_2NH и C_6F_5 -групп в полимере, близкому к 0.5, приводит к образованию ПФГ, модифицированного группами Et_2N , с выходом 60% по схеме:



1

Подобие спектральных характеристик полученного полимера 1 и продуктов, образующихся в реакции с германом $(C_6F_5)_4Ge$, подтверждает наиболее типичное для пентафторфенильных производных замещение *пара*-F атомов. Наличие в продукте групп Et_2N подтверждается присутствием в ИК спектре полос поглощения при 1090, 1200 cm^{-1} , а также квадруплета (3.22 мд) и триплета (1.05 мд) в 1H ЯМР спектре. ^{13}C ЯМР спектр свидетельствует о наличии трех неэквивалентных ароматических колец (три сигнала атомов C_1 : 104.9, 109.8, 115.3 мд), одно из которых имеет заместитель. На это указывает мультиплет от атома C_4 в $Et_2NC_6F_4$ -фрагменте (133.5 мд), частично перекрывающийся с одним из мультиплетов дублета атомов C_3 , непосредственно связанных с фтором. Введение

терминальных групп Et_2N приводит, как и ожидалось, к понижению температуры плавления полимера и увеличению его растворимости в алканах (таблица 4).

В результате взаимодействия $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ с бутиллитием в достаточно мягких условиях происходит образование тетразамещенного продукта **2**, представляющего собой очень вязкую, не перегоняющуюся жидкость:



2

При добавлении BuLi к $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ при комнатной температуре реакционная смесь приобретает темно-фиолетовую окраску, что связано, по нашему мнению, с образованием комплекса с переносом заряда типа $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}]^- [\text{BuLi}]^+\}$. Свободнорадикальных частиц в растворе не появляется, о чем свидетельствует отсутствие ЭПР-сигналов. После гидролиза смеси на этой стадии реакции количественно выделяется исходный герман. Лишь последующее нагревание до 80°C обеспечивает завершение процесса замещения. Образующийся продукт замещения **2** значительно лучше растворим в гексане по сравнению с исходным германом $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$.

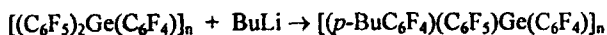
Таблица 4

Растворимость при 25°C германа $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$, сверхразветвленного ПФГ и полученных модифицированных полимеров

Соединение	Растворимость (в г на 100 г растворителя) в	
	гексане	метаноле
$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$	0.027	0.012
2	0.607	0.057
ПФГ	0.036	0.013
3	0.147	0.010
1	0.356	0.044
4	8.500	∞

В случае взаимодействия сверхразветвленного ПФГ с бутиллитием характер образующегося продукта определяется молярным соотношением реагирующих веществ. При отношении $[\text{C}_6\text{F}_5] : [\text{BuLi}] = 1$ уже на первой стадии реакционная смесь превращается в плотный фиолетовый гель, дальнейшая обработка которого метанолом приводит к образованию сшитого полимера в виде нерастворимого порошка светло-коричневого цвета.

При молярном соотношении $[\text{C}_6\text{F}_5] : [\text{BuLi}] = 0.5$ образуется ПФГ, модифицированный бутильными группами, по схеме:

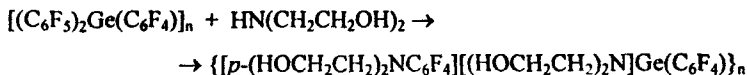


3

Продукт реакции 3 хорошо растворим не только в ароматических углеводородах, ацетоне и ТГФ, как ПФГ, но и в гексане (таблица 4).

ИК спектр модифицированного полимера 3 подобен спектру сшитого продукта, но интенсивность полос поглощения бутильных групп в этом случае заметно выше. В ^1H ЯМР спектре обнаруживаются сигналы протонов метиленовых (1.20–1.51, 2.65 мд) и метильных (0.83 мд) групп. ^{13}C ЯМР спектр аналогичен спектру соединения 1, однако в данном случае мультиплет атома C_4 в BuC_6F_4 -фрагменте смещается в более сильное поле (124.3 мд).

Наиболее резкое изменение растворимости $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ и ПФГ удалось достигнуть введением диэтаноламинных групп. Оказалось, что взаимодействие $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ с взятым в избытке $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ протекает при нагревании до 150°C и сопровождается образованием пентафторбензола, выход которого за 2 час достигает 48%. Образующаяся в результате реакции желтая маслянистая жидкость неограниченно растворима в метаноле, в отличие от практически нерастворимого в нем германа $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$. К сожалению, выделить из нее образовавшиеся соединения в индивидуальном состоянии не удалось. Взаимодействие сверхразветвленного ПФГ с $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ протекает аналогично. Количество выделившегося пентафторбензола $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в этом случае близко половине содержащихся в полимере C_6F_5 -групп. Образующийся полимер 4 с терминальными $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ - группам был выделен с выходом 79% в виде светло-желтого твердого вещества с т. пл. $127\text{--}132^\circ\text{C}$ высаживанием в воду растворенной в метаноле реакционной смеси:



4

Отщепление в процессе превращений пентафторбензола и присутствие в ИК спектре выделенного полимера наряду с набором полос, характерных для групп C_6F_4 , CH_2CH_2 ($1280, 2880, 2940, 2990 \text{ см}^{-1}$) и RON (3300 см^{-1}), поглощений при $610, 905$ и 960 см^{-1} свидетельствует о наличии в продукте незначительного количества фрагментов $Ge-OH$, $Ge-OR$ и $Ge-O-Ge$. 1H ЯМР спектр 4 содержит, помимо сигнала гидроксильного протона (1.81 мд), два дублета триплетов от протонов метиленовых групп при атоме азота ($3.27-3.22, 3.35-3.42$ мд) и при атоме кислорода ($3.58-3.63, 3.65-3.70$ мд).

В отличие от германа $(C_6F_5)_4Ge$, ПФГ и его производных 1 и 3, практически не растворимых в спиртах, полимер 4 благодаря гидроксильным группам на периферии имеет неограниченную растворимость в метаноле (таблица 4). Неожиданно высокую растворимость продукт 4 обнаружил и в гексане.

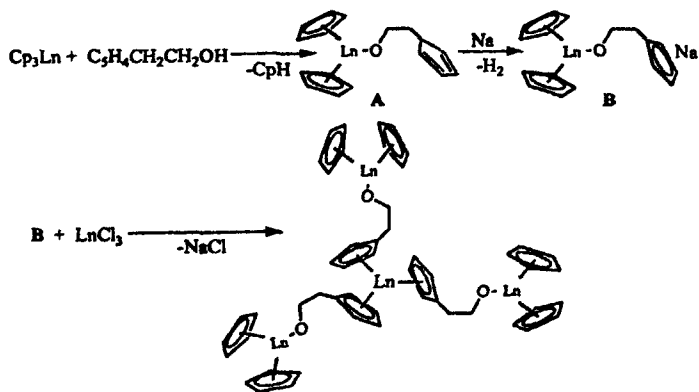
Таким образом, проведенные исследования показали, что, используя реакции нуклеофильного замещения *para*-атомов фтора ПФГ, в полимер можно вводить алкильные, аминные или этаноламинные терминальные группы. При этом растворимость модифицированного полимера в алканах и спиртах резко возрастает. В частности, полимер 4, содержащий терминальные гидроксильные группы неограниченно растворим в метаноле, тогда как исходный ПФГ в этом спирте практически нерастворим. Важно отметить, что присутствие терминальных гидроксильных групп открывает широкие возможности более глубокой модификации сверхразветвленного ПФГ.

Целью следующей части работы явился поиск метода синтеза лантаноидорганического мономера, который мог бы быть использован в контролируемом синтезе металлодендримера, содержащего атомы лантаноида в ядре и в центрах ветвления по приведенной ниже схеме

Обработка Cr_3Y эквимольным количеством лиганда $C_3H_7CH_2CH_2OH$ в ТГФ приводит к образованию продукта, отвечающего по составу комплексу

$\text{Cp}_2\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{THF})$. Данные ИК (520 см^{-1} (YOR), $1360, 1050\text{ см}^{-1}$ (OCH_2CH_2), $880, 1010\text{ см}^{-1}$ (координационный ТГФ), $780, 3060\text{ см}^{-1}$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), $850\text{-}900\text{ см}^{-1}$

Возможная схема конвергентного синтеза лантаноидного металлодспидримера



($\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2$) и ^1H ЯМР спектроскопии (2.73 мд (CH_2Cp), 3.75 мд (CH_2O), 6.39 мд (координированное Cp -кольцо), $6.19\text{-}6.65\text{ мд}$ (координационные $\text{R-C}_5\text{H}_4$ -группы) соответствуют приведенной формуле. Сигнал слабой интенсивности при 2.99 мд (CH_2 в C_5H_5 -группе) указывает на присутствие в продукте незначительного количества свободных C_5H_5 -групп. Эти данные указывают, что реакция протекает главным образом с образованием дизамещенного комплекса с хелатным $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ лигандом $\text{Cp}_2\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{THF})$. Ожидаемый же продукт $\text{Cp}_2\text{YOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$, по-видимому, образуется лишь в качестве примеси.



Перекристаллизация соединения 5 из диметоксиэтана позволила получить это вещество в виде бесцветных прозрачных кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

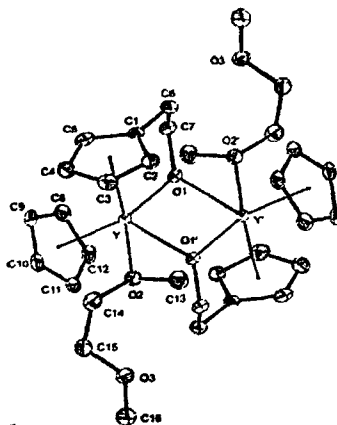


Рис. 6. Структура комплекса
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Y}(\text{DME})]_2$

Координационная геометрия в полученном димерном комплексе (рис.6) вокруг каждого атома иттрия соответствует искаженной тригональной бипирамиде. Длины связей металлический центр - мостиковый атом кислорода (2.265(2), 2.280(2) Å) в данном соединении больше, чем для известных димерных алкоксидов, а угол O-Y-O' центрального Y_2O_2 цикла, который является планарным, несколько меньше (69.17(9)).

Выводы

1. Разработан метод получения систем гость-хозяин, в которых роль хозяина выполняет сверхразветвленная матрица перфторированного полифениленполигермана, а роль гостей — молекулы трифторидов редкоземельных металлов, которые впервые получены в растворимой форме.
2. Поликонденсацией $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ в присутствии нафталиновых комплексов $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ln}(\text{THF})_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$) получены системы гость-хозяин с содержанием

- фторида металла до 11%. Реакции гидрида германия с изо-пропоксидами ($(i-C_3H_7O)_Ln$ ($Ln=La, Eu, Gd$), ацетилацетонатами $(acac)_3Ln$ ($Ln=La, Gd$), фенилацетиленом европия $(PhC\equiv C)_2Eu$ и комплексом $La(bipy)_4$ ($bipy=2,2$ -бипиридил) дают полимер, содержащий менее 2% LnF_3 .
3. Предложен механизм поликонденсации гидрида германия в присутствии нафталиновых комплексов европия и иттербия, объясняющий образование менее разветвленных по сравнению со стандартным ПФГ полимеров и согласующийся с результатами молекулярно-массового распределения.
 4. Полимер, полученный в реакциях с нафталиновыми комплексами, имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение, в отличие от мономодального, наблюдаемого в других реакциях.
 5. Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии в области 6-600 К изучена теплоемкость трех образцов ПФГ, полученных поликонденсацией, активированной нафталиновым комплексом иттербия $C_{10}H_8Yb(THF)_3$, изопропоксидом скандия $(i-C_3H_7O)Sc$ и ацетилацетонатом иттрия $(acac)_3Y$. Полученные термодинамические данные подтверждают предложенную схему образования СРП в присутствии лантаноидорганических соединений
 6. Разработан способ модификации молекул ПФГ, заключающийся в нуклеофильном замещении *пара*-атомов фтора периферийных C_3F_5 колец алкильной, аминной или этаноламинной группами. При этом растворимость полученных полимеров резко возросла в алканах по сравнению с исходным ПФГ. Введение этаноламинных групп сделало полимер неограниченно растворимым в спиртах, тогда как стандартный ПФГ в спирте нерастворим.
 7. Предложена потенциальная схема конвергентного синтеза лантаноидорганического дендримера, в котором атомы металла расположены в ядре и в центрах ветвления. Реализация схемы привела к образованию биядерного комплекса $[(\eta^5-\eta^1-C_5H_4CH_2CH_2O)Y(DMF)]_2$, охарактеризованного методом РСА.

Список публикаций по теме диссертации:

1. М. Н. Бочкарев, И. И. Брежнева (И. И. Пестова), М. А. Каткова, Ю. Д. Семчиков, Г. А. Максимов, Ю. Ю. Гущина, В. Г. Витухновский, Л. С. Лепнев. Внутримолекулярное наполнение гиперразветвленного трис(пентафторфенил)германа фторидами лантаноидов. // Высокомолек. соед., Сер. А., –2002, -Т.44, - №1, –С. 104-108.
2. Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, Л. Я. Цветкова, И. И. Пестова, М. Н. Бочкарев. Термодинамика свехразветвленных полимеров, полученных реакциями трис-(пентафторфенил)германа с соединениями редкоземельных металлов, в области 0-470 К. // Высокомолек. соед., Сер. А, –2004, -Т. 46, - №5, –С. 849-856.
3. И. И. Пестова, Е. Н. Ханов, Т. И. Куликова, Ю. Д. Курский, С. Я. Хоршев, Т. Г. Муштина, С. Д. Зайцев, Ю. Д. Семчиков, М. Н. Бочкарев. Модифицирование молекул свехразветвленного перфторированного полифениленгермана. // Высокомолек. соед., Сер. Б, –2004, –Т. 46, -№8, –С. 1438-1442.
4. H. Schumann, S. Dechert, I. I. Pestova, M. N. Bochkarev. Bis[μ - η^5 : η^1 -2-(cyclopentadienyl)ethoxy]-bis[η^5 -cyclopentadienyl](1,2-dimethoxyethane-*k*O)yttrium]. // Acta Cryst., Sec. E58, –2002, – P. m707-m709.
5. И. И. Брежнева, М. А. Каткова, М. Н. Бочкарев. Лантаноидсодержащие дендримеры и гиперразветвленные полимеры. // III Всероссийская конференция по химии кластеров: Тезисы докл., Чебоксары, 2001. - С.11.
6. I. I. Pestova, S. K. Vlasov, M. N. Bochkarev. Synthesis and structure of [$(\eta^5$ -C₅H₅)(μ^2 - η^5 : η^1 -C₃H₄CH₂CH₂O)Y(DME)]₂. // New approach in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-th century: Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 1-6 июня 2002. – P. 134.
7. G. V. Khoroshenkov, I. I. Pestova, I. L. Eremenko, G. G. Alexandrov, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev. The reactions of tricyclopentadienyl derivatives of scandium, yttrium and thulium with diiodide Dy(II). // Modern trends in organometallic and catalytic chemistry: Abstr. of Intern. conf., Moscow, 2003. - P. 40.

8. I. Brezhneva, M. Katkova, M. Bochkarev. Synthesis and properties of lanthanoid containing dendritic hyperbranched polymers on a base of perfluorinated triphenylgermane. // International conference (III Razuvaev lectures): Abstr., Nizhny Novgorod, 29 мая- 2 июня 2000. – P. 19.
9. M. Bochkarev, M. Katkova, I. Brezhneva, G. Maximov, J. Guschina. Dendritic hyperbranched LnF_3 containing host-guest systems on a base of tris(pentafluorophenyl)germane. // The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: Abstr., Honolulu, USA - December 14-19, 2000. – P. 834215.
10. E. V. Korneeva, G. M. Pavlov, I. I. Brezhneva, M. N. Bochkarev. Hydrodynamic characteristics of dendrite perfluorated polyphenylgermanium in solutions. // XIIth International Symposium on Analytical Ultracentrifugation: Abstr., Duesburg, 2001. - P. 40.
11. И. И. Брежнева. Синтез потенциальных мономеров для получения лантаноидсодержащих дендримеров. // VI Нижегородская сессия молодых ученых: Тезисы докл., Нижний Новгород, 22-27 апр. 2001. – С. 105.
12. И. И. Брежнева. Синтез и свойства дендримерного гиперразветвленного полифениленполигермана в реакциях с лантаноидорганическими соединениями. // V Нижегородская сессия молодых ученых: Тезисы докл., Нижний Новгород, 24-28 апр. 2000. – С. 173.

Подписано в печать 11.10.05. Формат 60 x 84 ¹/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 641.

Нижегородский государственный технический университет.
Типография НГТУ. 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

№20517.

РНБ Русский фонд

2006-4

22866