

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Zr(IV) НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Рошка И.

В последнее время с целью получения новых термостойких материалов широко исследуют различные координационные полимеры [1–10]. Так, получены многочисленные координационные полимеры на основе диорганиофосфиновых кислот и различных катионов переходных металлов [1–13].

Особенно интересны полимеры диорганиофосфиновой кислоты с различными катионами, полученными Коршаком с сотр. [3, 4]. Эти полимеры разлагаются при температурах выше 350°.

Недавно синтезированы и исследованы новые координационные полимеры UO_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} с дифенил- и диалкилфосфиновыми кислотами и с соответствующими тиокислотами [7–13].

В настоящей работе получены и исследованы некоторые координационные полимеры Zr^{4+} на основе дифенилфосфиновой кислоты.

Дифенилфосфиновую кислоту $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$ получали по описанным ранее методам [14], дважды перекристаллизовывали из этанола; т. пл. 192,5–193,5° (по данным [14], т. пл. 190–192°).

Ацетилацетонат циркония $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ получали по описанной ранее методике [11] из ацетилацетона и $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

Общий метод получения гидроокиси $\text{Zr}(\text{OH})_4$ – взаимодействие раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с щелочами.

Координационные полимеры синтезировали поликонденсацией в расплаве, в органических растворителях, в обычной и инертной атмосферах.

Поликонденсация в расплаве. 0,2 моля дифенилфосфиновой кислоты и 0,1 моля свежесинтезированной гидроокиси циркония тщательно измельчали и помещали в колбу, снабженную прямым холодильником с градуированным приемником и трубкой для ввода азота. В течение 1 ч температуру постепенно поднимали до 195–200° и реакционную смесь выдерживали при этой температуре 2 ч. Затем смесь охлаждали, снова тщательно измельчали и грели в течение 2 ч, повышая температуру до 195–200°. Полученные полимеры экстрагировали ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета. Так синтезирован полимер типа I.

Аналогично получали полимеры II (из 0,1 моля дифенилфосфиновой кислоты и 0,1 моля ацетилацетоната Zr^{4+}) и III (из 0,1 моля дифенилфосфоновой кислоты и 0,05 моля ацетилацетоната циркония).

Выход полимеров 96–98%: они частично растворимы в бензоле, хлороформе, спирте и др.

Поликоординация в органических растворителях. 0,1 моля ацетилацетона Zr^{4+} и 250 мл бензола, толуола, этанола или бутанола, 0,1 моля дифенилфосфиновой кислоты помещали в трехгорлую колбу, снабженную прямым холодильником, мешалкой и капилляром для ввода азота. Длительность реакции 4 ч. Реакцию заканчивали после прекращения выделения ацетилацетона. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и экстрагировали в аппарате Сокслета этанолом. Состав этого соединения соответствует составу полимера II.

Аналогично получали и дифенилфосфнат циркония из 0,1 моля дифенилфосфиновой кислоты и 0,05 моля ацетилацетоната циркония, соответствующий составу полимера III.

Осадок нерастворимого полимера промывали несколько раз этанолом и сушили до постоянного веса при 105°. Растворенную фракцию полимера выделяли испарением растворителей и сушили до постоянного веса. Выход полимеров 85–90%. Эти полимеры частично растворимы в бензоле, хлороформе, спирте и других растворителях и имеют те же самые составы, что и соответствующие полимеры, полученные в расплаве. Все эти синтезированные соединения – порошки белого цвета.

ММ растворимых фракций полимеров была определена эбуллиоскопическим методом в бензole (табл. 1).

Наилучшие результаты были получены при взаимодействии дифенилфосфиновой кислоты и ацетилацетонатом циркония или гидроокисью циркония. Элементный состав растворимых и нерастворимых фракций полимеров идентичен (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав и ММ растворимых фракций полимеров

Поли- мер	C	H	P	Zr	C	H	P	Zr	M	
	вычислено, %				найдено, %					
I	51,52	3,93	11,09	16,30	51,35	4,14	11,30	15,95	2290	
II	56,43	4,70	8,75	12,61	56,18	4,93	8,70	12,45	6600	
III	60,06	4,17	12,93	9,51	59,82	4,35	13,09	9,35	8700	

Результаты гель-хроматографического фракционирования координационных полимеров, осуществленного на приборе типа «Watters» (наполнитель — стирекс, элюент — циклогексанон), показывают (рис. 1), что эти полимеры имеют различающееся ММР.

TГА и ДТА этих полимеров (скорость нагревания 10 град/мин) показали, что начало разложения наблюдается при 250—405°. Разложение полимеров сопровождается энергичным выделением тепла (острый экзотермический пик на кривой ДТА) (рис. 2).

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что полимер III более термостабильный, чем полимеры I и II (табл. 2).

Деструкция полимеров происходит с отщеплением органических радикалов: остаток отвечает формуле $ZrO_2 \cdot n_2P_2O_5$ (для полимеров I и II $n=1$).

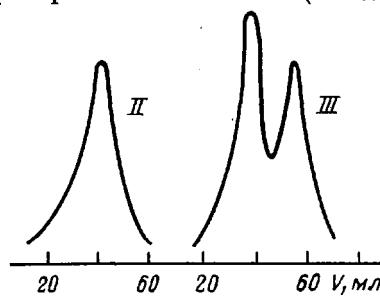


Рис. 1. Кривые ГПХ полимеров II и III

Характерные температуры термического разложения координационных полимеров

Полимер	Temperatura, °C			соответствующие потерям веса, %
	начало разложения	прекращение разложения	10	
			25	
I	250	720	320	415
II	300	750	410	485
III	380	760	450	520

Исследованные координационные полимеры обладают более высокой термостабильностью, чем соединения, из которых они получены, и это подтверждает факт образования полимеров мостикового типа с более устойчивыми связями.

Таблица 3

Значения порядка реакции и эффективной энергии активации термического разложения полимеров I—III

Полимер	Порядок реакции		E, кДж/моль	
	стадия 1	стадия 2	стадия 1	стадия 2
I	0,78	0,85	133,7	200,6
II	0,85	0,9	158,8	234,0
III	0,80	0,9	175,5	259,1

чивыми хелатными циклами. На всех стадиях порядок реакций и энергию активации разложения определяли по методике [15]. Порядок реакций близок к единице (табл. 3).

Для более точной характеристики полученных продуктов были записаны их ИК-спектры.

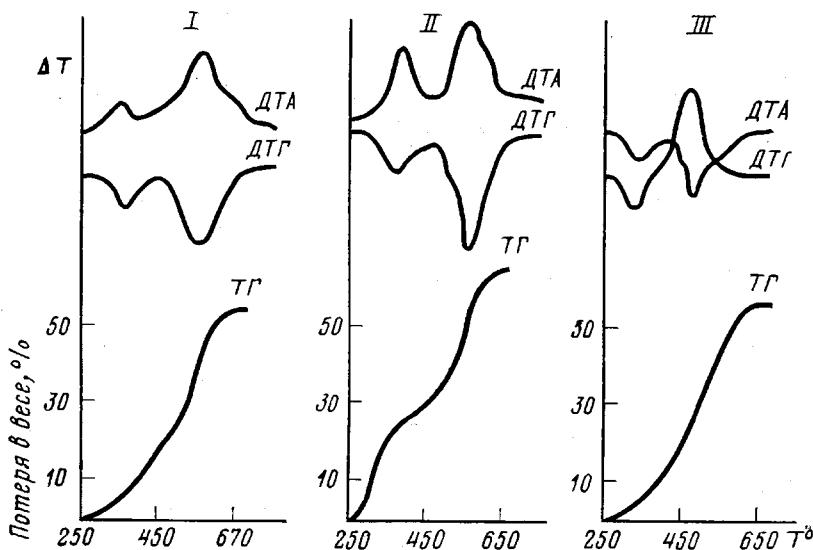
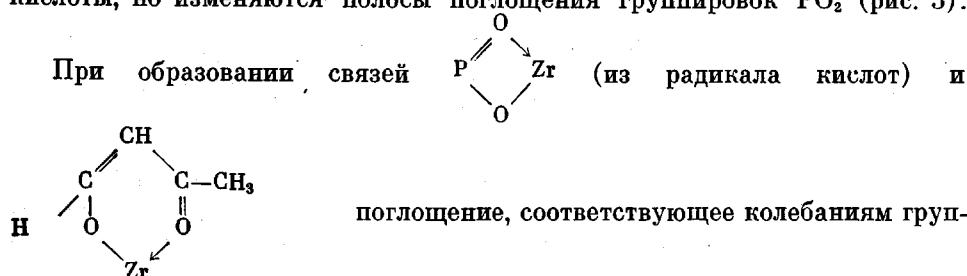


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА полимеров I–III

Содержание радикалов дифенилфосфиновой кислоты определяли по областям спектра 700–900 и 1100–1200 см⁻¹. Полосы 700–900 см⁻¹ обусловлены неплоскими колебаниями ароматических групп фенильного ядра; они узки и интенсивны.

Характерные максимумы поглощения связи Р–О не изменяются в полимерах по сравнению с соответствующими полосами дифенилфосфиновой кислоты, но изменяются полосы поглощения группировок РО₂ (рис. 3).



ировок Р=О и С=О (рис. 3), изменяется из-за удлинения связей Р=О и С=О. Эти колебательные частоты у полимеров меньше частот для соответствующей свободной кислоты и ацетилацетона [16]. Группировка Р=О для дифенилфосфиновой кислоты имеет характерные полосы поглощения в области 1150–1180 см⁻¹.

Обозначая через ν частоту характерного колебания соответствующих группировок Р=О в свободной кислоте, а через ν' – частоту тех же группировок в полимерах, по уравнению $\Delta\nu = [(\nu - \nu')/\nu] \cdot 100$ можно найти изменение колебательной частоты группировок, которые определяют образование координационных связей: для полимера I $\Delta\nu = 2,1$, для полимера II $\Delta\nu = 2,3$ и для полимера III $\Delta\nu = 2,8\%$.

Координационный полимер II обладает полупроводниковыми свойствами в области температур 20–200°. Измерения удельной электропроводности этого полимера показали, что она существенно зависит от температуры, подчиняясь закону $\sigma = \exp(E/2kT)$. Полимер II имеет энергию активации проводимости 0,63 эВ и удельную электропроводность при 100°, равную $4 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Из экспериментальных результатов следует, что на каждый ион Zr^{4+} в полимерах I приходятся две группы OH и два остатка дифенилфосфиновой кислоты. Так как эти радикалы играют роль бидентатных лигандов, ионы Zr^{4+} могут осуществлять устойчивое координационное число восемь, характерное для этого иона во многих комплексах [17–20]. На каждый ион Zr^{4+} в полимере II приходятся две ацетилацетонатные группы и два остатка дифенилфосфиновой кислоты, для полимера III на каждый ион Zr^{4+} приходятся четыре остатка дифенилфосфиновой кислоты. Эти радикалы играют роль бидентатных лигандов через посредство атомов кислорода, что доказывают ИК-спектры полимеров II и III. В ацетилацетонате Zr^{4+} и во многих комплексах Zr^{4+} этот ион имеет координационное число восемь [18–20]. Из ИК-спектров полимеров I–III следует, что радикалы дифенилфосфиновой кислоты, OH и ацетилацетона связаны с ионами Zr^{4+} посредством координирования, как и в координационных соединениях, где центральный ион Zr^{4+} имеет координационное число восемь.

В соответствии с теорией поля лигандов [17, 21] образование координационных полимеров происходит при формировании молекулярных орбиталей между ионами Zr^{4+} и радикалами дифенилфосфиновой кислоты, OH и ацетилацетона. При формировании молекулярных орбиталей от ионов Zr^{4+} участвуют орбитали $4d$, $5s$ и $5p$, от лигандов атомы кислорода (16 электронов, которые располагаются на связывающих орбиталях).

Внешние орбитали $5s$ и $5p$ центрального иона Zr^{4+} взаимодействуют с лигандами сильно, а экранированные и внутренние орбитали $4d$ слабо. На основании этого можно установить возможную схему образования молекулярных орбиталей исследованных координационных полимеров с до-декаэдрической структурой

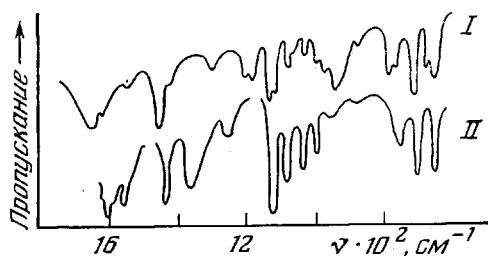
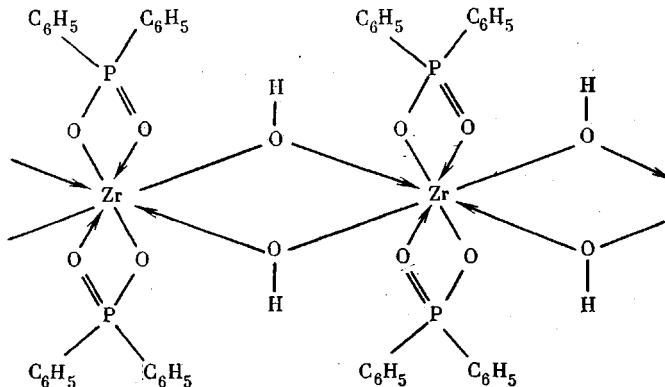
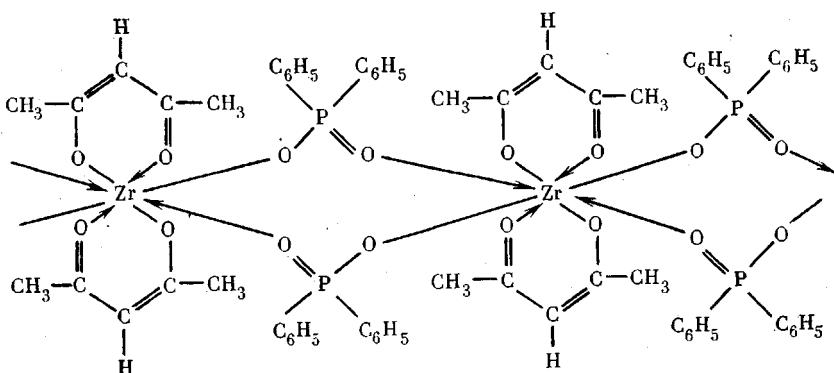


Рис. 3. ИК-спектры полимеров I и II





II

В работах [18, 19, 21] доказана структура координационных полимеров Zr^{4+} с координационным числом восемь (с додекаэдрической структурной единицей). На основе экспериментальных результатов и литературных данных мы также предлагаем структуру этих полимеров с додекаэдрической структурной единицей (с координационным числом восемь для центрального иона Zr^{4+}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жунь-хан. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 583.
2. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жунь-хан, Локшин Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 628.
3. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1966, с. 59.
4. Рожка И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2086.
5. Соловкин А. С., Цееткова З. Н. Успехи химии, 1962, т. 11, с. 1394.
6. Blok B. P., Simikin J., Ocone L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1749.
7. Blok B. P., Rose L., Scouman C. W., Roth E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3200.
8. Crescenzi V., Rancotti V., Ripsomoti A. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 391.
9. Roșca I. Bul. Inst. Polit. Iași, 1970, v. 16, № 1, p. 15.
10. Golgoțiu T., Roșca I. Bul. Inst. Polit. Iași, 1971, v. 17, № 1, p. 1.
11. Roșca I. Bul. Inst. Polit. Iași, 1971, v. 17, № 1, p. 13.
12. Golgoțiu T., Roșca I. Makromolek. Chem., 1972, v. 59, p. 160.
13. Lewis J., Wilkins G. R. Modern Coordination Chem. N. Y.: Intersci. Publ., 1964.
14. Jorgensen K. C. Absorbtion Spectre and chemical Bouding in Complexes. Ligand Field Theory. L.-N. Y.: Intersci. Publ., 1962.
15. Kosolapoff G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 64, p. 2982.
16. Roșca I. Teză de doctorat. Institut. Polit. Iași, 1975.
17. Drăgulescu C., Petrovici E. Chimie structurală modernă. Chimia coordinației 8. Ed. R. S. R., 1977.
18. Freeman E. S., Carroll B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 394.
19. Orgel I. An. Introduction to Transition Metal. Chem. Ligand Field Theory. L.-N. Y.: Intersci. Publ., 1962.
20. Roșca I. Bull. Inst. Polit. Iași, 1977, v. 17, № 1, p. 21.
21. Ginn N. R., Hamilton B. J. Inorg. Nucl. Letters, 1972, v. 8, p. 245.

Ясский политехнический институт,
Румыния

Поступила в редакцию
25.IX.1983