

УДК 541.64:543.4:537.531

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЖЕЛЕЗОКАРБОНИЛЬНОГО
 π -КОМПЛЕКСА С ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИБУТАДИЕНОВЫМ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ**

Архипов И. Л., Стукан Р. А., Бронштейн Л. М.,
Валецкий П. М.

Проведено термическое разложение железокарбонильных комплексов в полистирол-бутиадиеновых блок-сополимерах. Показано, что на первой стадии ($T=200^\circ$, $t=0.5-1.5$ ч) образуются комплексы нульвалентного железа, связанные с двумя полимерными цепями; на второй стадии ($T=220-300^\circ$, $t=1.5-6$ ч) происходит дальнейшее разложение диен-железотрикарбонильных комплексов, а также комплексов нульвалентного железа. Для идентификации продуктов термического разложения комплексов использованы методы гамма-резонансной и ИК-спектроскопии.

Полимеры, содержащие в структуре переходные металлы, существенно отличаются по физико-химическим свойствам от обычных органических полимеров. В частности, перспективно использование их в качестве полимерных металлокомплексных катализаторов, пленочных материалов, обладающих полупроводниковыми и другими ценными электрофизическими свойствами. Большой интерес представляет создание полимерных материалов, содержащих атомы переходных металлов в магнитоупорядоченном состоянии в связи с перспективой использования их в качестве носителей информации в запоминающих устройствах [1, 2]. Одним из методов получения таких материалов может быть термическое разложение комплексов металлов в полимерной матрице. В данной работе исследовали методами гамма-резонансной и ИК-спектроскопии строение продуктов, получающихся при термическом разложении железокарбонильных комплексов блок-сополимерами.

Металлокомплексные полимеры (МКП) были получены взаимодействием полистирол-полибутадиенового блок-сополимера ДСТ-30, содержащего 30% олигостирола, с додеакарбонилом железа при 80° в смеси этанол (10 об.%) – бензол. Термическое разложение МКП проводилось в динамическом вакууме 10^{-5} мм рт. ст. во избежание воздействия на продукты термодеструкции кислорода воздуха или паров воды. Температура обработки варьировалась в интервале $200-400^\circ$, время – от 0.5 до 7 ч. После окончания термообработки ампулы девакуумировали в атмосфере аргона и ударно замораживали в жидким азотом. ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре фирмы «Brucker JFS-113». Гамма-резонансные (ГР)-спектры снимали на спектрометре электродинамического типа, источник ^{57}Co в матрице Сг при комнатной температуре. Спектры снимали при 80 K , а в ряде экспериментов и при более высокой температуре. Стандартный поглотитель – нитропруссид натрия при комнатной температуре. Точность определения величины изомерного сдвига (ИС) ± 0.03 мм/с; квадрупольного расщепления (КР) ± 0.05 мм/с; состава $\pm 5-10\%$ (относительных). ГР-спектры обсчитывались на ЭВМ по программе LOREN-2 [3].

Полученный металлокомплексный блок-сополимер – каучукоподобный материал желтого цвета, растворим, как и исходный ДСТ-30, в ароматических и хлорированных углеводородах и обладает хорошими пленкообразующими свойствами. ГР-спектр исходного МКП состоит из одного симметричного дублета (рис. 1, a) с параметрами при температуре жидкого азота ИС= 0.29 мм/с, КР= 1.53 мм/с, характерными для диентрикарбонильных комплексов железа [4]. В ИК-спектре МКП, полученного в виде тонкой пленки на пластине КBr, наблюдается интенсивное поглощение при 1980 и 2050 cm^{-1} , положение и контур этих полос поглощения свидетельствует о наличии в полимере диентрикарбонильных комплексов железа [5], полосы при 2005 и 2025 cm^{-1} , характерные для чистых карбонилов железа,

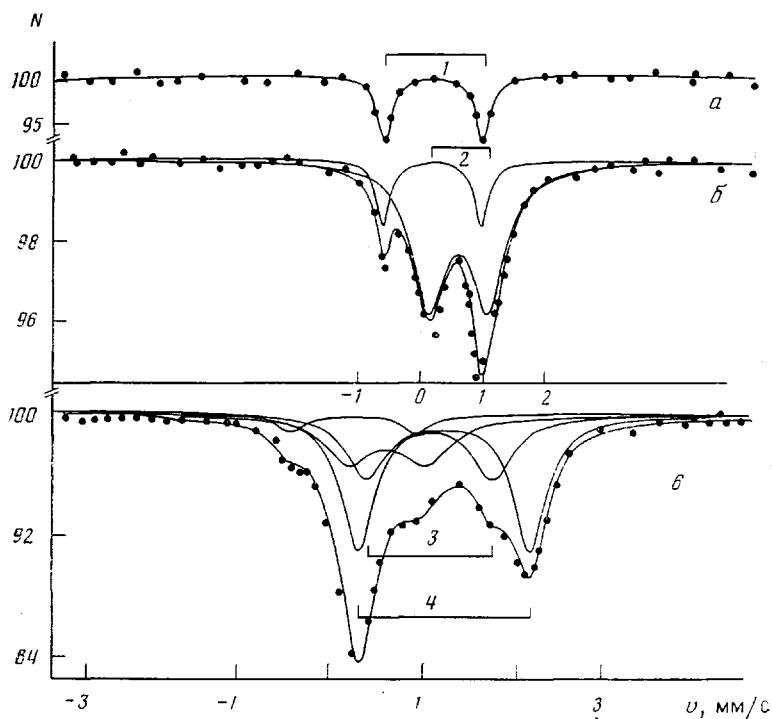


Рис. 1

Рис. 1. ГР-спектры при 80 К:
 а — ДСТ-30 (5,8% Fe); б —
 ДСТ-30 (8,5% Fe), прогрет 1 ч
 при 210°; в — ДСТ-30 (7,8%
 Fe), прогрет 1,5 ч, при 250°.
 Цифрами показаны дублеты
 состояний 1—4. Сплошными
 линиями на рисунке показаны
 огибающие эксперименталь-
 ные точки и линии, полу-
 ченные в результате обсчета
 спектров на ЭВМ

Рис. 2. Дифференциальные
 кривые газовыделения из МКП
 с содержанием Fe 5,08 вес.%:
 1 — общая потеря веса; 2, 3 —
 выделение CO и H₂ соответ-
 ственно

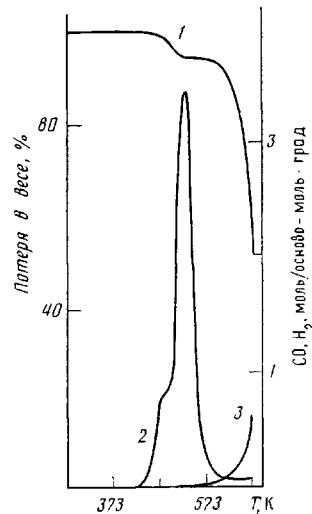
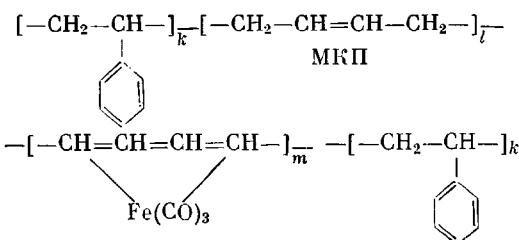


Рис. 2

отсутствуют. Данные ГР-спектроскопии тоже свидетельствуют об отсутствии в образце каких-либо других форм карбонилов железа: Fe₃(CO)₁₂; Fe₂(CO)₈; Fe(CO)₅; Fe(CO)₄ и др. [4]. Таким образом, в условиях эксперимента происходит полное разложение Fe₃(CO)₁₂ с образованием единственного продукта — полимера, содержащего диентрикарбонильные фрагменты железа



Для этого МКП характерно резкое падение интенсивности поглощения ГР-спектра (вероятности эффекта Мессбауэра f') с ростом температуры ($f_{50}/f_{300} \approx 20$), что свидетельствует о резком увеличении с ростом температуры подвижности атомов железа, входящих в состав диенжелезотрикарбонильных групп. Как было показано в работе [6], такое поведение характерно для полимеров, где железосодержащий фрагмент связан с одной полимерной цепью. Отметим, что максимальное содержание железа в МКП рассматриваемого типа составляет 12 вес.% (по данным элементного анализа). Это означает, что в комплексовании участвует ~50–65% всех двойных связей олигобутадиеновых блоков. Образование в матрице полимера диентрикарбонильных фрагментов наряду с другими железосодержащими фрагментами при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с ПБ отмечали ранее в работе [5].

Карбонилы железа термически нестойки и легко разлагаются с образованием металлического железа [1]. Например, в работе [5] при добавлении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ к ПБ при 130° был получен материал, содержащий мелкодисперсные частицы железа. Образование подобных включений можно было ожидать и при термообработке изучаемого нами МКП. Согласно данным динамического термоволюметрического анализа, имеются два пика интенсивного выделения CO – при 180 – 210 и при 250 – 290° , подтверждающие ступенчатое разложение железотрикарбонильных комплексов, тогда как заметное разложение самого полимера (выделение CH_4 и H_2) начинается лишь при $T > 350^\circ$ (рис. 2). Интересно отметить, что всего выделяется примерно две группы CO на каждый железотрикарбонильный фрагмент, т.е. часть CO-групп остается в полимерной матрице после термического разложения железотрикарбонильных комплексов (стадия I термодеструкции), и механические свойства пленок при этом заметно меняются. В табл. 1 приведены механические характеристики исходных и прогретых (220° , 160 мин) полимерных пленок. Видно, что введение в полимер железотрикарбонильных групп приводит к некоторому уменьшению разрывной прочности и увеличению жесткости (падению эластичности) пленки. Термообработка исходного ДСТ-30 приводит к небольшому уменьшению разрывной прочности и более существенному (в ~3 раза) уменьшению эластичности пленки. В случае же МКП термообработка приводит к сплошному увеличению прочности и еще более резкому увеличению жесткости полимерной пленки¹.

В данной работе методом ГР-спектроскопии было изучено строение продуктов, получающихся при термообработке металлополимерных пленок. Как следует из данных табл. 2, первая стадия термодеструкции (200 – 210°), соответствующая первому пику выделения CO, заключается в час-

Таблица 1
Физико-механические характеристики полимерных пленок
до и после прогревания

Пленка, № *	Полимер	Содержание железа, вес.%	$\sigma_p \cdot 10^6$, Па	Удлинение, %
До прогревания				
1	ДСТ-30	0	9.3	1235
2	МКП-1	5.6	9.0	1170
3	МКП-2	10.7	6.7	880
После прогревания **				
4	ДСТ-30	0	6.9	458
5	МКП-1	5.6	29.4	6
6	МКП-2	10.7	29.9	23

* Пленки 2 и 5 имели толщину 110 мкм, остальные 100 мкм.

** Режим прогревания: 220° , время 160 мин.

¹ Авторы благодарят И. В. Виноградову (ИИЭОС АН СССР) за помощь при проведении термоволюметрического анализа.

Таблица 2

Параметры ГР-спектров образцов полистирол-полибутадиеновых блок-сополимеров, полученных на первой стадии термического разложения

Образец, №	Fe, %	Режим прогревания		T_c^{**} , К	Параметры ГР-спектров								
					состояние I				состояние II				
		ИС	КР		доля	$\frac{f'_80}{f'_{300}}$	ИС	КР	доля	$\frac{f'_80}{f'_{300}}$			
		мм/с	мм/с										
1	5,5	—	—	80	0,29	1,53	1,00	>19	—	—	—	—	
2	8,5	483	0,5	80	0,29	1,53	0,46	—	0,70	0,92	0,54	—	
3	4,6	483	0,5	80	0,29	1,53	0,28	—	0,72	0,95	0,72	—	
4	8,9	473	1,0	80	0,30	1,48	0,46	—	0,70	0,92	0,54	—	
5	8,5	483	1,5	80	0,30	1,45	0,29	—	0,74	0,88	0,71	—	
6	4,5	483	1,5	80	0,29	1,52	0,17	—	0,72	0,91	0,83	—	
7	7,8	493	1,5	80	0,27	1,45	0,16	—	0,72	0,98	0,84	—	

* Температура прогревания.

** Температура съемки.

тичном разложении исходного железотрикарбонильного комплекса с образованием нового железосодержащего продукта с ИС=0,72 и КР=0,92 мм/с (рис. 1, б). При разложении в вакууме диентрикарбонила железа (являющегося по существу комплексом нульвалентного железа) естественно ожидать образования других комплексов нульвалентного железа или мелкодисперсного металлического железа. Параметры ГР-спектров формы II, в частности, близки по величине к параметрам спектров комплекса $\text{Fe}^{(0)}$ — графит, где атом железа, по-видимому, связан с системой двойных связей графитных сеток [7]. Следует отметить, что близкие параметры ГР-спектров могут иметь и высокодисперсные суперпара-магнитные окислы железа [8], однако достаточно глубокий вакуум при термообработке и ударное замораживание образцов исключают возможность окисления как в процессе термообработки, так и при снятии ГР-спектра. По-видимому, на первой стадии термообработки основная часть исходных МКП разрушается с образованием новых комплексов с системой сопряженных связей бис-диенильного типа [9].

Рассмотрение поведения динамического параметра мессбауэровского спектра — вероятности эффекта Мессбауэра f' , пропорциональной среднеквадратичным амплитудам колебаний атома железа, позволяет установить его связь с матрицей. Так, для атомов железа, жестко связанных с матрицей, значения f' в интервале температур 80–300 К почти одинаковы, а для атомов железа, имеющих большую подвижность, сильно различаются [6]. Отсутствие заметной температурной зависимости f' для формы II по сравнению с формой I свидетельствует о том, что атом железа этой формы связан с двумя полимерными цепями, осуществляя эффективное сшивание полимера [6]. Последнее подтверждает и более резкое по сравнению с ДСТ-30 падение эластичности и увеличение разрывной прочности при термообработке полимера. Сравнение данных ГР-спектроскопии для образцов 2, 3, 5 и 6 (табл. 2), прогретых попарно в одинаковых условиях и отличающихся только содержанием железа, свидетельствует о возрастании термостабильности карбонильного фрагмента в МКП по мере увеличения его содержания, т. е. по мере уменьшения содержания в полимере свободных (не участвующих в комплексообразовании) двойных связей.

При более жесткой термообработке МКП (увеличении времени прогревания и особенно температуры) в ГР-спектрах образцов 1–8 (табл. 3) продолжается разрушение железотрикарбонильного комплекса и появляется поглощение в области скоростей 1,8–2,5 мм/с (рис. 1, в) при одновременном уменьшении интенсивности парциального спектра формы II, т. е. происходит разложение формы II с образованием новых соединений железа. Точное определение параметров ГР-спектров этих форм затруднительно из-за взаимного перекрывания парциальных спектров различных

состояний, имеющихся в системе, особенно в области малых скоростей. Можно выделить по меньшей мере две формы (III и IV) с параметрами, относящимися к высокоспиновым комплексам Fe^{2+} (табл. 3).

Образование соединений Fe^{2+} при разложении комплексов $\text{Fe}^{(0)}$ в органической матрице в отсутствие кислорода трудно понять. Неясно, что же может служить анионом. Параметры ГР-спектров состояний III и IV отличны от характерных для вистита FeO [10]. ИК-спектры свидетельствуют о том, что при прогревании металлокополимера наряду с разложением железокарбонильных фрагментов происходят изменения в структуре органической части полимера. Так, появление на первой стадии прогревания полосы при 1720 см^{-1} , характерной для кето-группы, указывает на внедрение в полимер CO-групп, по-видимому, катализируемое железом. Эти группы, вероятно, ответственны за образование противоиона для Fe^{2+} .

При достаточно жестком прогревании в полимере начинают образовываться ферромагнитные структуры: карбиды железа с полем $H=246 \text{ кЭ}$ и $\alpha\text{-Fe}$ с полем $H=330 \text{ кЭ}$. Однако в этих условиях термообработки материал уже становится хрупким и теряет свои пленочные свойства. Наличие сопряженных двойных связей в полимере, необходимых для образования железотрикарбонильных комплексов, по-видимому, затрудняет диффузию атомов железа из-за образования комплексов, поэтому агрегация последних наблюдается при жестких условиях, когда происходит и термодеструкция самой органической полимерной матрицы.

Таким образом, показано, что на первой стадии термического разложения металлокомплексов (200° , $\tau=0,5-1,5 \text{ ч}$) происходит образование комплексов нульвалентного железа, связанных с двумя полимерными цепями. При более жесткой термообработке ($220-300^\circ$, $\tau=1,5-6 \text{ ч}$) происходит дальнейшее разложение диентрикарбонильного железа и одновременно разложение образовавшихся комплексов нульвалентного железа. При этом образуются высокоспиновые соединения двухвалентного железа, связанные, по-видимому, с органическим противоионом. При более жестком прогревании в полимере начинают образовываться ферромагнитные карбиды железа и $\alpha\text{-железо}$. При таких степенях прогревания полимер, однако, теряет свои пленочные свойства и частично разрушается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Griffiths C. H., O'Horo M. P., Smith T. W. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 11. P. 7408.
2. Губин С. П., Кособудский Н. Д. // Успехи химии. 1985. Т. 12. № 8. С. 1983.
3. Константинов А. Б., Щукин Н. Ф. // Тез. докл. конф. молодых ученых. М. 1980.
4. Химические применения Мессбауэровской спектроскопии. М., 1970.
5. Smith Th. W., Wyckick D. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 12. P. 1621.
6. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Стукан Р. А., Паушкин Я. М., Вишняков Г. П., Соколинская Т. А. // Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями. М., 1986.
7. Нефедьев А. В. Дис ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 166 с.
8. Крупянский Ю. Ф. Дис ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 115 с.
9. Parker S. F., Peden C. H. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 272. № 3. P. 44.
10. Чечерская Л. Ф. Дис ... канд. физ.-мат. наук. Харьков: Физ.-тех. ин-т низких температур АН УССР. 1975. 154 с.

Институт химической физики
АН СССР

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
25.VI.1986

GAMMA-RESONANCE SPECTROSCOPIC STUDY OF THERMAL DECAY OF IRON CARBONYL π -COMPLEX IN POLYSTYRENE-POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS

Arkhipov I. L., Stukan R. A., Bronshtein L. M., Valetskii P. M.

S u m m a r y

Thermal decay of iron-carbonyl complexes in polystyrene-polybutadiene block copolymers has been studied. On the first stage ($T=200^\circ$, $\tau=0.5-1.5 \text{ h}$) the complexes of zero-valent iron are shown to be formed bound with two polymer chains, on the second stage ($T=220-300^\circ$, $\tau=1.5-6 \text{ h}$) the further decay of diene-iron-tricarbonyl complexes and complexes of zero-valent iron proceeds. To identify the products of thermal decay of complexes γ -resonance and IR-spectroscopy methods have been used.