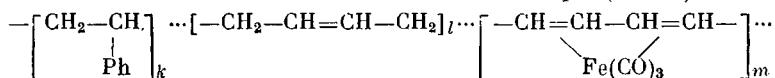


© 1991 г. В. Г. Власенко, А. В. Козинкин, А. Т. Шуваев,
Ф. М. Овсянников, Б. Ю. Хельмер, Л. М. Бронштейн, П. М. Валецкий

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И АТОМНОГО СТРОЕНИЯ
ДИЕНЖЕЛЕЗОТРИКАРБОНИЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА
И ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ
И EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ**

Методами рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии доказано, что в исследуемом диенжелезотрикарбонильном блок-сополимере атомы железа координированы бутадиеновыми и карбонильными лигандами. В процессе термической обработки происходит разложение диенжелезотрикарбонильного фрагмента с образованием полимеров, в которых атомы железа находятся в высокоспиновом состоянии и химически связаны с молекулярными орбиталами бутадиеновых фрагментов не менее двух полимерных цепочек, при этом связь металла – металл отсутствует. Методами EXAFS-спектроскопии получены количественные данные по атомной структуре ближайших координационных сфер атома железа в исследуемых полимерах.

Ранее методом мессбауэровской спектроскопии [1] было показано, что при термическом разложении железотрикарбонильных π -комплексов на основе полистирол – полибутадиеновых блок-сополимеров образуются продукты сложного состава. Для понимания природы химической связи в таких сложных объектах необходимо более всестороннее исследование особенностей электронного и атомного строения, позволяющее увидеть изменения энергетической структуры валентной полосы, атомного строения ближайших координационных сфер атома железа при термических превращениях исходного металлокомплексного полимера (МКП)



Решение такой задачи возможно методами рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии. Как известно, в рентгеновском эмиссионном спектре проявляются уровни тех молекулярных орбиталей (МО), которые содержат заметный вклад атомных орбиталей (АО) определенной симметрии того атома, спектр которого исследуется, а интенсивности компонент в спектре пропорциональны квадратам коэффициентов участия соответствующих АО в МО соединения [2]. EXAFS-спектры [3] K -края поглощения железа отображают картину дифракции на атомах окружения $\text{Fe}K$ -фотоэлектронов, выброшенных в процессе поглощения атомами железа рентгеновских квантов и энергетическая зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения в веществе определяется N_j – координационным числом, R_j – радиусом j -й координационной сферы и т. д. Цель настоящей работы – получить с помощью указанных методов подробную картину энергетической структуры валентной полосы и атомного строения МКП и продуктов его термических превращений (МКПТ).

МКП и МКПТ синтезировали согласно работе [4]. Процесс термолиза описан в работе [1].

Рентгеновские эмиссионные $\text{Fe}K\beta_1\beta'$ - и $\text{Fe}K\beta_5$ -спектры были получены на длинноволновом рентгеновском спектографе ДРС-2 [5] с кварцевым кристаллоанализатором (1340), изогнутым по круговому цилиндуру $R=500$ мм. Энергетическое разрешение спектров 0,7 эВ. K -флуоресценцию железа возбуждали излучением рентгеновской трубки BXB-7 Cu при напряжении 40 кВ и токе 80 мА. $\text{Fe}K\beta_1\beta'$ -спектры возни-

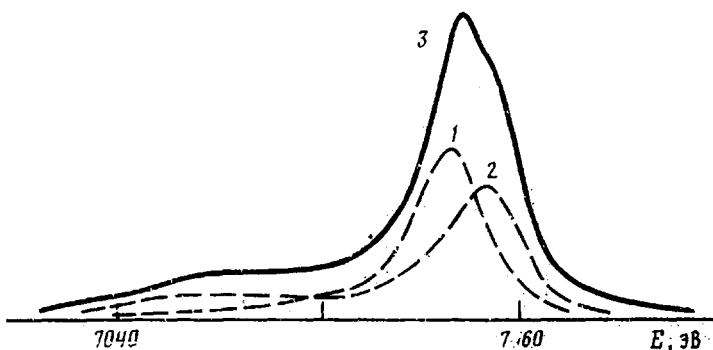


Рис. 1. Fe $K\beta_1\beta'$ -спектры образцов МКП-II (1), МКП-VI (2), МКП-III (3)

кают в результате перехода не принимающих участия в химической связи Зр-электронов железа на $1s$ -вакантный уровень Fe, и, согласно работам [2, 6], интенсивность длинноволновой $K\beta'$ -компоненты и энергетическое положение $K\beta_1$ -максимума могут служить для оценки числа неспаренных $3d$ -электронов, локализованных на атоме железа. Fe $K\beta_5$ -спектры отображают рентгеновские переходы валентных p -электронов железа на $1s$ -вакансию, в них проявляются МО лигандов, координационно связанных с атомами железа [2, 7].

EXAFS-спектры регистрировали на лабораторном EXAFS-спектрометре [8] с энергетическим разрешением 3,5 эВ и статистической ошибкой при измерении интенсивности $\sim 0,1\%$. Модуль Фурье-трансформанты нормализованной EXAFS имеют максимумы в точках $r_i=R_i-\alpha_i$. Определяя величины α , либо путем обработки EXAFS-спектров соединений, структура которых известна, либо используя теоретические расчеты, можно затем вычислить R_i для исследуемых объектов. Точность в определении расстояний от атома железа до атомов в ближайшей координационной сфере $\sim 0,01$ Å, в последующих $\sim 2\%$. Ошибка при оценке координационных чисел составила $\sim 20\%$. Фурье-анализ EXAFS-спектров K -края железа в исследованных соединениях, включая модельные соединения с известной структурой, выполнили с показателем степени, равным единице, и в интервале 2,6–12,0 Å $^{-1}$.

Перечень исследованных полимеров, условия их термообработки, а также характеристики Fe $K\beta_1\beta'$ -спектров приведены в табл. 1. Форма Fe $K\beta_1\beta'$ -спектров проста, все они состоят из интенсивной $K\beta_1$ -линии и малоинтенсивной $K\beta'$ -полосы, поэтому на рис. 1 приведен Fe $K\beta_1\beta'$ -спектр только образца III, который представлен как суперпозиция Fe $K\beta_1\beta'$ -спектров исходного МКП-II (кривая 1) и максимально отожженного МКПТ-VI (кривая 2).

Характеристики Fe $K\beta_1\beta'$ -спектра исходного полимера II аналогичны

Таблица 1

Исследуемые полимеры, условия их термообработки, характеристики Fe $K\beta_1\beta'$ -спектров, энергии максимумов спектров E_m , ширина γ и индекс асимметрии α $K\beta_1$ -линии на половине высоты, оценка содержания с высокоспиновой фазы полимера

Обозначение соединения	Вещество	Условия термообработки		Fe $K\beta_1\beta'$ -спектры			
		T°	Время, ч	E_m , эВ	γ , эВ	α	$c, \%$
I	C ₆ H ₅ Ph ₂ Fe(CO) ₃	—	—	7056,8	3,80	—	—
II	МКП (исходный)	—	—	7056,9	4,10	1,1	0
III	МКПТ	210	1,5	7057,2	5,20	0,8	44
IV	МКПТ *	200 210	2,0 2,0	7057,6	5,21	1,1	57
V	МКПТ	250	1,5	7058,2	4,96	1,3	88
VI	МКПТ *	300 320	1,0 4,0	7058,3	4,76	1,3	100

* Образцы получены в результате последовательного отжига.

характеристикам спектров нульспиновых комплексов, например, $C_4H_4Ph_2Fe(CO_3)$ (I) (табл. 1). Это практически симметричные линии, индекс асимметрии близок к единице, в них отсутствует $K\beta'$ -полоса (рис. 1, кривая I). Для $FeK\beta,\beta'$ -спектра полимера VI наблюдается существенный сдвиг максимума $K\beta$ -спектра в сторону больших энергий и рост интенсивности $K\beta'$ -полосы, что характерно для спектров высокоспиновых комплексов [2, 6]. Для полимера III первой стадии термообработки индекс асимметрии $FeK\beta,\beta'$ -спектра $a < 1$ и резко возрастает ширина γ . Это является следствием сложения спектров двух фаз: нульспиновой (II) и высокоспиновой (VI) с содержанием высокоспиновой фазы меньше нульспиновой. В предположении, что в полимере VI термодеструкция нульспиновой фазы завершена [1], проведена оценка содержания высокоспиновой фазы в различных МКПТ (III – V) (последний столбец табл. 1) путем разложения $FeK\beta,\beta'$ -спектров на два спектра: нульспиновой (II) и высокоспиновой (VI) фазы, как это продемонстрировано на рис. 1. Из анализа структуры $FeK\beta,\beta'$ -спектров следует, что чем жестче режим термообработки III – VI, тем больше содержание полимера, в котором атомы железа находятся в высокоспиновом состоянии.

$FeK\beta_5$ -спектры исходного полимера II и комплекса I приведены на рис. 2 совместно со спектром комплекса $C_4H_6Fe(CO)_3$ [9]. Здесь же штриховыми линиями изображены $FeK\beta_5$ -спектры I и II, исправленные на ширину внутреннего FeK -уровня по процедуре Байеса [10]. Интерпретация компонент $FeK\beta_5$ -спектров I, II дана в табл. 2 на основе сравнения с расчетом фотоэлектронных спектров (ФЭС) [9] и результатами исследования $FeK\beta_5$ -спектров различных элементоорганических соединений [11]. Коротковолновый компонент A проявляется в $K\beta_5$ -спектрах только в случае $p-d$ взаимодействия АО соседних атомов металла или в случае нецентро-симметричного окружения атома металла когда становится возможной гибридизация $p-d$ АО на одном центре [11]. Поскольку в комплексе I и полимере II нет связей Fe–Fe, проявление компонента A в спектре в основном связано с отсутствием центра симметрии и гибридизацией $p-d$ АО железа. Кроме того, согласно расчету [9], компонент A должен отображать более слабое, чем $p-d$ АО взаимодействие p -орбиталей железа с $2b_1^*$ МО бутадиена, заполнение которой происходит в комплексе.

По своей структуре и форме $FeK\beta_5$ -спектры комплекса I и исходного МКП-II идентичны, поэтому ближайшее окружение атома железа в комплексе и МКП одинаковое. Так, в спектрах комплекса I и исходного МКП-II проявляются компоненты, отображающие взаимодействие атомов железа с МО 5σ - и 4σ -СО лигандов (компоненты D и J) и разными МО бутадиена π - и σ -типа, соответственно, компоненты B , V и G , E , Z (табл. 2, рис. 2). Небольшой сдвиг по энергии коротковолновых компонент спектра в I по сравнению с II обусловлен влиянием концевых фенильных радикалов комплекса I.

$FeK\beta_5$ -спектры полимеров III – VI, подвергнутых термической обработке, сохраняют компоненты спектра исходного полимера II (рис. 3). При этом хорошо видно, что изменение энергетической структуры спектров при переходе от II к VI с ростом температуры и времени термообработки, с одной стороны, сопровождается уменьшением интенсивности компонент D и J , отображающих соответственно координацию атома железа 5σ -МО и 4σ -МО карбонильных лигандов, и, с другой стороны, увеличением интенсивности остальных компонент спектра, связанных с координацией атома железа диен-лигандами. В тех случаях, когда компонент D имел сложную структуру и содержал вклад как 5σ -МО СО, так и $2p_\sigma$ -МО C_4H_6 (табл. 2), в спектрах высокоспиновых МКПТ (IV – VI) проявляется только вклад МО бутадиена (компонент D'). Таким образом, характер химических связей атомов железа с окружением в высокоспиновых полимерах V – VI определяется координацией атома Fe диеновыми фрагментами. Отсутствие явно выраженной компоненты A в $K\beta_5$ -спектрах конечных продуктов термодеструкции полимеров V и VI указывает на отсутствие связей металл – металл и гибридизации $p-d$ АО железа и, следовательно, на реализацию в этих образцах достаточно симметричного окружения

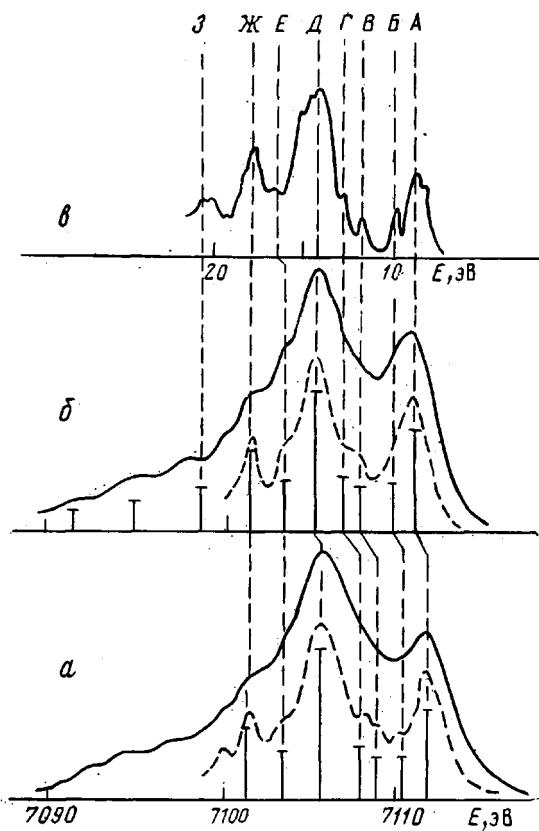


Рис. 2. Fe $K\beta_5$ -спектр МКП-І (а), Fe $K\beta_5$ -спектр МКП-ІІ (б) и ФЭС $C_4H_6Fe(CO)_3$ (с)

атомов железа диеновыми фрагментами, что возможно при координации на атом железа двух или более полимерных цепочек.

Количественные данные по атомной структуре координационных сфер атомов железа в полимерах (ІІ – VI) получены методом Фурье-анализа EXAFS-спектров Fe и нелинейной односферной подгонки отфильтрованного вклада в $\chi(k)$ первой координационной сферы. При подгонке использовали таблицы работы [12]. В качестве модельного соединения нами исследован комплекс I. Три доминирующих пика модуля Фурье-трансформанты этого комплекса, структура которого известна [13], отвечают соответственно трем координационным сферам, состоящих из атомов углерода трех CO-групп ($R_1=1,798 \text{ \AA}$), четырех атомов углерода диеновой

Таблица 2
Характеристики компонент Fe $K\beta_5$ -спектров диентрикарбонилжелеза I
и исходного МКП II

Компонент $K\beta_5$ -спектра	Энергия, эВ		Вклады МО-окружения, проявляю- щихся в Fe $K\beta_5$ -спектре МКП
	I	II	
A	7111,2	7110,3	$3dAOFe + (2b_1^*C_4H_6)$
B	7108,2	7107,8	$2p_\pi(C_4H_6)$
V	7107,6	7106,8	$2p_\pi(C_4H_6)$
Г	7105,5	7105,2	$2p_\sigma(C_4H_6)$
Д	7103,5	7103,5	$(5\sigma+1\pi)CO + 2p_\sigma(C_4H_6) (D')$
E	7101,4	7101,4	$(2s+2p_o)C_4H_6$
Ж	7100,0	7100,0	$4\sigma CO + 2p_\sigma C_4H_6$
З	7098,0	7098,0	$(2s+2p_o)C_4H_6$

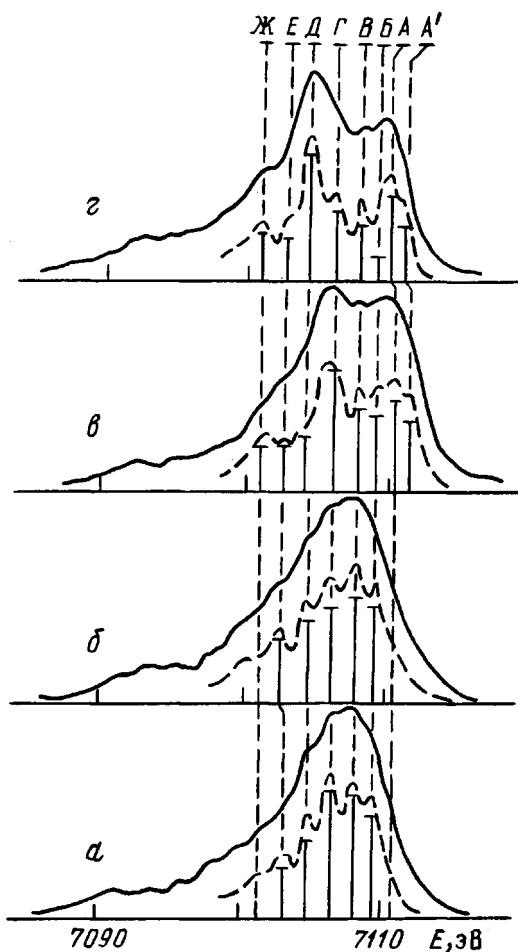


Рис. 3. Fe $K\beta_5$ -спектры образцов МКП-VI (a), МКП-V (б); МКП-III (в) и МКП-II (д)

цепочки ($R_2=2,086 \text{ \AA}$) и трех атомов кислорода СО-группы ($R_3=2,35 \text{ \AA}$). В МКП-II структура ближайшего окружения атомов железа в основном та же (табл. 3, рис. 4). Необычно большая амплитуда пика с $r=2,32 \text{ \AA}$ свидетельствует о сохранении линейного строения цепочек Fe—C—O в исходном МКП-II, что приводит, как и в комплексе I, к известному эффекту фокусировки [3]. Наличие или отсутствие этого максимума в модуле Фурье-трансформанты может быть использовано для надежной конста-

Таблица 3

Расстояния R_i и координационные числа N_i в исследованных полимерах II–VI

Соединение	$R_i, \text{ \AA}$	N_i	Соединение	$R_i, \text{ \AA}$	N_i
II	1,75	3(C _{CO})	V	2,07 *	8,1 C *
	2,06	4(C _{диен})		3,09	
	2,88	3(O _{CO})			
III	2,08	C(CO, диен)	VI	2,06 *	9,16 C *
	2,86	O		2,95	

* Результаты нелинейной подгонки. Остальные структурные параметры определены с использованием величин α_i , полученных из EXAFS-спектров модельных соединений.

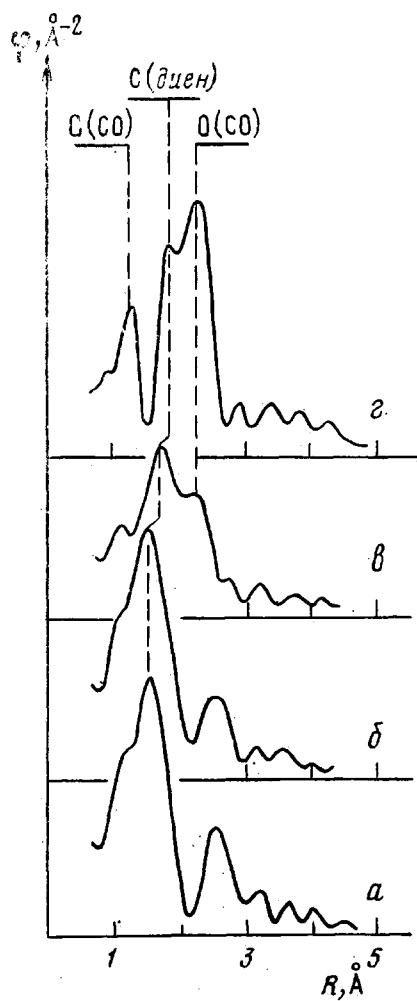


Рис. 4. Амплитуды
фурье-трансформант
EXAFS-спектров образ-
цов МКП-VI (а), МКП-
V (б), МКП-III (в) и
МКП-II (д)

тации соответственно наличия или полного отрыва СО-групп при термо-
деструкции МКП.

При переходе от низкомолекулярного комплекса I к полимеру МКП-II наблюдается небольшое (0,03–0,05 Å) уменьшение радиусов трех ближайших координационных сфер. Некоторое снижение амплитуд максимумов модуля Фурье-трансформанты на ~10% в исходном МКП-II по сравнению с комплексом может быть обусловлено увеличением фактора Дебая – Валлера в полимере по сравнению со свободным комплексом. Легко видеть (рис. 4), что с повышением температуры прогрева уменьшается, а затем, начиная с 250°, исчезает пик, связанный с атомами кислорода карбонильных групп. При этом наблюдается плавный рост амплитуды максимума, связанного с координационной сферой, состоящей из атомов углерода диенового фрагмента. В табл. 3 приведены результаты нелинейной подгонки отфильтрованного вклада первой координационной сферы в МКПТ-V и МКПТ-VI, из которых следует, что в ближайшем окружении атомов железа на расстоянии 2,06–2,07 Å расположено 8–9 атомов углерода. Полученное межатомное расстояние характерно для π-ареновых комплексов железа. Формирование второй координационной сферы на расстояниях 2,96–3,09 Å свидетельствует о высокой степени упорядочения в образцах, полученных термодеструкцией МКП. Полученные структурные параметры и выводы из анализа структур FeKβ₅-спектров продуктов термодеструкции МКПТ доказывают, что атомы железа образуют химические связи с атомами углерода ≥2 диеновых цепочек, формирующих полимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов И. Л., Стукан Р. А., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2590.
2. Майзель А., Леонхард Г., Сарган Р. // Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев, 1981. 420 с.
3. Коучбей Д. И., Бабаев Ю. А., Заскараев К. И. // Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск, 1988. 306 с.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Губин С. П., Ким В. В. А. с. 919330 СССР // Б. И. 1982. № 43. С. 285.
5. Блохин М. А. // Методы рентгеноспектральных исследований. М., 1959. 386 с.
6. Нефедов В. И. // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. С. 649.
7. Нефедов В. И., Курмаев Э. З., Порай-Кошиц М. А., Неминов С. А. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 4 . С. 637.
8. Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Любезнова Т. А. // Приборы и техника эксперимента. 1989. № 3. С. 234.
9. Connor J. A., Derrick L. M. R., Hall M. B., Hillier I. H. // Molec. Phys. 1974. V. 28. № 5. P. 1193.
10. Richardson W. H. // J. Opt. Soc. America. 1972. V. 62. P. 55.
11. Шуваев А. Т., Зарубин И. А., Уваров В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. № 2. С. 333.
12. Sustmann B., Schubert R. // Tetrahedron Letters. 1972. № 7. P. 2739.
13. McKale A. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 12. P. 3763.
14. Davis M. I., Spead C. S. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 21. № 2. P. 401.

Институт физики при Ростовском
государственном университете

Поступила в редакцию
19.12.90

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

V. G. Vlasenko, A. V. Kozinkin, A. T. Shuvaev, F. M. Ovsyannikov,
B. Yu. Khel'mer, L. M. Bronshtein, P. M. Valetskii

STUDY OF THE ELECTRONIC AND ATOMAR STRUCTURE OF DIENE — IRON TRICARBONYL BLOCK COPOLYMER AND PRODUCTS OF ITS THERMAL TRANSFORMATIONS BY X-RAY EMISSION AND EXAFS-SPECTROSCOPY METHODS

Summary

Coordination of iron atoms with butadiene and carbonyl ligands in diene — iron tricarbonyl block copolymer under study has been proved by X-ray emission and EXAFS-spectroscopy methods. In the course of thermal treatment the decay of the diene — iron tricarbonyl fragment proceeds resulting in the formation of polymers containing the iron atoms being in the high-spin state and chemically bound with molecular orbitals of butadiene fragments at least of two polymer chains, the metal-metal bond is absent. The quantitative data on the atomar structure of nearest coordination spheres of iron atoms in polymers under study have been obtain by EXAFS-spectroscopy method.