

Список литературы

1. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
2. Забугина М. П., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Билибин А. Ю., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 765.
3. Волынский А. Л., Шигов Н. А., Ярышев Л. М., Уколова Е. М., Луковкин Г. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 178.
4. Антипов Е. М., Белоусов С. И., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 845.
5. Иканина Т. В., Суворова А. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 817.
6. Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнев А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1312.
7. Тагер А. А., Адамова Л. В., Шершнев В. А., Юловская В. Д., Либшиц С. С., Штагайкина Н. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2327.
8. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2029.
9. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 525; № 8. С. 1724.
10. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 364.
11. Mjasnikova R. M., Titova E. F., Obolonkova E. S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 403.
12. Мясникова Р. М., Самарская В. Д., Оболонкова Е. С., Титова Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1937.
13. Мясникова Р. М., Самарская В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 739.
14. Мясникова Р. М., Самарская В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 306.
15. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.
16. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 108.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. 1976. 624 с.
18. Kofler L., Kofler A. Thermo-mikro-methoden. Innsbruck. 1954. 608 s.
19. Ремыга С. А., Мясникова Р. М., Китайгородский А. И. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 7. С. 1826.
20. Мясникова Р. М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР, 1980. 371 с.

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

Коломенский педагогический институт

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
19.06.91

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Ю. В. Сметанников,
А. Ю. Васильков

СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОАРИЛЕНОВ ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие атомарных металлов при низких температурах с растворами полимеров, полимерами в массе, а также взаимодействие ультрадисперсных частиц металлов с растворами полимеров. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных металлсодержащих полимеров.

В последние годы все большее внимание привлекает метод синтеза металлоорганических полимеров путем химической модификации готовых полимерных матриц металлами либо их низкомолекулярными комплексами. В качестве примера можно привести парофазный метод получения высокомолекулярных металлокомплексов «сандвичевого» типа и класте-

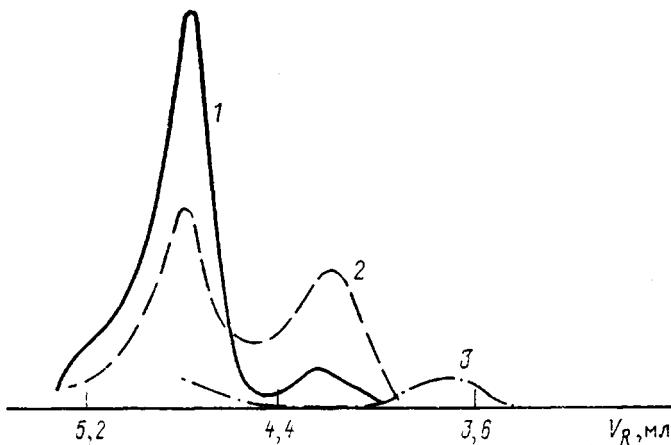


Рис. 1. Гель-хроматограммы полученных продуктов. 1 – исходный олигобензил, 2 – не вступивший в реакцию олигомер, 3 – металлсодержащий продукт на основе олигобензила

ров в полимерной матрице. Известны случаи модификации атомарными металлами полиолефинов [1, 2] и полимеров, содержащих в боковой цепи ароматические ядра (полиметилфенилсилоксаны, полистирол и т. д.) [3–5]. В последнем случае, как правило, образуются макромолекулярные π -комплексы.

Следует отметить, что при парофазном синтезе с использованием высокомолекулярных полимеров в большинстве случаев наблюдается образование нерастворимых продуктов, что существенно затрудняет анализ и изучение их свойств.

В этой связи нам представлялось интересным для получения макромолекулярных комплексов бисаренового типа использовать олигомеры типа олигоа哩ленов, применение которых позволило бы, на наш взгляд, существенно улучшить синтетические возможности парофазного метода и создало бы реальные возможности получения растворимых, а следовательно и перерабатываемых продуктов.

Казалось целесообразным также рассмотреть вопросы влияния строения полимерных матриц и природы металлов, а также условий их взаимодействия на свойства получаемых металлсодержащих олигоа哩ленов.

В качестве исходных высокомолекулярных соединений использовали олигобензил и олигофенилены линейного и разветвленного строения. Реакции атомарных металлов с олигомерными матрицами осуществляли в реакторе стационарного типа [6]. Предварительно на примере модельных реакций изучили взаимодействие низкомолекулярных аналогов использованных полимеров (бензола, дифенилметана, трифенилбензола) с атомарным хромом. Можно было ожидать, что закономерности, установленные в процессе образования бисареновых комплексов, и их свойства будут в известной степени аналогичны закономерностям процессов получения их высокомолекулярных аналогов.

Органические реагенты вводили в камеру реактора, стеки которого охлаждали жидким азотом. На образовавшуюся подложку конденсировали пары хрома при остаточном давлении 0,1–0,01 Па. Продукты реакции переводили в окисленную форму и выделяли в виде солей. В качестве противоиона использовали иодид.

В результате проведенных исследований во всех случаях получили металлокомpleксы бисаренового типа с оптимальными выходами для бензола, дифенилметана и трифенилбензола, соответственно равными 30, 20 и

Некоторые физико-химические свойства макромолекулярных π -комплексов, полученных при взаимодействии атомарного хрома с растворами полимеров при низких температурах

Макролиганд	Содержание металла, %	Исходный полимер			Продукт		
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z
Олигобензил	5,9	910	3060	6070	1420	6360	11200
Олигофенилен разветвленного строения	4,4	420	730	1200	880	1530	2200
Олигофенилен линейного строения	2,7	1380	1860	2290	2750	3500	4810

15% на испаренный металл. При этом соотношения реагентов металл : лиганд составляли 1 : 5–10.

Взаимодействие атомарного хрома с макромолекулярными матрицами в растворе проводили как и в модельных реакциях при соотношениях металла : лиганд (в расчете на одно мономерное звено) равных 1 : 5–10.

В качестве среды использовали как нейтральные (циклогексан, декалин), так и координирующий (диглил) растворители. В результате взаимодействия атомарного хрома с растворами олигомеров при -196° в условиях, найденных оптимальными для модельных реакций, получили продукты оранжевого цвета с выходом до 12% на испаренный металл и с содержанием металла в них до 10%.

Молекулярные массы полученных соединений, как это видно из таблицы, значительно выше молекулярных масс исходных олигомеров. При этом смещение максимума на кривой распределения (рис. 1) свидетельствует об уменьшении доли низкомолекулярных фракций.

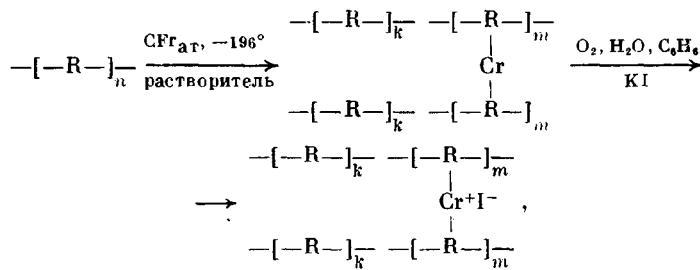
В ИК-спектрах образцов полученных олигомерных комплексов, подобно их низкомолекулярным аналогам, наблюдается полоса поглощения 425 см^{-1} , характерная для асимметричных скелетных колебаний связи $\text{Cr}-\text{арен}$.

Все полученные соединения дают сигнал ЭПР. При этом линия поглощения характеризуется величиной g -фактора, равной величине g -фактора низкомолекулярных катионов бисареновых комплексов хрома (1,986).

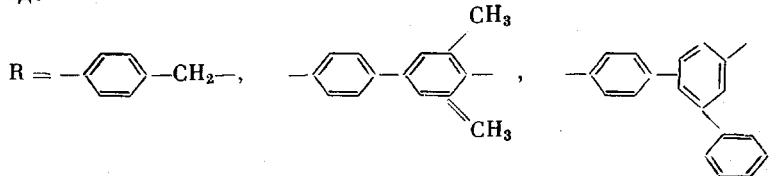
На электронных спектрах продуктов в области длин волн 240–340 нм наблюдаются две интенсивные полосы поглощения, при этом максимум при 320–340 нм характерен для катионов π -комплексов хрома [7].

Рентгеноэлектронное исследование полученных олигомеров показало, что в их спектрах электронов $\text{Cr } 2p_{\frac{1}{2}}$ наблюдается компонента с $E_{\text{cb}} = 575,5 \text{ эВ}$, которая имеет место и у низкомолекулярных аналогов.

Таким образом, исходя из совокупности полученных данных, можно предположить, что в результате взаимодействия атомарного хрома с олигоариленами в растворе при низких температурах образуются макромолекулярные π -комpleксы бисаренового типа, а процесс в целом идет по схеме



где



С целью расширения синтетических возможностей получения металлодержащих олигоариленов с помощью атомарных металлов целесообразно использовать предварительно стабилизированные частицы хрома в координирующем растворителе, например диглиме.

Следует отметить, что кластеры металлов, стабилизированные различными органическими растворителями (ТГФ, ацетон, олефины и т. п.), были известны и ранее [8, 9]. При этом наиболее высокой реакционной способностью обладают частицы металла, полученные стабилизацией их различными лигандами при низких температурах.

При повышении температуры такие комплексы разрушаются и атомы металлов вступают в различные реакции обмена лигандов. Особенно хорошо данные процессы изучены для атомарных металлов с ареновыми лигандами (толуол, мезитилен). Между тем, взаимодействие ультрадисперсных частиц (УДЧ) металлов в растворителе с полимерными молекулами практически не изучено. В этом случае можно было исключить процессы непосредственного взаимодействия паров хрома с полимерными матрицами, а процесс образования металлодержащих олигомеров свести к замене одного стабилизирующего лиганда (растворителя) — другим, высокомолекулярным.

Предварительно в реакторе для парофазного синтеза нами был получен (при -196°) соконденсат атомарного хрома с диглимом. После размораживания соконденсат передавливали в реакционную колбу с раствором полимера и полученную массу перемешивали в течение 1 ч. В результате были выделены аморфные порошки коричневого цвета с выходом до 70% и содержанием металла в них до 7,5%.

Исследование ИК- ($400\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и УФ-спектров ($260\text{--}300\text{ нм}$) показало, что в них отсутствуют полосы поглощения, характерные для бисареновых комплексов хрома.

Между тем с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии в поверхностном слое образцов при разложении профилей спектра $\text{Cr } 2p_{\eta}$ электронов обнаружены составляющие с уровнями $E_{\text{св}}$ при 574,5 эВ, соответствующие металлическому хрому.

Изучение структуры синтезированных металлодержащих олигоариленов на микронном и субмикронном уровнях с помощью электронной просвечивающей микроскопии показало, что на микрофотографиях (рис. 2) образцов проявляются области с высокой электронной плотностью, что, очевидно, обусловлено рассеиванием электронов на участках с высокой концентрацией металла. При этом области имеют четко выраженные границы и размеры 3–5 нм.

Таким образом, при взаимодействии ультрадисперсных частиц хрома в диглиме с растворами олигоариленов в основном происходит образование частиц металла кластерного типа, в стабилизации которых принимает участие и олигомерная матрица.

Очевидно, на ход реакции атомарных металлов с полимерами большое влияние оказывает растворитель. В этой связи представляло интерес рассмотреть взаимодействие паров металла с твердыми матрицами в отсутствие сольватирующего влияния растворителя.

Можно было предполагать, что в условиях незначительной диффузии атомарного хрома в массу полимера будет в основном происходить агрега-

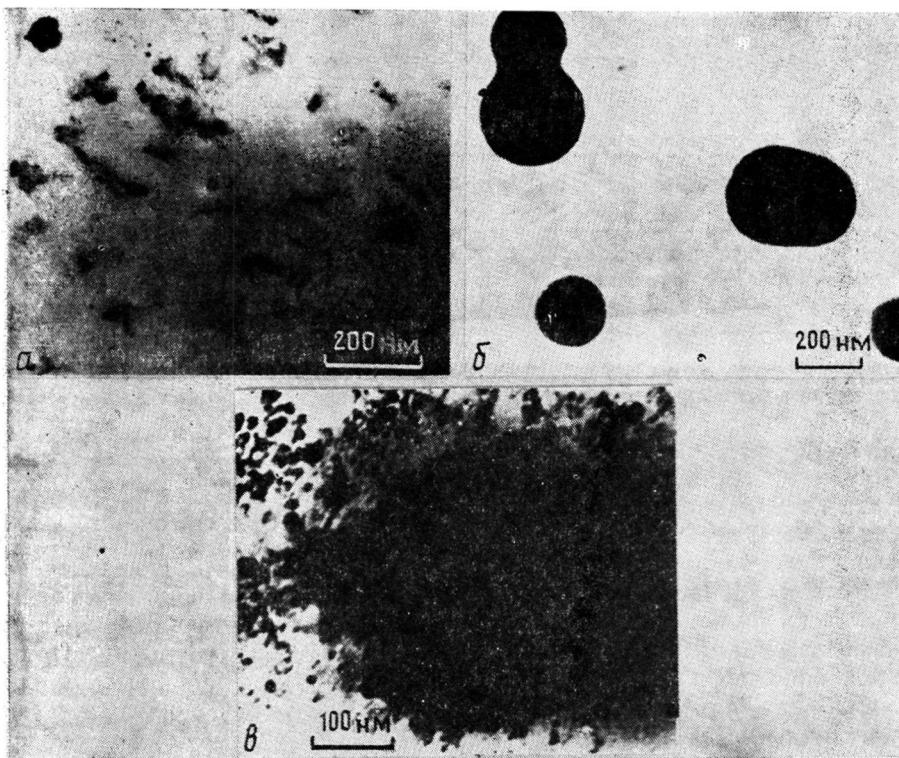


Рис. 2. Электронные микрофотографии: *a* – металлсодержащий олигоарилен, полученный при взаимодействии ультрадисперсных частиц хрома в диглиме; *б* – продукт I (соль макромолекулярного поликатиона); *в* – продукт II, полученный при взаимодействии паров хрома с олигомером в отсутствие растворителя

ция металла в его поверхностном слое. Картина может оказаться более сложной, если наряду с этими процессами имеет место и взаимодействие атомарного металла с макромолекулами, например, по типу π -связи.

Действительно, в результате проведенных экспериментов были выделены оранжевые продукты с содержанием в них металла до 6 %, идентифицированные как макромолекулярные π -комплексы хрома «сандвичевого» типа, однако выходы последних были весьма незначительны (до 0,3 %).

В основном же получены аморфные порошки бурого цвета с выходами до 75 % и содержанием в них металла до 2 %.

Молекулярные массы полученных продуктов ($M_n=7690$, $M_w=34\,790$, $M_z=49\,210$), определенные, в частности, для металлсодержащего олигобензила, значительно превышают ММ исходного олигомера ($M_n=5800$, $M_w=23\,790$, $M_z=33\,010$).

ЭПР-спектры исходных и полученных продуктов содержат широкий синглет. В случае исходных олигомеров с $g=2,025$, а для металлсодержащего $g=2,001$, что, вероятно, может свидетельствовать об отсутствии paramagnитных центров, характерных для ионов хрома.

Исследование ИК- и УФ-спектров полученных соединений показало, что в них отсутствуют полосы поглощения (подобно продуктам взаимодействия УДЧ металла в диглиме с растворами полимеров) как в области $425-475\text{ cm}^{-1}$, характерные для скелетных колебаний связи Сг–ароматическое кольцо, так и в области $240-320\text{ nm}$, отвечающие электронным переходам в бисареновых комплексах хрома.

Препараты, приготовленные в виде тонких пленок из бензольных растворов образцов различных концентраций (0,01; 0,1 и 1%), исследовали в электронном микроскопе ЭВМ-100. При этом для сравнения параллельно рассматривали пленки, приготовленные из растворов полученных макромолекулярных поликатионов (продукт I) в дихлорэтане (рис. 2, б).

На электронной микрофотографии продукта I выделяются области высокой электронной плотности. Данное явление, очевидно, обусловлено рассеиванием электронов от участков пленки с высокой концентрацией в них металла. Эти области в большинстве своем имеют сферическую или овальную форму и их размеры колеблются от 80 до 400 нм. Однородность контраста на данных участках, вероятно, можно объяснить возможностью равномерного распределения в таких областях хрома и характером связи его с полимерной матрицей по типу π-комплексов.

Иная картина наблюдается при электронно-микроскопических исследованиях пленок, полученных из бензольных растворов продукта II, полученного взаимодействием паров хрома. Как видно из электронной микрофотографии с олигомером в отсутствие растворителя (рис. 2, в), структура этого продукта значительно менее однородна, чем структура продукта I. Причем внутри матрицы имеются области с большой электронной плотностью, что свидетельствует об образовании агрегатов металла типа кластеров, размер которых меняется в широком интервале от 3–5 до 10–20 нм.

Электронная микрофотография (рис. 2, в) указывает на образование структур, в формировании которых принимает участие и полимерная матрица. При этом мелкие агрегаты металла распределены по всему объему матрицы. На отдельных участках они ориентированы, образуя цепочки, состоящие из 3–5 частиц с длиной, не превышающей 100 нм.

Следует отметить, что структурные закономерности, наблюдавшиеся у свежеприготовленных образцов продукта II, сохраняются и при хранении последних на свету при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Более того, система оказалась устойчивой и при воздействии на бензольный раствор продукта II ультразвука (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Г, частота 22 кГц, экспозиция 5–10 мин).

С целью регулирования размеров частиц при их агрегации в олигомерной матрице проведен эксперимент по атомизации металлического хрома в присутствии в начальный момент его испарения инертного газа (аргона), ибо, как известно, в отдельных случаях в среде инертного газа можно регулировать размер кластеров. При этом действительно наблюдается более равномерное распределение мелких частиц (размером от 3 до 10 нм).

Список литературы

1. Andrews M. P., Ozin G. X. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 3. P. 2922.
2. Andrews M. P., Nazar L. F., Huber H. X., Francis C. G. // Coordinat. Chem. Rev. 1983. V. 48. P. 203.
3. Francis C. G., Timms P. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. № 23. P. 1033.
4. Francis C. G., Timms P. L. // J. Chem. Soc. Dalton. Transact. 1980. № 10. P. 1401.
5. Spare N. J., Francis C. G. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1987. № 1. P. 36.
6. Закурин Н. В., Васильков А. Ю., Коган А. С. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии низких температур. М., 1983. С. 120.
7. Yamada S., Yamasaki H., Nishkawa H., Tsuchida R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1960. V. 35. № 4. P. 484.
8. Klabunde K. J., Efner H. F., Murdoch T. O., Ropple R. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 4. P. 1021.
9. Klabunde K. J. // The Place of Transition Metals in Organic Synthesis/Ed. by Slocum D. W. N. Y., 1977. V. 295. P. 83.