

УДК 541.64:536.6:543.954:547.246

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *трис*-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ГЕРМАНА<sup>1</sup>

© 2003 г. К. В. Кирьянов\*, Ю. Д. Семчиков\*, М. Н. Бочкарев\*\*, С. Д. Зайцев\*

\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

\*\*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 07.08.2002 г.

Принята в печать 08.01.2003 г.

Методом реакционной калориметрии изучена активированная поликонденсация *трис*-(пентафторфенил)германа в присутствии активатора триэтиламина. Обнаружено наличие двух максимумов тепловыделения, что свидетельствует о разделенности во времени реакции активации, заключающейся в образовании ионных пар из мономера и активатора, и последующей реакции роста. Получены зависимости энталпии поликонденсации от соотношения активатор : мономер, анализ которых приводит к выводу о наличии двух механизмов поликонденсации. При избытке активатора реализуется конвергентный механизм, при котором формируется сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман с  $M_n = 5 \times 10^4$ ;  $\Delta H_{\text{полик}}^0 = -180$  кДж/моль мономера; выход 93–95%; максимум скорости поликонденсации достигается в течение 20 мин после смешения реагентов.

Дендритный перфторированный полифениленгерман является сверхразветвленным полимером, получаемым одностадийным синтезом из мономера Флори АВ<sub>n</sub> [1–3].

Несмотря на то, что активированная поликонденсация *трис*-(пентафторфенил)германа (ФГ) является одной из самых быстрых из известных к настоящему времени реакцией ступенчатой полимеризации, механизм формирования сверхразветвленной дендритной макромолекулы остается не изученным. В настоящей работе впервые проведено прямое измерение тепловыделения в ходе обсуждаемой реакции, что, как мы полагаем, позволяет сделать определенные выводы по поводу ее механизма.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Трис*-(пентафторфенил)герман синтезировали по методике [4]. ТГФ выдерживали и кипятили над KOH, разгоняли и кипятили над металлическим натрием с бензофеноном до устойчивой синей окраски, хранили над натрием в темном месте без доступа воздуха. Триэтиламин очищали по методике [5]. При поликонденсации ФГ в растворе ТГФ в присутствии избытка триэтиламина при 25°C выход перфторированного полифениленгермана составлял 93–95%,  $M_n = 5 \times 10^4$ . Значения ММ определяли по данным гель-хроматографии, скорректированным с учетом данных скоростной седиментации. Калориметрические измерения проводили в микрокалориметре типа Кальве (ДАК1-1А). Конструкция калориметра и методика работы описаны в публикациях [6, 7]. Чувствительность его измерительных термобатарей составляет не менее 0.12 В/Вт. Дрейф чувствительной схемы – не более  $0.75 \times 10^{-6}$  В/К. Минимальная измеряемая мощность  $10^{-6}$ , максимальная – 0.3 Вт. Электрическая схема обеспечивает измерения энергии тепловыделения не менее 98%. Калибровки калориметра проводили джоулевым теплом. Время пропускания тока че-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32934, 00-03-32875), Научной программы “Университеты России” (проект УР.05.01.033) и гранта Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (грант Е00-5.0-246).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

рез калибровочный нагреватель вычисляли электронным секундомером с точностью 0.1 с. Метрологические характеристики микрокалориметра проверяли определением стандартной энталпии растворения хлорида калия (х.ч.) в бидистиллированной воде. Среднее значение этой величины при 298.15 К составило  $17.8 \pm 0.3$  кДж/моль по 15 определениям. Соответствующее литературное значение равно  $17.58 \pm 0.34$  кДж/моль [8].

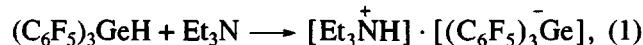
Загрузку исследуемых веществ и процесс их смешения в калориметре проводили в атмосфере аргона. Одно из веществ или смесь веществ помещали в запаянную тонкостенную стеклянную ампулу – вакуумированную или наполненную аргоном. Эту ампулу при помощи специального приспособления вставляли в тефлоновую калориметрическую ячейку (высота 0.11, диаметр 0.01 м) измерительного блока микрокалориметра. В ячейку предварительно вводили другое вещество, которое представляло собой жидкость или раствор. После установления теплового равновесия между измерительным блоком калориметра и ячейкой с исследуемыми веществами проводили процесс смешения реагентов разбиванием тонкостенной стеклянной ампулы о дно ячейки. Упомянутое выше приспособление обеспечивало полное смешение компонентов и интен-

сивное их перемешивание. В конечный результат опытов вносили поправку  $q$ , которая учитывала разбивание стеклянной ампулы, перемешивание образующейся смеси и испарение растворителя в не заполненный образцом объем ампулы. Для определения величины поправки проводили холостые опыты.

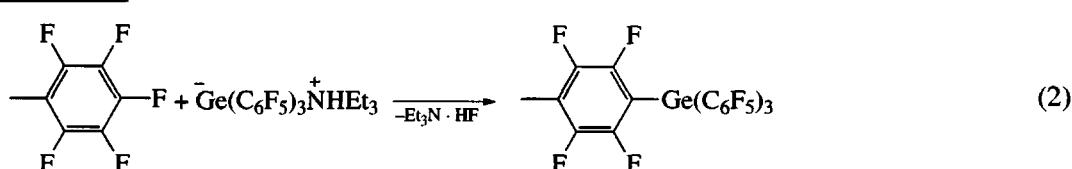
Заряды на атомах рассчитаны методом РМ3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активированная поликонденсация ФГ вызывается соединениями, приводящими к получению аниона  $(C_6F_5)_3Ge^-$ , – аминами, алюмогидридом лития, комплексами редкоземельных металлов и т.д. [1–3]. Наилучшим из них является триэтиламин; при  $[Et_3N] : [FG] > 1$  синтез перфторированного полифениленгермана идет со скоростью смешения реагентов. Считается [2], что реакция активации мономера заключается в образовании ионной пары

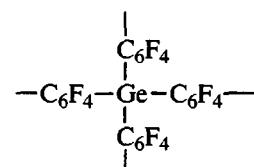


а реакция роста сводится к нуклеофильной атаке анионом германия перфторированного кольца с последующим замещением атома фтора в *пара*-положении



В результате получается сверхразветвленный полимер с  $M = (2-5) \times 10^4$ . Сверхразветвленная структура макромолекулы перфторированного полифениленгермана с  $M_n \sim 5 \times 10^4$  следует из малой величины характеристической вязкости  $[\eta] < 0.04$  дл/г, подчинения вязкости растворов перфторированного полифениленгермана закону Эйнштейна для суспензий, а также исходя из данных молекулярной динамики. В специально проведенном исследовании [9] показано, что степенные показатели зависимостей, связывающих коэффициенты скорости седиментации и трансляционной диффузии с ММ перфторированного полифениленгермана, равны 0.61 и 0.39. Эти значения близки к найденным для регулярно разветвленных полиамидоаминному и полипропиленимин-

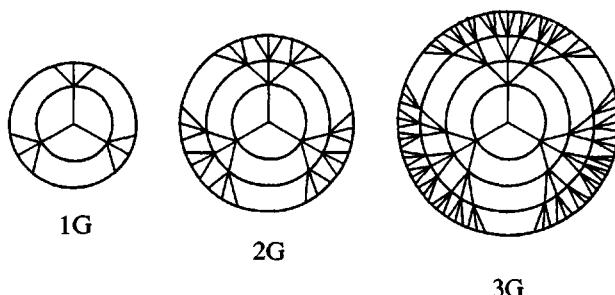
ному дендримерам. Кроме того, в результате щелочного гидролиза было установлено, что перфторированный полифениленгерман содержит группы  $C_6F_5$  и  $C_6F_4$  в соотношении 2 : 1. Первые являются концевыми, входя в состав конечных мономерных звеньев, вторые связаны с атомами германия, на которых происходит ветвление



Из табл. 1 следует, что подобное отношение количества групп  $C_6F_5$  и  $C_6F_4$  характерно для сверхразветвленного дендритного перфториро-

ванного полифениленгермана с формальным числом генераций более двух.

Схематическое изображение дендримеров, охарактеризованных в табл. 1, приведено на схеме



Из сравнения приведенных в табл. 1 расчетных значений ММ и экспериментальных величин работ [1, 2] следует, что в указанных работах получен сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман (с нерегулярным ветвлением в отличие от схемы) с числом генераций от 3 до 4.

Калориметрическое изучение активированной поликонденсации ФГ осуществляли при одноразовом и дробном введении реагентов. В первом случае на зависимостях теплового потока от времени для реакционных смесей различного состава наблюдается одна область поглощения энергии (малозаметная при однократном введении триэтиламина и хорошо различимая при его дробном введении) и две области тепловыделения. Незначительное поглощение энергии, наблюдаемое в течение первых нескольких секунд, связано с растворением триэтиламина в ТГФ. В отдельных опытах было установлено, что энталпия растворения триэтиламина в ТГФ положительна и в интервале концентраций 0.1–0.7 моль/л составляет  $2.05 \pm 0.02$  кДж/моль  $\text{Et}_3\text{N}$ .

Из рис. 1 следует, что первый максимум тепловыделения наблюдается через 600–1200 с после смешения компонентов. Область тепловыделения, отвечающая первому максимуму, связана с образованием ионных пар, т.е. активацией ФГ по реакции (1).

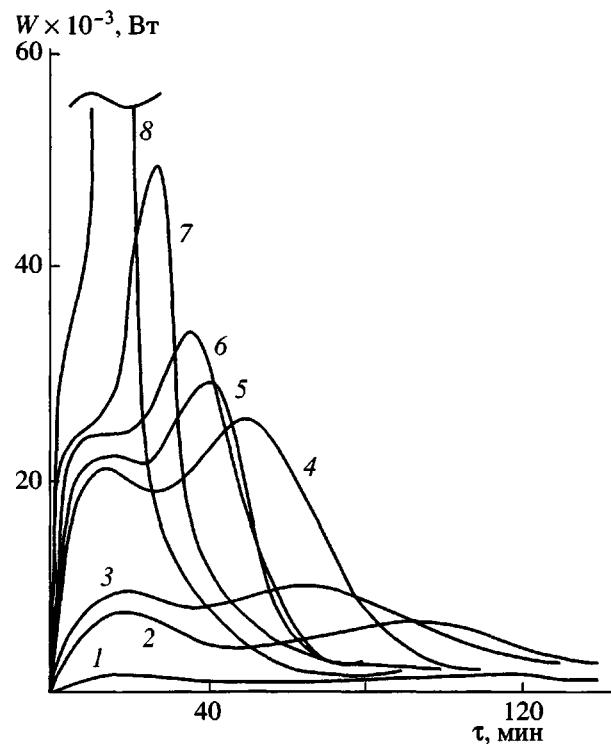
Второй максимум связан с началом тепловыделения за счет начавшейся реакции роста при продолжающемся тепловыделении, обусловленном образованием ионных пар. Тепловыделение в этой области, пройдя через максимум, понижается в течение 3–6 ч в зависимости от состава ре-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики сверхразветвленного дендритного перфторированного полифениленгермана

Генерация	$M_n$	$[\text{C}_6\text{F}_5] : [\text{C}_6\text{F}_4]$
1	2170	3
2	7200	2.25
3	22200	2.075
4	67200	2.025

Примечание. Ядро  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]^-\text{[NHEt}_3]^+$ .

акционных смесей. Из приведенных данных видно, что элементарные реакции активации мономера и роста цепи в общем случае разделены во времени. Однако при отношении  $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] > 1.5$  оба максимума сливаются и в данном случае можно полагать, что реакция поликонденсации начинает протекать с высокой скоростью сразу при смешении реагентов.



**Рис. 1.** Изменение во времени тепловой мощности в процессе поликонденсации ФГ в растворе в ТГФ под влиянием триэтиламина.  $[\text{ТГФ}] : [\text{ФГ}] = 53$ . Мольное соотношение  $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] = 0.0636$  (1), 0.2000 (2), 0.3314 (3), 1.0023 (4), 1.2289 (5), 1.4760 (6), 1.6600 (7) и 2.2791 (8).

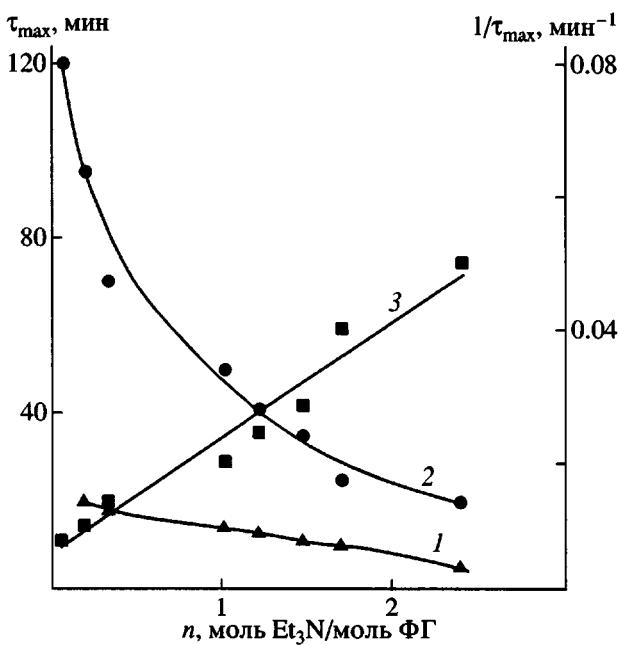


Рис. 2. Влияние мольного соотношения  $[Et_3N] : [ФГ]$  на величину времени, соответствующего максимумам на рис. 1 –  $\tau_{max1}$  (1) и  $\tau_{max2}$  (2), а также обратной величины  $1/\tau_{max2}$  (3) в процессе поликонденсации ФГ в растворе ТГФ под влиянием триэтиламина.  $[ТГФ] : [ФГ] = 53$ .

Из рис. 2 следует, что время, соответствующее наступлению первого максимума  $\tau_{max}$ , мало зависит от состава реакционной смеси, второго – значительно. При наличии первого условия можно полагать, что обратное время наступления второго максимума качественно характеризует скорость поликонденсации. Из рис. 2 (кривая 3) следует, что величина  $1/\tau_{max}$  прямо пропорциональна относительному содержанию активатора.

Из данных табл. 2 и рис. 3 видно, что энталпия поликонденсации, отнесенная к молю мономера, взятого в реакцию, не изменяется в широком диапазоне отношения концентраций вплоть до отношения  $[Et_3N] : [ФГ] = 0.4–0.5$ . Ее уменьшение за этим рубежом связано, по-видимому, с малой конверсией мономера. Об этом, в частности, свидетельствуют данные рентгенофазового анализа продукта реакции, т.е. “сухого остатка”, полученного после испарения из реакционной смеси ТГФ и удаления соли  $Et_3N \cdot HF$  промыванием осадка водой. Если при избытке триэтиламина продукт реакции аморфен, что указывает на образование полимера с высоким выходом (~95%), то при ярко выраженном недостатке триэтилами-

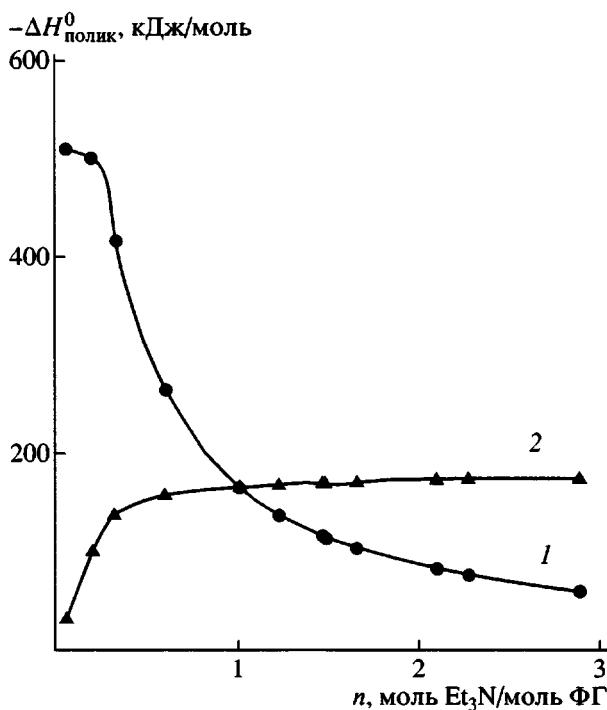


Рис. 3. Зависимость энталпии поликонденсации ФГ в расчете на моль триэтиламина (1) и ФГ (2) от мольного соотношения  $[Et_3N] : [ФГ]$ .  $[ТГФ] : [ФГ] = 53$ .

на продукт реакции содержит значительное количество кристаллической фазы, образованной мономером.

Энталпия поликонденсации, отнесенная к молю активатора, постоянно уменьшается с повышением его относительного содержания. Причина этого явления тривиальна для области  $[Et_3N] : [ФГ] > 1$  – избыток активатора не приводит к дополнительному выделению энергии, однако уменьшает удельный показатель за счет роста его знаменателя. Для области  $[Et_3N] : [ФГ] < 1$ , когда “работает” каждая молекула активатора, увеличение энталпии поликонденсации, отнесенной к молю триэтиламина, отражает реальные изменения в механизме поликонденсации.

Для механизма поликонденсации ФГ в избытке триэтиламина характерно участие в акте роста двух ионных пар. Благодаря этому обстоятельству в реакции участвуют два активированных атома – германия и *пара*-атома фтора. Активация первого происходит путем его ионизации, второго – вследствие совокупности мезомерного и индукционного эффектов, вызванных появлением отрицательного заряда на атоме германия. Ниже

Таблица 2. Экспериментальные данные по определению энталпии поликонденсации ФГ в растворе ТГФ под влиянием триэтиламина ([ТГФ] : [ФГ] = 53; T = 298.15 K; количество ФГ  $0.66826 \times 10^{-3}$  моль)

$n(\text{Et}_3\text{N}) \times 10^3$ , моли	$n(\text{Et}_3\text{N})$ , моль/моль ФГ	$-Q_{\text{испр}}$ , Дж	$-\Delta H_{\text{полик}}^0$	
			кДж/моль $\text{Et}_3\text{N}$	кДж/моль ФГ
0.0425	0.0636	21.6	508	32.3
0.1336	0.2000	66.9	500	99.7
0.2215	0.3314	92.1	416	137.8
0.4024	0.6022	105.73	262.8	158.2
0.6698	1.0023	110.27	164.6	165.0
0.8212	1.2289	111.88	135.2	167.4
0.9863	1.4760	112.98	114.6	169.1
0.9950	1.4890	112.54	113.1	168.4
1.1093	1.6600	114.00	102.8	170.6
1.4034	2.1001	115.72	82.4	173.2
1.5230	2.2791	115.79	76.0	173.3
1.9365	2.8978	115.63	59.7	173.0

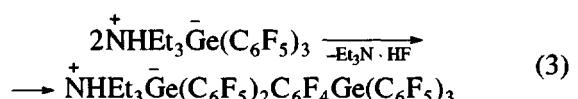
Примечание.  $n(\text{Et}_3\text{N})$  – количество молей триэтиламина, взятого в опыте;  $n(\text{Et}_3\text{N})$  – количество молей триэтиламина в расчете на моль ФГ;  $Q_{\text{испр}}$  – выделившаяся в опыте энергия с учетом поправок на энергию разбивания стеклянной ампулы, перемешивания образующейся смеси и испарения растворителя в не заполненной образцом объем ампулы, а также на энергию растворения взятой в опыте массы триэтиламина в ТГФ;  $\Delta H_{\text{полик}}^0$  – энталпия процесса поликонденсации ФГ в расчете на моль триэтиламина или ФГ.

приведены значения частичных зарядов на атомах германия и фтора, находящегося в *пара*-положении в гидриде и ионизованном мономере.

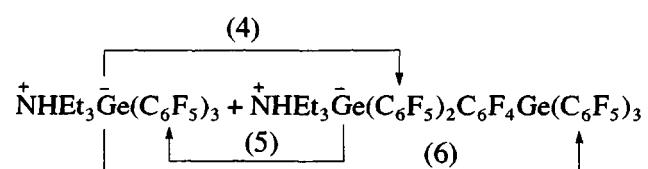
Соединение	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]^-[N\text{HeEt}_3]^+$
Частичные заряды на атомах		
Ge	0.479	-0.035
F (в <i>пара</i> -положении)	-0.051	-0.076

Увеличение частичного отрицательного заряда на *пара*-атоме фтора в последнем случае, несомненно, облегчает его отрыв катионом  $[N\text{HeEt}_3]^+$ . Из изложенного следует, что при поликонденсации ФГ в присутствии триэтиламина с наибольшей скоростью протекают и те акты роста, в которых участвуют два активированных атома. Рассмотрим с этой точки зрения последовательность реакций, приводящих к образованию дендритного перфторированного полифениленгермана.

При смешении ФГ с избытком триэтиламина к первым актам роста относится образование димеров



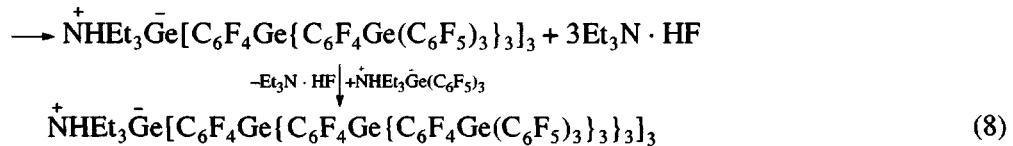
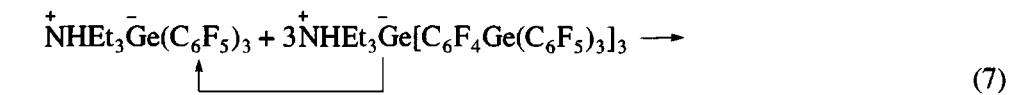
Далее димеры реагируют с мономером и между собой, при этом преимущественно протекают реакции с участием двух активированных атомов. Рассмотрим в качестве примера возможные направления реакций между димером и мономером:



Реакция (6) является менее предпочтительной, поскольку атом фтора не является активирован-

ным вследствие удаленности иона германия. Реакции (4) и (5) протекают, в первую очередь, с участием двух активированных атомов, из них особенно важна реакция (4), поскольку последовательное замещение атомов фтора в *пара*-положении у двух перфторированных групп ионизирован-

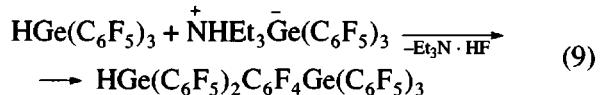
ванного мономера приводит к возникновению узлов ветвления на атомах германия и появлению дендронов первой генерации. Последние, присоединяясь к трем перфторированным группам активированного мономера ФГ, образуют дендроны второй генерации и т.д.:



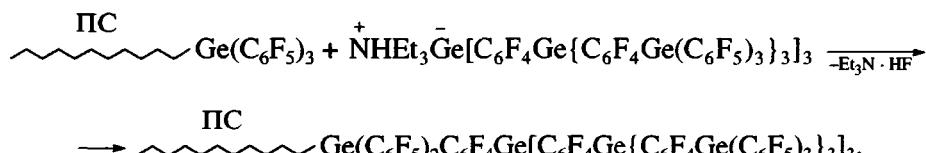
По достижении сферической конфигурации доступность активного атома германия, находящегося в фокальной точке дендрона (который в этом случае в силу его сферической симметрии можно рассматривать как дендример), резко уменьшается. Анализ на моделях показывает, что такая ситуация имеет место при достижении третьей-четвертой генераций перфторированного полифениленгермана. С этим согласуется тот факт, что при одноразовом введении реагентов ММ перфторированного полифениленгермана не превышает  $5 \times 10^4$ . Таким образом, основной реакцией, приводящей к синтезу сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана, является реакция активированного атома германия, находящегося в фокальной точке растущего по конвергентной схеме разветвленного олигомера, с мономерной ионной парой, имеющей активированный атом фтора. Указанный механизм должен приводить к получению регулярных дендримеров в одну стадию. Однако на самом деле мы можем говорить лишь об образовании сверхразветвленного перфторированного поли-

фениленгермана дендритной нерегулярной структуры. Причина этого заключается в протекании неконтролируемых реакций, например, между олигомерами.

При дефиците триэтиламина, т.е. при  $[Et_3N] : [\Phi\Gamma] < 1$ , все в большей степени начинает проявляться второй механизм образования сверхразветвленного перфторированного полифениленгера-мана, для которого характерно увеличение энタルпии поликонденсации, отнесенной к молю активатора. Последнее означает, что число актов роста, активированных одной молекулой триэтиламина, увеличивается. Это может происходить прежде всего в результате реакции



Независимым доказательством возможности ее протекания является образование линейно-дendритного блок-сополимера ПС-перфторированный полифенилентерман [10] по схеме



согласно которой синтез перфторированного полифенилгермана осуществляли в присутствии макромономера ПС с конечной группой  $-\text{Ge}(\text{C}_4\text{F}_9)_2$ . Этот же

механизм ответствен за наращивание ММ перфторированного полифениленгермана при обработке "мертвого" полимера смесью ФГ с триэтиламином [1].

Таблица 3. Экспериментальные данные по определению энталпии поликонденсации ФГ в растворе ТГФ при дробном введении триэтиламина ( $T = 298.15 \text{ K}$ )

$n(\text{Et}_3\text{N}) \times 10^3$ , моли	$n(\text{Et}_3\text{N})$ , моль/моль ФГ	$\Sigma n(\text{Et}_3\text{N})$ , моль/моль ФГ	$-Q_{\text{испр}}$ , Дж	$-Q_{\text{полик}}$ , Дж	$-\Delta H_{\text{полик}}^0$	
					кДж/моль ФГ	кДж/моль $\text{Et}_3\text{N}$
[ТГФ] : [ФГ] = 53						
0.0978	0.1729	0.1729	49.3	49.3	87.2	504
0.0631	0.1114	0.2843	27.9	77.2	137	480
0.1295	0.2290	0.5133	10.8	88.0	156	303
0.0712	0.1259	0.6392	2.05	90.0	159	249
0.2154	0.3808	1.0200	1.54	91.6	162	159
[ТГФ] : [ФГ] = 35						
0.2658	0.2741	0.2741	140.5	140.5	145	528
0.2757	0.2843	0.5584	46.4	186.9	193	345
0.2866	0.2955	0.8539	1.09	188.0	194	227
0.2839	0.2927	1.1466	0.98	189.0	195	170
1.4829	1.5291	2.6757	-2.53	185.9	192	72

В следующей серии экспериментов активатор триэтиламин добавляли к раствору ФГ в ТГФ по частям (табл. 3). Очередную порцию вводили после того, как заканчивалось тепловыделение в реакционной системе. Из рис. 4, где приведены зависимости скорости тепловыделения от времени, видно что при дробном введении триэтиламина на кривых проявляется один максимум. Поскольку при одноразовом введении триэтиламина наблюдается два максимума и первый из них связывается с образованием ионных пар, полученный результат может указывать на существование долгоживущих ионных пар, взаимодействие которых по каким-либо причинам, прежде всего стерическим, затруднено. Благодаря их существованию добавление триэтиламина сразу же вызывает полимеризацию вновь активированного мономера.

Зависимости энталпии поликонденсации, отнесенной к молю мономера (или к молю триэтиламина) аналогичны при одноразовом (табл. 2) и дробном (табл. 3) введении активатора.

Влияние концентрации ФГ в ТГФ при избытке триэтиламина на энталпию поликонденсации изучено в последней серии экспериментов. Как видно рис. 5, в области концентраций ФГ, равной 0.02–0.05 моль/л, зависимость энталпии поликонденсации от количества взятого в опыте ФГ близка к прямолинейной. При поликонденсации

ФГ в перфторированный полифениленгерман при мольном отношении  $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] = 1.2$  и концентрации ФГ, равной 0.22 моль/л, выход перфторированного полифениленгермана составляет 95%. Это дает, учитывая экспериментальные дан-

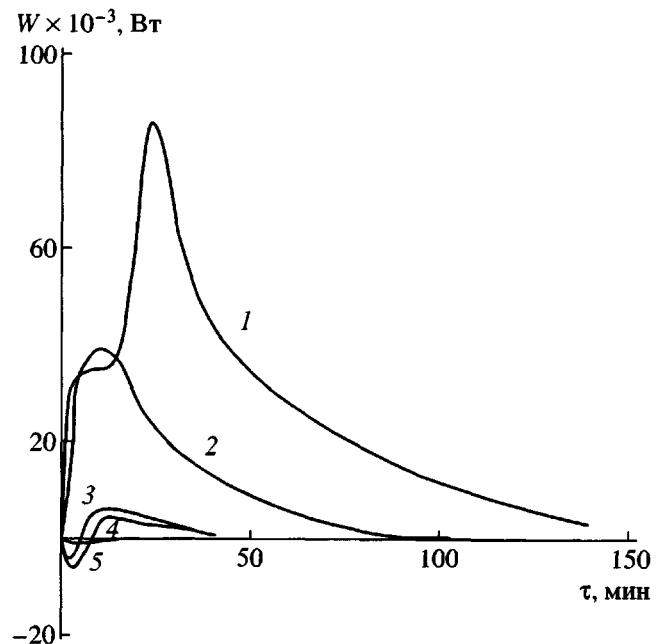


Рис. 4. Изменение во времени тепловой мощности в процессе поликонденсации ФГ в растворе ТГФ под влиянием триэтиламина при дробном его введении. [ТГФ] : [ФГ] = 35.  $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] = (0.2741 + n_i)$ ;  $n_i = 0$  (1), 0.2843 (2), 0.5798 (3), 0.8725 (4) и 2.4016 (5).

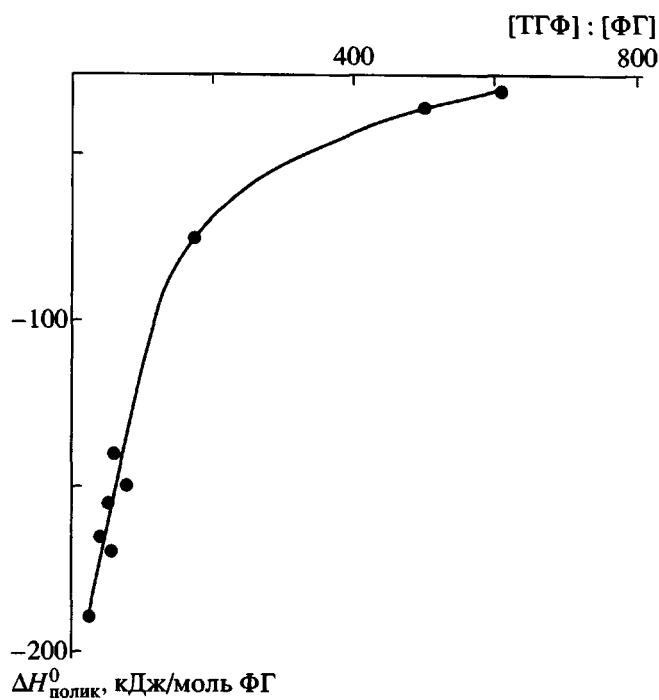


Рис. 5. Зависимость энталпии поликонденсации ФГ от мольного соотношения [ТГФ] : [ФГ].  $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] = 1.5$ .

ные табл. 2 для энталпии поликонденсации ФГ в растворе ТГФ под влиянием триэтиламина, величину  $\Delta H^0_{\text{полик}} = -180 \pm 1$  кДж/ усл. моль полифениленгермана.

Авторы выражают благодарность Г.М. Павлову за измерения ММ ряда образцов перфторированного полифениленгермана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бочкирев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
- Бочкирев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
- Бочкирев М.Н., Брежнева И.И., Каткова М.А., Семчиков Ю.Д., Максимов Г.А., Гущина Ю.Ю., Витухновский А.Г., Лепнев Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 104.
- Bochkarev M.N., Maiorova L.P., Korneva S.P., Bochkarev L.N., Vyazankin N.S. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 73. № 2. P. 229.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Гальперин А.Н., Колесок Ю.Р., Шашкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 533.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
- Korneeva E.V., Pavlov G.M., Brezhneva I.I., Bochkarev M.N. // Abstrs XII Int. Symp. on Analytical Ultracentrifugation. Duesburg, 2001. P. 40.
- Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкирев М.Н., Жерненков М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.

## Calorimetric Study of Activated Polycondensation of *tris-(Pentafluorophenyl)germane*

K. V. Kir'yanov\*, Yu. D. Semchikov\*, M. N. Bochkarev\*\*, and S. D. Zaitsev\*

\*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

\*\*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Abstract**—The activated polycondensation of *tris(pentafluorophenyl)germane* in the presence of triethylamine used as an activating agent was studied by the reaction calorimetry technique. The existence of two heat-release maxima was detected, thereby suggesting the nonsimultaneous occurrence of the activation reaction, involving formation of ion pairs from the monomer and the activator, and of the subsequent reaction of chain growth. Relationships between the enthalpy of polycondensation and the activator-to-monomer ratio were determined. Analysis of these relationships led the authors to infer that two mechanisms of polycondensation are operative. When the activating agent is in excess, the convergent mechanism holds true, according to which a hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermane) with  $M_n = 5 \times 10^4$  forms;  $\Delta H^0_{\text{polycon}} = -180$  kJ/mol of the monomer. The yield of the target polymer was as high as 93–95%. The maximum polycondensation rate was achieved 20 min after mixing of the reagents.