

УДК 541.64:536.7:547.246

ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЯМИ *трис*-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ГЕРМАНА С СОЕДИНЕНИЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, В ОБЛАСТИ 0–470 К¹

© 2004 г. **Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова*, Л. Я. Цветкова*,
И. И. Пестова**, М. Н. Бочкарев****

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.

Принята в печать 08.01.2004 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии в области 6–600 К изучена теплоемкость трех образцов перфторированных полифениленгерманов, полученных реакциями специфической поликонденсации германа $(C_6F_5)_3GeH$ под действием нафталинового комплекса иттербия(II) $C_{10}H_8Yb(THF)_3$, изопропоксида скандия $(i-C_3H_7O)_3Sc$ или ацетилацетоната иттрия, $(AcAc)_3Y$. Рассмотрено влияние природы металлоорганического соединения на термодинамические характеристики образующихся сверхразветвленных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы синтеза, строения, свойств и использования сверхразветвленных полимеров привлекают значительное внимание исследователей [1–3]. Ранее было установлено [4], что специфическая поликонденсация германа $(C_6F_5)_3GeH$ в присутствии триэтиламина приводит к образованию сверхразветвленного полимера – перфторированного полифениленгермана $[(C_6F_5)_2(C_6F_4)Ge]_n$ (I). Компьютерное моделирование показало, что молекулы полимера I содержат полости диаметром до 10 Å. Однако попытки использовать эту особенность строения полимера для приготовления систем “гость–хозяин”, в которых роль “гостя” играют химически не связанные с матрицей атомы металлов или молекулы органических соединений, а функцию “хозяина”-матрицы выполняют сверхразветвленные полимерные цепочки, известными методами (смешивание растворов

полимера I и соли металла в ацетоне или проведение синтеза полимера I в присутствии соли) оказались безуспешными. Подобные системы, содержащие в качестве “гостей” молекулы LnF_3 ($Ln = La, Eu, Gd, Yb$), удалось синтезировать, проведя поликонденсацию *трис*-(пентафторфенил)германа в присутствии производных редкоземельных металлов: $C_{10}H_8Yb(THF)_3$, $(i-C_3H_7O)_3Ln$ ($Ln = La, Eu, Gd$) или $Ln(AcAc)_3$ ($Ln = La, Gd$) [5]. Было установлено, что переосаждение полученных систем метанолом и гексаном из растворов в ТГФ приводит к полному разделению включенной соли и полимерной матрицы. Предварительные исследования показали, что растворимость и некоторые другие свойства таких полимеров заметно отличаются от соответствующих свойств полимера I [5]. Представлялось интересным сопоставить термодинамические характеристики образцов сверхразветвленных полифениленгерманов, полученных в присутствии различных по природе сореагентов.

Теплоемкость C_p^o полифениленгермана I изучена ранее в интервале 5–550 К [6]. Предметом исследования настоящей работы являются перфторированные полифениленгерманы, синтезиро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32061, 02-03-32162), фонда Президента России (код проекта НШ-58.2003.03) и Минпромнауки Российской Федерации (Решение от 15.01.1996).

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

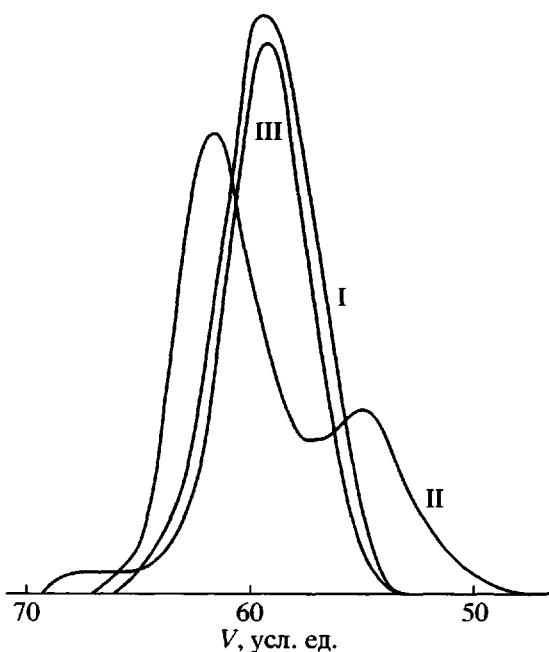


Рис. 1. Гель-хроматограммы полимера I, полученного в присутствии триэтиламина [5], полимера II, полученного в реакции с $C_{10}H_8Yb(THF)_3$, и полимера III – в реакции с $Y(AcAc)_3$.

ванные поликонденсацией *трист-(пентафторфенил)германа* в присутствии нафталинового комплекса иттербия $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ (полимер II), ацетилацетоната иттрия $Y(AcAc)_3$ (полимер III) и изопропоксида скандия ($i-C_3H_7O)_3Sc$ (полимер IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы полимеров II–IV получали, как описано в работе [5]. Для отделения инкорпорированных фторидов LnF_3 образцы переосаждали метанолом из раствора в ТГФ и повторно переосаждали гексаном из раствора в ТГФ. Отсутствие редкоземельного металла в сверхразветвленных полифенилгерманах контролировали комплексонометрически в растворе ТГФ–вода без предварительной минерализации вещества.

ММР определяли на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 и 250 \AA , элюент ТГФ. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр $\lambda=403$ ("Waters"). Дополнительно применяли фотометр LCD 2563 с $\lambda = 254 \text{ нм}$.

ММР трех перфторированных полифенилгерманов приведены на рис. 1. Видно, что ММР полимера II, синтезированного с участием нафта-

линиттербия, в отличие от полимеров I и III имеет бимодальный характер при большей полидисперсности. Методом седиментации для полимера I найдено $M_w = (3.4\text{--}4.0) \times 10^4$ [5], откуда для полимера III с учетом данных обработки хроматограммы получено $M_w = (6\text{--}7) \times 10^4$. Для полимеров II и IV $M_n = (3.0\text{--}3.5) \times 10^4$ и $(2.7\text{--}3.3) \times 10^4$ соответственно, определена методом светорассеяния на приборе ФПС-ЗМ.

Все изученные образцы полифенилгерманов, по данным РСА (прибор ДРОН-3), аморфны и представляли собой сыпучий порошок белого цвета. Элементный состав соответствовал расчетному.

Для измерения теплоемкости образцов полифенилгерманов, температур и энталпий их физических превращений в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в публикациях [7, 8]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11–4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений в нем теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет $\pm 2\%$, она уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и до 0.2% в области 40–340 К.

Для изучения теплоемкости в области 300–600 К использовали термоаналитический комплекс АДКТМ – динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [9]. Погрешность измерений C_p° в этом калориметре колеблется от 1 до 4%, однако, поскольку в интервале 300–350 К теплоемкость веществ измеряли в адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах, причем в динамическом калориметре условия измерения подбирали так, чтобы значения C_p° в обоих калориметрах совпадали, полагали, что погрешность измерений C_p° в АДКТМ при $T > 350$ К составляет $\pm 0.5\text{--}1.5\%$.

Теплоемкость полимеров II–IV измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре в области 6–350 К и в динамическом калориметре в области 300–600 К. Масса загруженных образцов составляла 0.18–0.58 г. В обоих калориметрах теплоемкость образцов равнялась 30–50% от суммарной теплоемкости соответствующих калориметрических ампул с веществом. Для каждого образца получено около 500 экспериментальных значений C_p° . Среднеквадратичные отклонения значений C_p° от усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышали $\pm 0.31\%$ в области 6–90 К, $\pm 0.09\%$ в области 90–350 К и приблизительно $\pm 0.03\%$ в области 350–600 К. Измерения C_p° в динамическом калориметре проводили в режиме непрерывного нагревания при скорости нагревания 0.02 град/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Экспериментальные значения C_p° изученных образцов сверхразветвленных полифениленгерманов вместе с усредняющими кривыми $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рис. 2. Из-за большого количества значений C_p° в интервале 350–600 К на рисунке для этого температурного интервала показана только каждая пятая точка C_p° . Следует отметить, что на рис. 2 для сравнения приведена также полученная ранее [6] кривая $C_p^\circ = f(T)$ полимера I.

В исследованной области температур изучаемые полифениленгерманы существуют в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, причем в интервале 50–260 К C_p° всех их совпадает в пределах 3–4%. Для полимеров II и IV наблюдаются по четыре области аномального роста теплоемкости с увеличением температуры, для полимера III – три, тогда как для полимера I – две (рис. 2, табл. 1).

Превращение, наблюдаемое в интервале 15–23 К, по форме зависимости $C_p^\circ = f(T)$ (рис. 2 и 3) напоминает расстекловывание. Температура превращения T_a° определена по методу Алфорда и Дола [10] по зависимости $S^\circ(T) - S^\circ(0) = f(T)$. Увеличение теплоемкости в процессе превращения

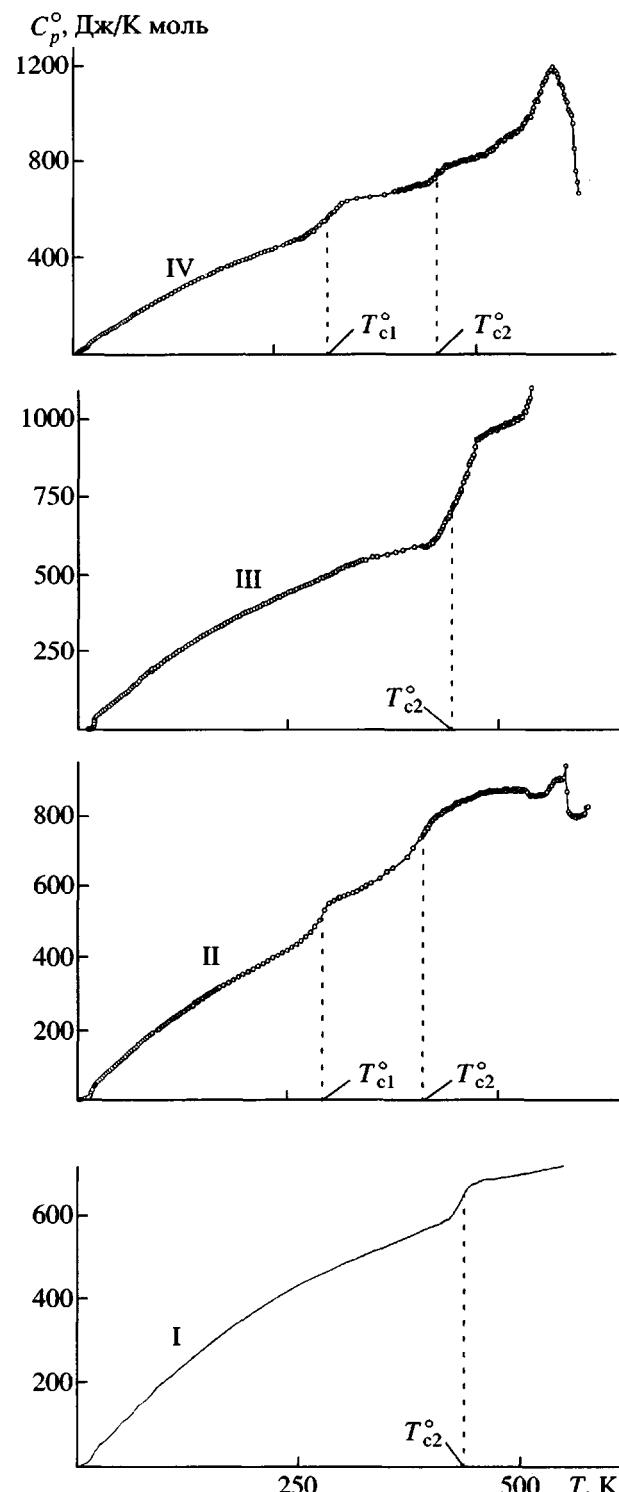


Рис. 2. Теплоемкость образцов перфторированных полифениленгерманов I–IV.

$\Delta C_p^\circ(T_a^\circ)$ найдено графически (например, отрезок АБ на рис. 3) и составляет 30 Дж/К моль для полимеров I и III, 20 для полимера II и 13 для полимера IV. Вундерлих показал, что возбуждение ко-

Таблица 1. Характеристики физических превращений в изученных образцах перфторированных полифениленгерманов

Полимер	ΔT_a^0 , К	T_a^0 , К	$\Delta C_p^0(T_a^0)$, Дж/К моль	ΔT_{c1}^0 , К	T_{c1}^0 , К	$\Delta C_p^0(T_{c1}^0)$, Дж/К моль	ΔT_{c2}^0 , К	T_{c2}^0 , К	$\Delta C_p^0(T_{c2}^0)$, Дж/К моль
I [6]	16–22	19	30	–	–	–	425–450	436	64
II	15–21	17	20	262–304	287	68	350–431	407	111
III	15–18	17	30	–	–	–	410–475	443	253
IV	17–23	20	13	270–350	310	100	430–468	444	51

лебательных движений моля “бусинок” (частиц, способных к самостоятельным колебательным движениям) сопровождается ростом теплоемкости при расстекловывании на 11.5 ± 1.7 Дж/К моль “бусинок” [11, 12], следовательно, увеличение $\Delta C_p^0(T_a^0)$ у полимеров I и III соответствует возбуждению колебаний 3 молей “бусинок”. Ранее, исследуя термодинамические характеристики полимера I, мы предположили, что этот наблюдаемый релаксационный переход обусловлен возбуждением колебательных движений связанных с атомом германия двух пентафтрафенильных и одного тетрафтрафенильного колец сверхразветвленных макромолекул [6]. Такой эффект можно рассматривать как внутреннее расстекловывание в сферических макромолекулах. Увели-

чение $\Delta C_p^0(T_a^0)$ у полимеров II и IV соответствует возбуждению колебаний не 3 молей “бусинок”, как в случае полимеров I и III, а только ~2 и 1, что можно объяснить наличием в макромолекулах этих образцов полимеров линейных участков, связывающих сверхразветвленные фрагменты [5]. Исходя из значений $\Delta C_p^0(T_a^0)$, можно сделать вывод, что в полимере IV присутствует существенно больше линейных участков, чем в полимере II.

Если верно предположение о том, что при T_a^0 происходит внутреннее расстекловывание в сферических макромолекулах, а закономерности процессов стеклования применимы к этому релаксационному переходу, то значение $\Delta C_p^0(T_a^0)$ позволяет оценить увеличение конфигурационной энтропии S_k^0 при переходе по формуле [13]

$$S_k^0(T_a^0) = \Delta C_p^0(T_a^0) \ln 1.29 \quad (1)$$

Полученные значения $S_k^0(T_a^0)$ приведены в табл. 2.

Аналогичные релаксационные переходы, обусловленные возбуждением движений фенильных и бензильных радикалов [14], наблюдались ранее для полидивиниленфенилсилангермана в интервале 10–20 К [15] и поливинилбензилдиметилсилана в области 15–20 К [16].

Для полимеров II и IV имеют место превращения в области 262–304 и 270–350 К соответственно. Для всех изученных образцов перфторированных полифениленгерманов характерно также превращение при более высоких температурах (T_{c2}^0 , табл. 1). Ранее было установлено, что поликонденсация $(C_6F_5)_3GeH$ под действием лантаноидорганических соединений (в отличие от реакции

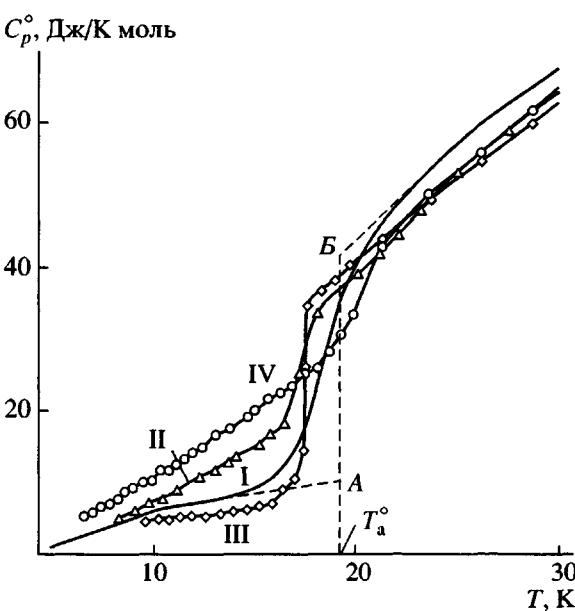


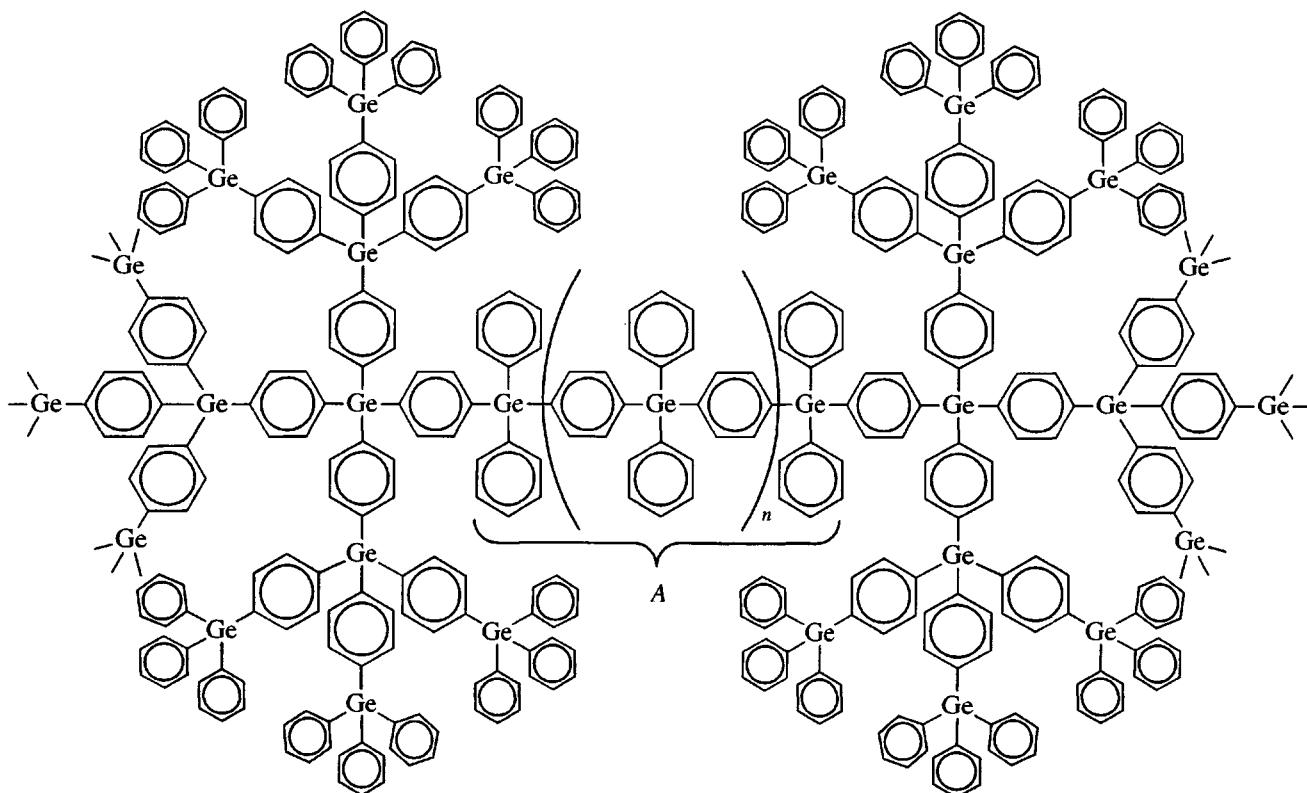
Рис. 3. Проявление низкотемпературного релаксационного превращения на температурных зависимостях теплоемкости образцов перфторированных полифениленгерманов I–IV.

с Et_3N) сопровождается образованием гелей, различающихся по прочности в зависимости от использованного металлоорганического сореагента [5]. Предполагалось, что гелеобразование обусловлено формированием в этих реакциях менее разветвленных форм полимера. Такое предположение хорошо согласуется с данными динамической калориметрии: переход при температуре T_{c1}° связан, очевидно, с расстекловыванием линейных участков макромолекул, а при T_{c2}° – расстекловыванием сверхразветвленных участков, поскольку температуры последнего расстекловывания близки к температуре расстекловывания "стандартного" полимера I. Из табл. 1 видно, что значение $\Delta C_p^{\circ}(T_{c1}^{\circ})$ для полимера IV больше, чем для полимера II, а значение $\Delta C_p^{\circ}(T_{c2}^{\circ})$ мень-

Таблица 2. Конфигурационные энтропии физических превращений в изученных образцах перфторированных полифениленгерманов

Поли- мер	$S_k^{\circ}(T_a^{\circ})$, Дж/К моль	$S_k^{\circ}(T_{c1}^{\circ})$, Дж/К моль	$S_k^{\circ}(T_{c2}^{\circ})$, Дж/К моль	$S^{\circ}(0)$, Дж/К моль
I [6]	8	–	16	24
II	5	17	28	50
III	8	–	64	72
IV	3	26	13	42

ше, что подтверждает высказанное на основании данных о $\Delta C_p^{\circ}(T_a^{\circ})$ предположение о том, что в образце IV существенно больше линейных участков A, чем в образце II.



Оцененные по уравнению (1) значения конфигурационных энтропий изученных переходов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что описанные выше аномалии, связанные с релаксационными переходами в полифениленгерманах, многократно воспроизводились после охлаждений исследуемых об-

разцов и последующих нагреваний в процессе измерения теплоемкости до температуры начала разложения. Отметим также пониженную термостабильность образцов II–IV (разложение начинается при 540 К, тогда как для полимера I – выше 590 К), что тоже может быть связано с пониженной плотностью макромолекул и дефектами молекулярного каркаса.

Таблица 3. Термодинамические функции образцов перфторированных полифениленгерманов в расчете на 1 моль повторяющегося мономерного звена ($M = 554.765$ г/моль)

T, K	$C_p^o, \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^o(T) - H^o(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^o(T) - S^o(0), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^o(T) - H^o(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Полимер II				
Стеклообразное состояние				
5	0.989	0.0012	0.333	0.000418
50	109.8	2.433	76.78	1.406
100	211.4	10.58	185.5	7.976
200	364.1	39.81	382.0	36.6
298.15	561.9	82.67	554.1	82.5
407	683.5	150.1	745.8	153.7
Высокоэластическое состояние				
407	794.2	150.1	745.8	153.7
470	864.2	202.3	864.9	204.2
Полимер III				
Стеклообразное состояние				
5	0.213	0.00031	0.0711	0.000089
50	106.1	2.353	71.21	1.207
100	218.4	10.52	179.9	7.470
200	380.7	40.97	384.5	35.94
298.15	503.3	84.39	559.6	82.44
443	618.9	166.8	783.5	180.3
Высокоэластическое состояние				
443	872.8	166.8	783.5	180.3
470	931.0	191.2	836.9	202.1
Полимер IV				
Стеклообразное состояние				
5	2.133	0.0027	0.7205	0.000904
50	107.1	2.491	82.20	1.619
100	214.9	10.58	190.0	8.413
200	382.1	41.01	394.1	37.81
298.15	503.7	84.71	570.3	85.32
444	722.8	180.7	830.0	187.9
Высокоэластическое состояние				
444	774.0	180.7	830.0	187.9
470	802.5	201.2	874.9	210.0

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций изученных сверхразветвленных полимеров (табл. 3) теплоемкость в интервале температур 0–6 К получали экстраполяцией экспериментальных зависимостей $C_p^o = f(T)$ по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^o = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. При значениях параметров n и θ_D для образцов II–IV соответственно 2 и 54.4, 1 и 72.4, 4 и 53.0 уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p^o изученных полифениленгерманов в интервале 6–12 К с погрешностью $\pm 1.5\%$. При расчете функций принимали, что в области 0–6 К оно воспроизводит значения C_p^o с той же погрешностью. Энталпия

$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ вычислены интегрированием зависимостей C_p° от T и $\ln T$ соответственно, а функция Гиббса – по значениям энталпии и энтропии по формуле

$$\begin{aligned} G^\circ(T) - H^\circ(0) &= \\ &= [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(0)] \end{aligned} \quad (3)$$

Детали расчета функций описаны в работе [17]. Необходимые для расчета абсолютных энтропий $S^\circ(T)$ значения нулевой энтропии $S^\circ(0)$ могут быть оценены как сумма конфигурационных энтропий переходов при T_a° , T_{c1}° и T_{c2}°

$$S^\circ(0) = S_k^\circ(T_a^\circ) + S_k^\circ(T_{c1}^\circ) + S_k^\circ(T_{c2}^\circ) \quad (4)$$

Обоснование приблизительного равенства нулевой и конфигурационной энтропий полимеров описано в работе [18], оцененные значения $S^\circ(0)$ приведены в табл. 2. Интересно, что абсолютные значения энтропии полимеров II, III и IV при 470 К равны соответственно 915, 909 и 917 Дж/К моль, т.е. совпадают в пределах 1%. Абсолютное значение энтропии полимера I при 470 К существенно меньше – 839 Дж/К моль [6], т.е. макромолекулы I более упорядочены.

Из полученных результатов видно, что теплоемкости всех рассмотренных образцов перфторированных полифениленгерманов в интервале 50–260 К совпадают в пределах 3–4%; температуры расстекловывания сверхразветвленных участков полифениленгерманов I, III и IV близки. В то же время в образцах, полученных поликонденсацией германа $(C_6F_5)_3GeH$ под действием $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ или $(i-C_3H_7O)_3Sc$, наряду со сверхразветвленными появляются линейные участки, температура расстекловывания которых T_{c1}° существенно ниже температуры расстекловывания сверхразветвленных участков T_{c2}° . Поскольку для полимера II значение T_{c1}° ниже, чем для образца IV, а значение T_{c2}° существенно ниже, чем для образцов I, III и IV, можно заключить, что молекулы этого полимера наиболее рыхлые, что согласуется с высказанным утверждением о более высоком содержании в нем линейных участков. Интересно, что гель полимера II заметно прочнее, чем гели, образуемые полимерами III и IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mekelburger H.B., Jaworek W., Vogtle F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 12. P. 1571.
2. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
3. Berresheim A.J., Muller M., Muller K. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1747.
4. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
5. Бочкарев 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.
6. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
7. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.П., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
9. Гусев Е.А., Вечер А.А., Контарович И.И., Далидович С.В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1988. С. 72.
10. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
11. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
12. Xenopoulos A., Roles K., Wunderlich B. // Polymer. 1993. V. 34. № 1. P. 212.
13. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
14. Бочкарев 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.
15. Лебедев Б.В. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1980.
16. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Хотимский В.С., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1031.
17. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
18. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.

**Thermodynamics of Superbranched Polymers Obtained
by Reactions of Tris(Pentafluorophenyl)germane
with Rare-Earth-Metal Compounds in the 0–470 K Range**

**B. V. Lebedev, N. N. Smirnova*, L. Ya. Tsvetkova*,
I. I. Pestova**, and M. N. Bochkarev****

**Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

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

Abstract—Adiabatic vacuum and dynamic calorimetry in the 6–600 K range was used to study the heat capacities of three samples of perfluorinated poly(phenylenegermanes) obtained by specific polycondensation of germane ($C_6F_3)_3GeH$ treated with the naphthalene complex of ytterbium (II) $C_{10}H_8Yb(THF)_3$, scandium isopropoxide ($i\text{-}C_3H_7O)_3Sc$, or yttrium acetylacetone ($AcAc)_3Y$. The effect of the nature of the organometallic compound on the thermodynamic properties of the forming superbranched polymers was investigated.