

УДК 541.64:543.42:546.72

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И СТРУКТУРИРОВАННЫХ ИМИ ПОЛИУРЕТАНОВ¹

© 2006 г. И. М. Давлетбаева*, А. В. Пятаев**, К. Е. Калачев*,
Э. К. Садыков**, Р. А. Манапов***

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

**Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

***Казанский физико-технический институт Казанского научного центра Российской академии наук
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Поступила в редакцию 09.06.2005 г.

Принята в печать 12.01.2006 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии изучено строение металлокомплексной системы на основе хлорного железа иmonoэтаноламина и продуктов ее взаимодействия с ϵ -капролактамом и уретановым преполимером. Установлено, что в изучаемых координационных соединениях ионы железа связаны между собой в цепочечную структуру посредством хлоридных мостиков. Выявлено колончатое строение металлокомплексов, наличие в них магнитного упорядочения ниже 70 К и возможность формирования упорядоченных таким же образом металлокомплексных структур в гибкоцепной полимерной матрице, содержащей электронодонорные группы.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез металлоорганизированных полимеров представляет собой один из путей влияния на процессы структурирования макроцепей, возникновения межцепных и межионных взаимодействий и, тем самым, получения полимерных материалов со специфическими свойствами [1, 2].

С точки зрения создания материалов с заданными электрическими и магнитными свойствами представляется перспективным формировать в полимерной матрице цепочки обменно-связанных ионов переходных металлов. Известные способы создания в полимере взаимодействий такой природы реализуются в основном благодаря наличию в составе макромолекулы таких фрагментов, как, например, фталоцианиновые, азометиновые, или же благодаря конформационным возможностям макроцепей, содержащих в

боковых ответвлениях координационноспособные группы.

Так, в металлофталоцианиновых ЖК-комплексах атомы металлов соединены между собой посредством хлоридных мостиков и играют роль связующего звена между фталоцианиновыми фрагментами, осуществляя таким образом перекрывание электронных орбиталей параллельных молекул [3, 4]. В результате этого удельная электропроводность получаемых на их основе металлоорганизированных полимеров повышается на несколько порядков по сравнению с нелегированными системами. При координационном связывании гребнеобразных ЖК-полимеров также могут формироваться стопчатые структуры. В таких полимерах обнаружено взаимодействие между ионами металла, которое реализуется благодаря объединению атомов металла опосредованно через кислородные мостики сложноэфирных групп [5]. Однако этот подход имеет значительные ограничения и не может быть использован для создания стопчатых металлоорганизированных фрагментов в неупорядоченной полимерной матрице.

¹ Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для стран бывшего Советского Союза (грант REC-007).

E-mail: Shkodich@mail.ru (Давлетбаева Ильсия Муллаяновна).

С целью создания таких структур в гетероцепочных полимерах неупорядоченного, в том числе сетчатого, строения нами были получены модифицирующие металлокомплексные соединения со сформированной цепочкой обменно-связанных ионов переходных металлов, которые фиксировались затем в полимерной матрице.

В первоначальных исследованиях [6], направленных на приданние специфических свойств полиуретанам путем их координационного связывания, было показано, что при взаимодействии ароматических изоцианатов с хлоридами переходных металлов переменной валентности в присутствии следовых количеств воды протекает последовательность химических превращений, включающих простые реакции присоединения и разложение, редокс-процессы и дальнейшее комплексообразование. Продукты реакции представляют собой полиядерные комплексы азоароматических соединений, где ионы металла, находящиеся в двух переменных степенях окисления, связаны между собой хлоридными мостиками. Свободные изоцианатные группы, присутствующие в этих соединениях, подвергали взаимодействию с олигоэфирдиолами, а сшивка полиуретана осуществлялась в результате координационного связывания ионами металла уретановых и образующихся азогрупп. Было показано, что хлоридные мостики замещаются на гетероатомы, входящие в состав полимерных цепей, а ионы металла координационно связываются с макромолекулами, структурируя их и, находясь в двух взаимодействующих переменных степенях окисления, формируют локальные центры обменных взаимодействий. В результате переноса электрона с одного локального координированного звена на другое посредством таких электронодонорных групп, как сложноэфирная, происходит рост электропроводности полиуретана на несколько порядков [7].

Дальнейшие исследования позволили установить, что аналогичные структурные единицы могут формироваться уже непосредственно в полиуретановой матрице в результате ее модификации специально синтезированными металлокомплексами. Характерной особенностью этих координационных соединений является наличие в их структуре ионов металла, связанных между собой хлорид-

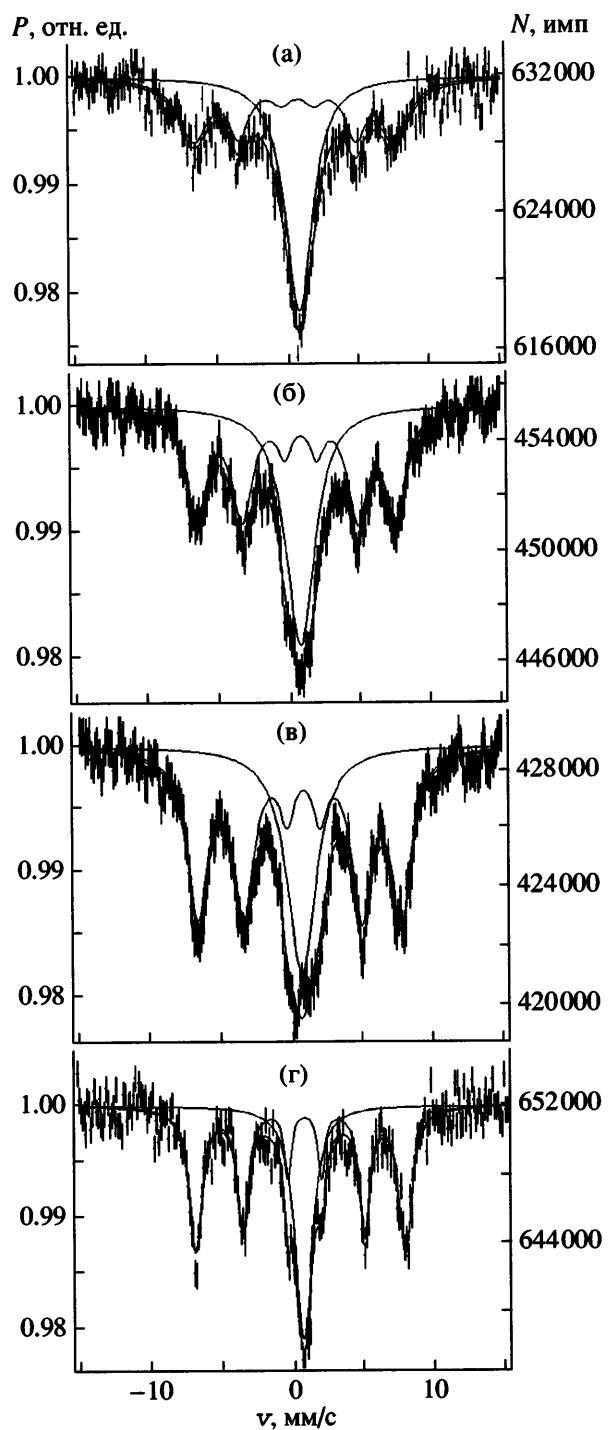


Рис. 1. Мессбауэровские спектры продукта взаимодействия хлорного железа сmonoэтаноламином, полученные при 56.5 (а), 46.2 (б), 34.8 (в) и 21.8 К (г).

ными мостиками [8, 9]. Одна из таких структурирующих металлокомплексных систем была получена путем взаимодействия хлорного железа с monoэтаноламином.

Параметры мессбауэровских спектров металлокомплексной системы на основе хлорного железа и МЭА и продуктов ее взаимодействия с ϵ -капролактамом и уретановым преполимером

Комплекс	T, K	Компонента спектра	IS, мм/с	QS, мм/с	$\langle H_{\text{cb}} \rangle$, кЭ	Парциальная площадь, %
FeCl_3 –МЭА	21.8	Секстет	0.51	–0.2	463	67.5
		Синглет	0.53	–	–	32.5
FeCl_3 –МЭА– ϵ -капролактам	12	Секстет	0.50	–	460	100
		Синглет	0.35	–	–	100
FeCl_3 –МЭА–ПЭГ-35	26.2	Секстет	0.49	–	446	76.3
		Дублет	0.43	0.43	–	23.7

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Моноэтаноламин (МЭА) очищали вакуумной перегонкой. Химически чистый ϵ -капролактам получали перекристаллизацией технического ϵ -капролактама из этилацетата. Взаимодействие $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего естественную смесь изотопов железа, с МЭА проводили при интенсивном перемешивании с отводом выделяющегося тепла. Мольное соотношение $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: МЭА составляло 1 : 1.85. Полученный комплекс в мольных соотношениях $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: [ϵ -капролактам] = 1 : 12 вводили непосредственно в расплав ϵ -капролактама. Реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 30 мин.

Полиоксиэтиленгликоль-35 (ПЭГ-35) с $M = 1558$ и полиокситетраметиленгликоль (ПОТМГ) с $M = 1000$ освобождали от остаточной влаги путем нагревания при 100°C и давлении 5.2 мм рт. ст. до содержания влаги 0.03%. 2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ) очищали вакуумной перегонкой.

Уретановый преполимер получали взаимодействием ПОТМГ и ТДИ при мольном соотношении реагентов 1 : 2 и температуре 80°C. За время окончания синтеза преполимера принимали момент достижения 50%-ной конверсии групп NCO. Металлокомплексную систему вводили в преполимер при 60°C.

Мессбауэровские спектры регистрировали на спектрометре с постоянным ускорением с помощью симметричного пилообразного закона изменения скорости с раздельным накоплением спектров при движении источника вперед и назад и их последующим суммированием для устранения искажения фоновой линии. Использовали источник МИКХ-3 (^{57}Co в матрице Cr), калибровку

проводили по спектру α -Fe (№ 15410 NBS USA). Для низкотемпературных измерений применяли рефрижераторную систему с замкнутым гелиевым циклом REF-1663-OEG. Температуру образца и рабочего объема криостата измеряли двумя кремниевыми диодами DT-470 и стабилизировали контроллером CRYO CON 32B. Спектры обрабатывали с помощью стандартной программы минимизации критерия Пирсона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В мессбауэровских спектрах продуктов взаимодействия хлорного железа с моноэтаноламином при температурах образца ниже 70 K проявляется сверхтонкая магнитная структура, обусловленная появлением магнитных спиновых корреляций в цепочке обменно-связанных через ионы хлора атомов железа (рис. 1). Результаты математической обработки спектров приведены в таблице. Мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию уширенных релаксаций секстетов, соответствующих поглощению резонансными ядрами в сформированных цепочках различной длины обменно-связанных ионов железа и синглета (неразрешенного парамагнитного дублета). Последний хорошо заметен на спектре, который получен при 21.8 K (рис. 1г) и соответствует либо невзаимодействующим одиночным молекулам, либо коротким цепочкам с характерными временами релаксации направления магнитного момента, на порядки меньшими по сравнению с временем жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии. С понижением температуры происходит характерная для суперпарамагнетиков динамика сверхтонкой структуры (рис. 1). Магнитная часть спектра, представленного на рис. 1г, удов-

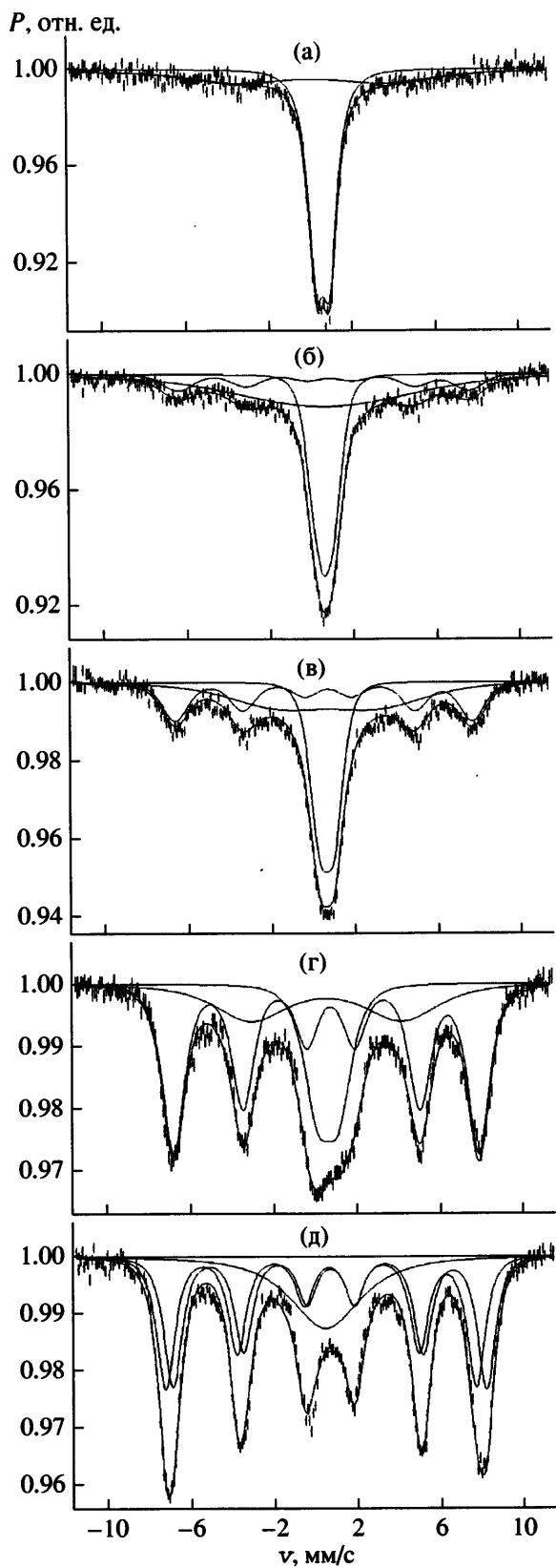


Рис. 2. Мессбауэровские спектры соединения, полученного на основе FeCl_3 , МЭА и ϵ -капролактама при 70 (а), 61 (б), 51, 31 (в), 12 К (д).

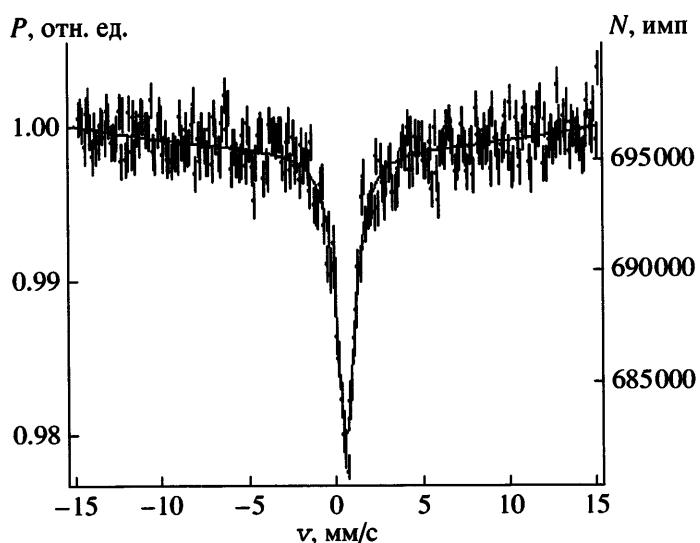


Рис. 3. Мессбауэровский спектр продукта взаимодействия FeCl_3 с ПЭГ-35 при 26.2 К.

летьвительно описывается двумя уширенными секстетами с равными (в пределах погрешности эксперимента) парциальными весами. Это свидетельствует о наличии как минимум двух магнитнонезэквивалентных положений атомов железа в цепочке и о вероятном антиферромагнитном типе упорядочения, который наблюдался также на подобных, с точки зрения возникновения магнитных свойств, объектах авторами работы [10]. Величины сверхтонких магнитных полей ($H_{\text{св}} \approx 460$ кЭ) соответствуют высокоспиновому состоянию иона Fe^{3+} ($S = 5/2$).

Дальнейшее усложнение металлокомплексной системы путем взаимодействия ее с ϵ -капролактамом (рис. 2), который содержит способные к последующему комплексообразованию электронодонорные амидные группы, приводят к образованию соединений, проявляющих ЖК-свойства [11]. Было показано, что этот металломезоген имеет смектическую текстуру, характерную для надмолекулярных образований, сформированных в виде стопок или колонок. Исследования таких объектов представляют интерес в рамках проблемы создания систем с управляемыми внешними магнитными полями коллективными свойствами в области мезофазы. Ранее методом мессбауэровской спектроскопии были изучены ЖК-комpleксы железа с основаниями Шиффа, в которых, как и в изученных нами соединениях, происходит выстраивание цепей через ионы хлора [10], а в μ -оксо-комплексах железа с ферро-

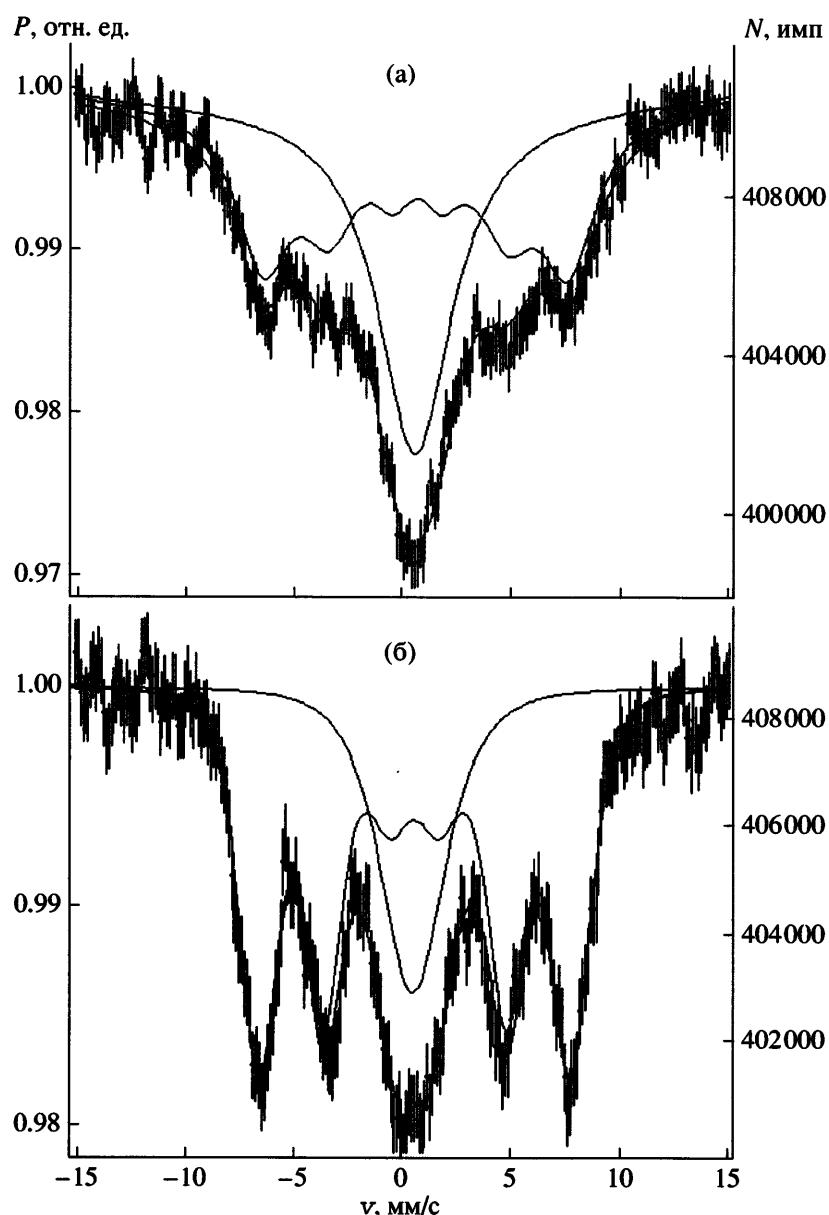


Рис. 4. Мессбауэровские спектры уретанового преполимера, структурированного металлокомплексной системой на основе FeCl_3 и МЭА при 47 (а) и 26.2 К (б).

ценсодержащими основаниями Шиффа – через атомы кислорода [12].

В центральной части спектра продукта взаимодействия металлокомплексной системы FeCl_3 –МЭА с ϵ -капролактамом, полученного при 12 К (рис. 2д) отсутствует парамагнитный дублет, что свидетельствует о завершении самоорганизации надмолекулярных образований. При нагревании в процессе синтеза происходит рост цепочек за счет несвязанных молекул-мономеров в результате увеличения их подвижности в мезофазе.

Уменьшение парциальной площади спектральной компоненты, соответствующей мономерам, в результате нагревания и выдержки ЖК-комплекса выше температуры перехода в мезоморфное состояние наблюдалось ранее [13].

Интересными с этой точки зрения явились измерения удельного объемного электрического сопротивления указанных систем. Оказалось, что удельное объемное электрическое сопротивление металлокомплексной системы, полученной на основе FeCl_3 и МЭА, составило $10^3 \Omega \text{ см}$, а для

системы на основе FeCl_3 , МЭА и ϵ -капролактама – уже 10 Ом см. Приведенные мессбауэровские исследования позволили оценить влияние строения колончатой металлокомплексной системы на ее протяженность и эффективность обменных взаимодействий между ионами железа, энергия которых растет с увеличением числа взаимодействующих спинов. Таким образом, размеры полученных соединений с точки зрения протяженности и диаметра, а также наличие активных взаимодействий между ионами железа, позволяют рассматривать их как нанофибриллярные образования.

Для дополнительной проверки предположения о возникновении магнитного упорядочения в результате обменного связывания атомов железа в цепочке был приготовлен высококонцентрированный (50%-ный) раствор FeCl_3 в ПЭГ-35 и получены его мессбауэровские спектры. В такой системе, как предполагается, отсутствует механизм, приводящий к образованию цепочек. Оказалось, что для продукта взаимодействия FeCl_3 с ПЭГ-35 мессбауэровский спектр представляет собой синглет даже при температуре 26.2 К (рис. 3, таблица).

Следующим этапом явилось введение металлокомплексной системы в уретановый преполимер, содержащий концевые изоцианатные группы. Учитывая высокую гибкость цепи последнего, можно было предположить, что уретановые группы будут координационно связываться аналогично амидным группам ϵ -капролактама с ионами железа. Результатом такого взаимодействия должно стать формирование более прочной колончатой структуры непосредственно в полимерной матрице.

Мессбауэрские исследования уретанового преполимера подтвердили эти предположения (рис. 4, таблица). Полученные спектры также имели суперпарамагнитную природу при $T < 47$ К. Предлагаемая схема структурирования уретанового преполимера приведена на рис. 5.

Таким образом, установлено, что в усложняющейся последовательности металлокомплексных систем, на основе хлорида железа и моноэтаноламина, ионы переходного металла связаны в длинную цепочку атомов, взаимодействующих между

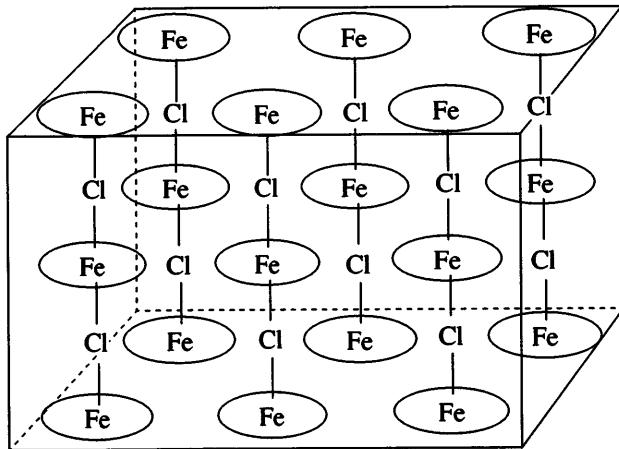


Рис. 5. Схема структурирования уретанового преполимера металлокомплексной системой FeCl_3 -МЭА.

собой посредством хлоридных мостиков. Мессбауэровские исследования подтверждают колончатое строение полученных металлокомплексов, возможность их фиксирования в гибкоцепной полимерной матрице, содержащей электронодонорные группы, а также наличие магнитного упорядочения при температуре ниже 70 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. С. 384.
- Thuchide E., Nishide H. // Adv. Polym. Sci. 1977. V. 24. P. 2.
- Serrano J.-L., Oriol L. // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 4. P. 348.
- Shirai H., Vagi S., Suzuli A. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 7. S. 1889.
- Давлетбаев Р.С., Давлетбаева И.М., Галяметдинов Ю.Г. // IX Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем Яльчик-2002". Йошкар-Ола; Уфа; Казань; Москва, 2002. Т. 1. С. 158.
- Давлетбаева И.М., Бурмакина Г.В., Кузаев А.И., Рахматуллина А.П., Чугунов Ю.В. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 8. С. 1720.
- Давлетбаева И.М., Парфенов В.В., Дорожкин В.П., Кирпичников П.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1215.

8. Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A., Rahmatullina A.P. // Macromolecular Symposia. 1996. V. 106. P. 87.
9. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Тютько К.А., Бурмакина Г.В., Кузаев А.И. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 6. С. 1021.
10. Домрачева Н.Е., Галиметдинов Ю.Г., Манапов Р.А., Просвирин А.В., Овчинников И.В., Хазе В., Кризар К. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 8. С. 2154.
11. Давлетбаева И.М., Хайрутдинов А.Р., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 73. № 5. С. 805.
12. Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Савватеев Н.Н., Вагнер Ф., Гроссе Г. // VI Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Сб. статей. Казань, 1999. С. 186.
13. Манапов Р.А., Вагизов Ф.Г., Пятаев А.В. // Int. Conf. "Mossbauer Spectroscopy and its Application". St.-Petersburg, 2002. P. 83.

Mössbauer Study of Structurally Ordered Iron Coordination Compounds and Polyurethanes Crosslinked by Them

I. M. Davletbaeva^a, A. V. Pyataev^b, K. E. Kalachev^a,
E. K. Sadykov^b, and R. A. Manapov^c

^a Kazan State Technological University,
ul. K. Markska 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

^b Kazan State University,
Kremlevskaya ul. 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia

^c Kazan Physicotechnical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Sibirskii trakt 10/7, Kazan, 420029 Tatarstan, Russia

Abstract—The structure of a metal-complex system based on ferric chloride and monoethanolamine and the products of interaction of this system with ε-caprolactam and a urethane prepolymer was studied by Mössbauer spectroscopy. It was found that iron ions in the coordination compounds of interest are linked with one another in a chain structure via chloride bridges. The columnar structure of metal complexes, the presence of magnetic ordering in these complexes below 70 K, and the feasibility of formation of metal complexes ordered in the same manner in a flexible-chain polymer matrix containing electron-donating groups were revealed.