

УДК 541.64:546.65

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НАПОЛНЕНИЕ *in situ* СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНПОЛИГЕРМАНА ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОИДОВ¹

© 2002 г. М. Н. Бочкарев*, И. И. Брежнева*, М. А. Каткова*, Ю. Д. Семчиков**,
Г. А. Максимов**, Ю. Ю. Гущина**, А. Г. Витухновский***, Л. С. Лепнев***

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

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

*** Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
и Центр физических исследований им. П.Н. Лебедева
119991 Москва, Ленинский пр., 53

Поступила в редакцию 08.12.2000 г.
Принята в печать 29.08.2001 г.

Синтезированы внутримолекулярно наполненные фторидами лантаноидов сверхразветвленные перфторированные полифениленполигерманы. Поликонденсация $(C_6F_5)_3GeH$, активированная соединениями La, Eu, Gd, Yb, приводит к капсулированию образующихся фторидов металлов в полостях дендримерных макромолекул. Реакциями с нафталиновыми комплексами металлов $C_{10}H_8Ln(THF)_3$ ($Ln = Eu, Yb$) синтезированы полимеры с содержанием фторида металла до 12%. Реакции $(C_6F_5)_3GeH$ с изопропоксидами $(i-C_3H_7O)_3Ln$, ацетилацетонатами $Ln(ACAC)_3$ ($Ln = La, Gd$) и фенилацетиленом европия $(PhC\equiv C)_2Eu$ дают полимер, содержащий менее 2% LnF_3 . Продукты реакций изучены методами ГПХ, спектроскопии ИК, ЯМР ^{19}F , сканирующей зондовой микроскопии и фотолюминесценции.

В последние годы сверхразветвленные полимеры привлекают значительное внимание благодаря их существенно большей по сравнению с классическими дендримерами доступности и перспективами практического использования [1, 2]. Одно из направлений такого использования связано с приготовлением систем типа “гость–хозяин”, в которых роль “гостя” играют химически не связанные с матрицей атомы металлов или молекулы органических соединений, а функцию “хозяина”-матрицы выполняет сверхразветвленный полимер. Такие системы могут рассматриваться как полимеры с внутримолекулярным наполнением. Они имеют существенное преимущество по сравнению с традиционно наполненными поли-

мерами, в том числе и с металлонаполненными, поскольку их растворение не должно приводить к разделению компонентов вследствие удерживания атомов или молекул (“гостей”) в сохраняющихся полостях дендритных макромолекул. В частности, подобные системы, содержащие парамагнитные или радиоактивные атомы, могут быть использованы в медицине при диагностике опухолевых заболеваний, повреждений внутренних органов и кровеносной системы. Дендритная матрица в этом случае играет двойную роль – изолирует ионы металлов от биологической среды и обеспечивает растворимость солей или комплексов металлов. В системах, содержащих лекарственные препараты, дендритная матрица пролонгирует их действие. Для классических дендримеров, содержащих на поверхности или внутри макромолекул ионы металлов, перечисленные способы применения уже реализованы [3–5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-32875, 00-15-967076, 00-02-16607, 99-02-17326) и NATO Sfp97-1940.

Другим возможным направлением использования систем “гость–хозяин” на основе сверхразветвленных полимеров является приготовление люминесцентных материалов. В этом случае дендритная матрица имеет несколько функций: разделяет центры-эммиторы (люминесцирующие атомы или молекулы), что подавляет эффект самогашения, сообщает растворимость люминесцирующим веществам в органических средах, что необходимо для приготовления пленок, и выступает в качестве связующего материала. Не исключено, что в подобных системах дендритная матрица может играть роль светоулавливающей антенны, передавая энергию возбуждения на центры-эммиторы и усиливая тем самым интенсивность люминесценции. Такой эффект обнаружен недавно на фенилэтильных и арилэфирных дендримерах первого и второго поколений, содержащих в качестве ядра молекулы нафталина, антрацена или ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} [6, 7].

Системы “гость–хозяин”, содержащие “молекулы-гости”, не связанные валентно с дендритной матрицей, изучены очень мало. Имеется лишь несколько сообщений, посвященных синтезу подобных веществ [8–10]. В одном из них [8] представлен полиаминоамидный дендример, содержащий в полостях макромолекул молекулы тетрацианхинодиметана, Бенгальской розы или других красителей. Синтез систем осуществляли, смешивая растворы обоих компонентов или синтезируя дендример в присутствии “соединения-гостя”. В двух других работах описаны системы, состоящие из полиаминоамидного [9] или полипропиленового [10] дендримеров и солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , ZnCl_2 или NiCl_2 . При их синтезе использовался тот же метод, т.е. добавление солей к водным или метанольным растворам дендримеров. В последнем примере “молекулы-гости” удерживаются в полостях макромолекул не только благодаря стерическим факторам, но и координационным связям между ионами металла и атомами азота функциональных групп дендримера.

В настоящей статье мы сообщаем о синтезе первых сверхразветвленных полимеров, содержащих в полостях макромолекул молекулы трифторидов редкоземельных металлов. Подобные системы могут быть использованы в качестве рабочего слоя при конструировании фотоэлектрических преобразователей, поэтому были определены их люминесцентные свойства и топология пленок, полученных из таких соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку большинство из использованных лантаноидных сореагентов неустойчивы на воздухе, их синтез проводили в вакууме с использованием стандартной техники Шленка. ТГФ сушили над бензофенонкетилем натрия и перегоняли в реакционную ампулу непосредственно перед использованием.

Исходные соединения готовили по известным методикам: герман $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ (1) [11], $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ln}(\text{THF})_3$ [12], $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Ln}$ [13], $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Eu}$ [14], $\text{La}(\text{bipy})_4$ ($\text{bipy} = 2,2'$ -бипиридил) [15], $\text{Ln}(\text{AcAc})_3$ [16]. Трет-бутоксид европия, $(i\text{-BuO})_2\text{Eu}$, получали *in situ* по реакции $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ln}(\text{THF})_3$ с трет-бутанолом.

Синтез полимеров осуществляли, добавляя раствор германа 1 в ТГФ к раствору или суспензии лантаноидного соединения в ТГФ при комнатной температуре при мольном соотношении реагентов 3 : 1. Образовавшийся бесцветный или светло-коричневый раствор центрифугировали, отделяли декантацией от выпавшего незначительного осадка и растворитель удаляли конденсацией в вакууме. Полученный полимерный продукт, выделяющийся в виде вспененной массы, использовали для дальнейших исследований и анализа.

Спектры фотолюминесценции записывали, используя растворы веществ в ТГФ концентрации 0,1, 0,01 и 1×10^{-3} мас. %, при возбуждении светом ртутной лампы ДРШ-500, прошедшим через решеточный монохроматор МДР-2 с применением счета квантов, а также светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000, пропущенным через решеточный монохроматор МДР-3. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Specord M-40”. Для измерений квантового выхода применяли простой метод сравнения, при котором излучение исследуемого вещества сравнивается с эталоном, выход которого известен [17, 18].

ИК-спектры записывали на приборе “Perkin-Elmer”, образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на приборе “Tesla BF-567A”.

Содержание редкоземельного металла в продуктах определяли комплексонометрически в

растворе ТГФ–вода без предварительной минерализации вещества.

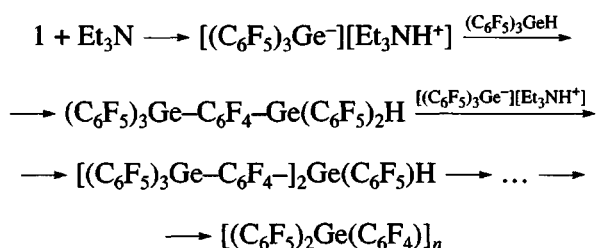
Топографию поверхности пленок полимеров и их смесей изучали методом сканирующей зондовой микроскопии с помощью атомно-силового микроскопа AFM-2100.

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

Магнитные измерения проводили по методике [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

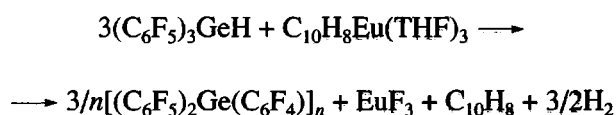
Ранее мы нашли, что перфторированный герман 1 легко вступает в реакцию специфической поликонденсации в присутствии триэтиламина, давая сверхразветвленный полифениленполигерман (ПФГ) [20]



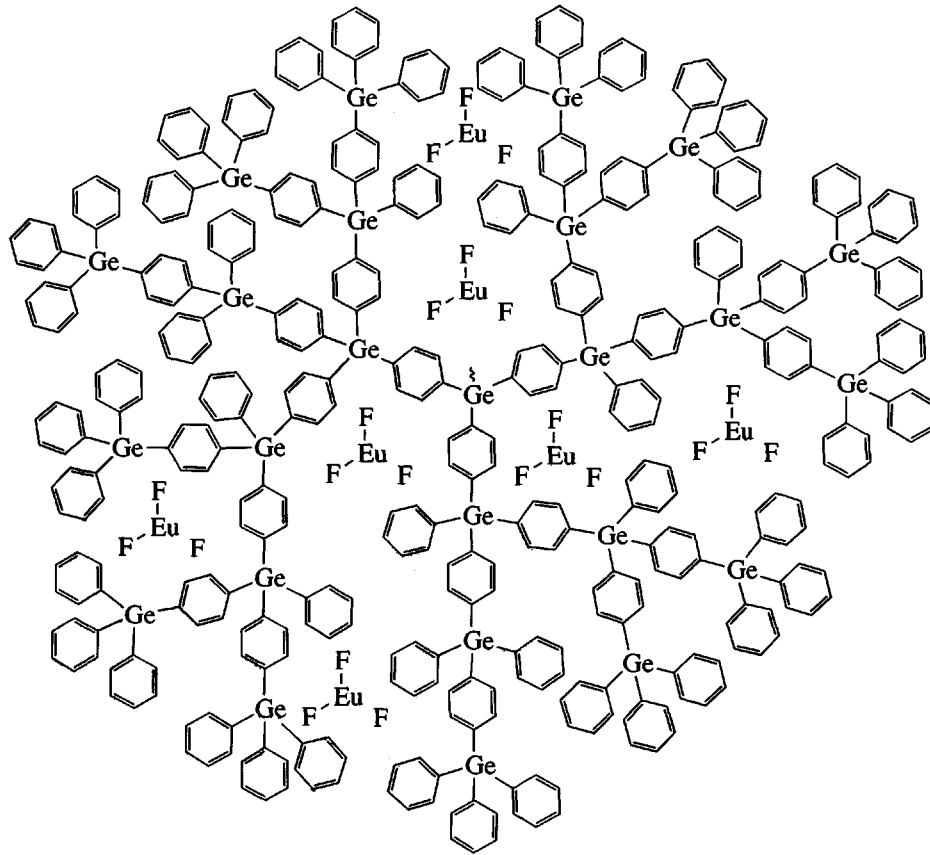
Установлено также [20], что подобные полимерные продукты образуются во всех реакциях, приводящих к генерации активной нуклеофильной частицы $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}^-$, в том числе в реакциях с редкоземельными металлами [21]. Компьютерное моделирование показывает, что молекулы ПФГ содержат полости диаметром до 10 \AA , достаточные для включения галогенидов лантаноидов. Однако попытки использовать эту особенность строения молекул ПФГ для приготовления систем “гость–хозяин” известными методами (смешивание растворов ПФГ и соли металла в ацетоне или проведение синтеза ПФГ в присутствии соли) оказались безуспешными. Причиной этого является, по-видимому, высокая плотность поверхностных слоев молекул ПФГ и отсутствие специфического взаимодействия между группами $\text{C}_6\text{F}_4\text{Ge}$ и молекулами солей. Синтез таких систем удалось осуществить путем проведения поликонденсации германа 1

под воздействием органических производных лантаноидов.

Установлено, что при добавлении германа 1 к черной суспензии нафталинового комплекса $\text{Eu}^{2+} \text{C}_{10}\text{H}_8\text{Eu}(\text{THF})_3$ в ТГФ смесь обесцвечивается и осадок лантаноидного соединения полностью растворяется в течение нескольких минут. Образующийся светло-желтый раствор сохраняется без изменений в течение 40–60 мин. При удалении растворителя в вакууме образовавшийся полимер (А) остается в виде вспененной массы. ИК-спектр вещества идентичен спектру ПФГ, т.е. содержит набор полос соответствующей интенсивности, характерных для групп $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ge}$ ($1630, 1510, 1450, 1370, 1270, 1165, 1135, 1070, 1010, 940, 900, 850, 815, 750, 715, 615, 585, 490 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}_6\text{F}_4\text{Ge}$ ($1230, 940, 430 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, обнаруживаются слабо интенсивные полосы нафталина при 780 и 480 см^{-1} . Особое значение имеет наличие в спектре полос поглощения, относимых к группе C_6F_4 , поскольку именно она свидетельствует о протекании поликонденсации перфторированного трифенилгермана, приводящей к появлению фрагментов $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-\text{C}_6\text{F}_4-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Благодаря присутствию ионов европия продукт парамагнитен, при этом величина магнитного момента, $4.8 \mu_B$, близка к значениям, наблюдаемым для производных Eu^{3+} , $\mu_{\text{eff}} = 4.0 \mu_B$, и заметно отличается от магнитного момента соединений Eu^{2+} , $\mu_{\text{eff}} = 7.9-8 \mu_B$ [22]. Поскольку европий имеет относительно высокий электродный потенциал перехода $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} - 0.34 \text{ В}$, его окисление в принятых условиях является неожиданным и свидетельствует о существенной окислительной способности германа 1. С учетом сказанного в реакции использовалось мольное соотношение $1 : \text{C}_{10}\text{H}_8\text{Eu}(\text{THF})_3 \rightleftharpoons 3 : 1$



Предполагается, что постадийное образование EuF_3 обеспечит обволакивание и капсулирование этих частиц растущими разветвляющимися фениленгерманиевыми ветвями. Ниже представлена схема молекулы ПФГ– EuF_3 .



Содержание соли в полимере 11 мас. % соответствует стехиометрии реакции и, следовательно, является максимально возможным при данном методе синтеза (одна молекула LnF_3 на три блока $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_4)$).

При выдерживании раствора после реакции в течение нескольких часов из него выпадает более 90% образовавшегося EuF_3 в виде нерастворимого плотного осадка. Оставшаяся система ПФГ– EuF_3 , содержащая 0.3–0.4 мас. % фторида металла, более стабильна. Она легко без выделения соли растворяется в ТГФ и частично в бензоле. При этом фракция, растворимая в ТГФ, содержит 0.4–0.5% EuF_3 , тогда как часть, растворимая в бензоле, менее 0.15% соли. Полное отделение EuF_3 происходит только при высаживании вещества метанолом из раствора в ТГФ и повторно гексаном. Следует заметить, что фториды редкоземельных металлов относятся к числу солей, практически не растворимых не только в органических растворителях, но и в спиртах или в воде. Поэтому наличие растворимости фторида европия в составе системы ПФГ– EuF_3 подтверждает капсулирование EuF_3 в полостях молекул полимера: изолирование

молекул фторида металла фениленгерманиевыми фрагментами препятствует образованию кристаллической решетки соли. По-видимому, пространственная блокировка молекул соли, находящихся в приповерхностных слоях дендритных сфер, недостаточна, поэтому значительная часть EuF_3 постепенно выходит из матрицы и выделяется из раствора.

При добавлении метанола к свежеприготовленному реакционному раствору тоже отмечается глубокое разделение системы – выпадает плотный осадок EuF_3 и рыхлый осадок ПФГ, содержащий следовые количества соли европия. Подобно “стандартному” ПФГ, т.е. полученному в реакции с триэтиламинем, этот полимер легко растворяется в бензоле и ТГФ. Напротив, растворение полимера А протекает медленно, и растворению предшествует стадия набухания, однако после переосаждения полимер А также становится легко растворимым. Спектр ЯМР ^{19}F этого полимера (четыре сигнала в соотношении 2 : 2 : 1 : 2 – 126.4, 127.9 (*o*-F), 147.4 (*n*-F) и 159.7 (*m*-F) м. д.) идентичен спектру ПФГ. Можно предположить, что различие в растворимости стандартного ПФГ и по-

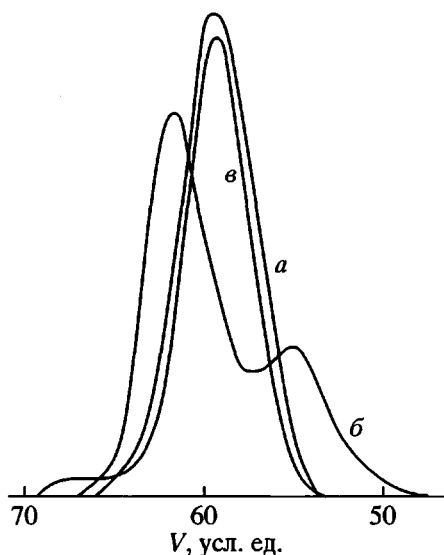


Рис. 1. Гель-хроматограммы стандартного ПФГ (а), ПФГ, полученного в реакции с $C_{10}H_8Eu(THF)_3$ (б) и ПФГ, полученного в реакции с $La(AcAc)_3$ (в).

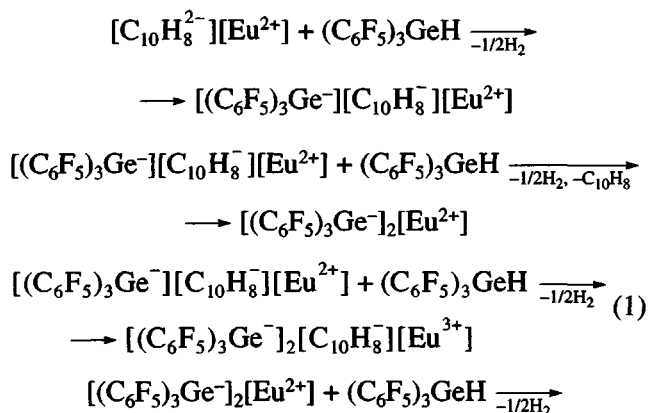
лимера А связано с различием в степени разветвленности макромолекул. В полимере А возникает возможность межмолекулярного переплетения ветвей, что придает ему свойства гибкоцепного полимера. Растворение и последующее высаживание гексаном или метанолом приводит к расщеплению молекул, и полимер становится растворимым. Различие в строении молекулярного каркаса стандартного ПФГ и полимера А связано, по-видимому, с тем, что нафталиневропий генерирует не одну, как триэтиламин, а три частицы $(C_6F_5)_3Ge^-$, т.е. реакция имеет три стадии, протекающие через образование интермедиатов $\{[(C_6F_5)_3Ge^-][C_{10}H_8^-]Eu^{2+}\}$, $\{[(C_6F_5)_3Ge^-]_2Eu^{2+}\}$ и $\{[(C_6F_5)_3Ge^-]_3Eu^{3+}\}$. Значительный объем интермедиатов и разница в скоростях их образования способствует тому, что не все потенциальные центры атаки (*n*-С атомы в группах $(C_6F_5)_3Ge$) оказываются вовлеченными в реакцию и, как следствие, понижается разветвленность цепей. Такое предположение подтверждается данными молекулярно-массового распределения ПФГ, выделенного переосаждением из системы ПФГ–EuF₃ (рис. 1). Из рисунка видно, что кривая ММР полимера, синтезированного с участием нафталиневропия, в отличие от стандартного ПФГ, имеет бимодальный характер при большей полидисперсности. Методом седиментации для образца а найдено $M_w = (3.4-4) \times 10^4$, откуда для образца б с

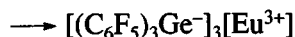
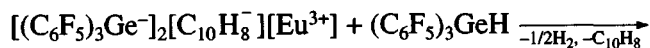
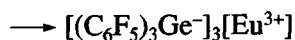
учетом данных обработки хроматограммы получено $M_w = (6-7) \times 10^4$.

Не исключено, что присутствие “низкомолекулярного” и “высокомолекулярного” пиков на хроматограмме б обусловлено наличием в $C_{10}H_8Eu(THF)_3$ двух функций, различающихся по восстановительному потенциалу и стерическим параметрам – сильного двухэлектронного восстановителя $C_{10}H_8^{2-}$ и образующегося на последней стадии более слабого одноэлектронного восстановителя Eu^{2+} . С этим согласуется тот факт, что хроматограмма ПФГ, полученного в присутствии $La(AcAc)_3$, все три функции которого одинаковы, содержит только один пик (кривая в), так же как и хроматограмма стандартного ПФГ (кривая а).

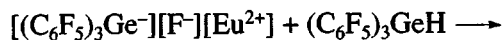
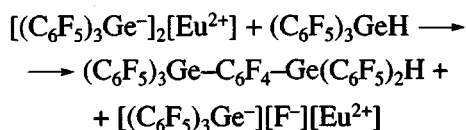
Нафталиниттербий $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ реагирует с соединением 1 в среде ТГФ подобно европиевому аналогу, давая бесцветный раствор ПФГ–YbF₃. Однако в этом случае выдерживание реакционного раствора в течение нескольких часов сопровождается не выпадением осадка YbF₃, а образованием геля (7% ПФГ), высушивание которого в вакууме дает продукт, подобный по внешнему виду, растворимости и ИК-спектру полимера А. Выделяющийся после переосаждения метанолом и гексаном свободный от соли и нафталина сверхразветвленный полимер, по данным спектроскопии ИК, ЯМР ¹⁹F, а также ГПХ, не отличается от полимера, полученного при разделении системы ПФГ–EuF₃.

Таким образом, можно заключить, что схема поликонденсации $(C_6F_5)_3GeH$ в присутствии соединений лантаноидов имеет заметные отличия от приведенной выше схемы с участием Et₃N. Бимодальное ММР указывает на то, что в этой реакции участвуют два типа активных частиц. Однако в многостадийном процессе последовательного окисления $C_8H_{10}Eu$ в результате переноса электрона на $(C_6F_5)_3GeH$ образуется большее число активных частиц (координационный ТГФ опущен для простоты описания):

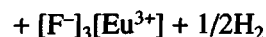
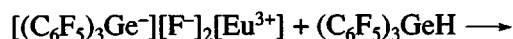
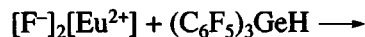




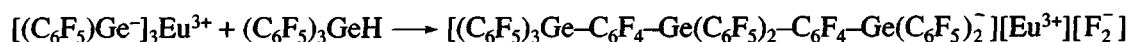
Мы полагаем, что активные частицы, представленные на схеме, следует разделить на два принципиально отличных типа – содержащих одну или несколько активированных молекул $(C_6F_5)_3Ge^-$ в координационной сфере европия. К первому типу относится активная частица, образующаяся в реакции (1). Поликонденсация с участием этой частицы дает сверхразветвленный ПФГ, аналогичный “стандартному”:



Принципиальное отличие частиц второго типа состоит в возможности поликонденсации “лигандов” $(C_6F_5)_3Ge^-$ в координационной сфере Eu^{2+} и особенно Eu^{3+} , что приводит к образованию “заготовок” фрагментов линейных цепей ПФГ, например, по реакциям



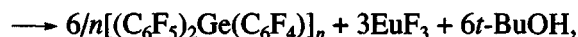
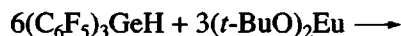
или



Эти “заготовки” могут реагировать с образовавшимся ранее ПФГ или с соединением 1 с образованием менее разветвленных фрагментов макромолекул. Мы полагаем, что первая мода хроматограммы (соответствующая полимеру с меньшей ММ) связана с образованием активных частиц первого типа. Вторая мода, по-видимому, обусловлена образованием частиц второго типа. Об образовании менее разветвленных образцов ПФГ в некоторых случаях свидетельствуют явления набухания и гелеобразования при их растворении.

Наличие двух механизмов поликонденсации объясняет помимо бимодальности ММР полифениленполигермана существование двух форм связанных фторидов европия: отделяющейся самопроизвольно от полимера в процессе хранения раствора и неотделяющейся вплоть до переосаждения полимера. Очевидно, что часть EuF_3 , содержащаяся во внутренней, более разветвленной области дендритоподобной макромолекулы, удерживается лучше и может быть отделена только переосаждением метанолом или гексаном. Вторая часть, находящаяся во внешних, менее разветвленных слоях макромолекул, удерживается слабее и может отделяться при хранении растворов. Их относительное содержание зависит от преобладания той или иной стадии поликонденсации. По-видимому, это обстоятельство обуславливает разницу во времени жизни наполненных ПФГ, полученных в присутствии нафталиновых комплексов европия и иттербия.

Внутримолекулярное наполнение ПФГ характерно для поликонденсации германа 1 под действием и других (не нафталиновых) производных редкоземельных металлов. Установлено, что система ПФГ- EuF_3 , полученная с ди-*трет*-бутоксидом европия по реакции



более стабильна, чем синтезированная с участием $C_{10}H_8Eu(THF)_3$. Осадок EuF_3 в этом случае не выделяется из реакционного раствора в течение неопределенно долгого времени. Высушивание полимера и последующее повторное растворение в ТГФ также не приводит к выпадению соли. Однако переосаждение метанолом и гексаном из раствора в ТГФ сопровождается практически полным разделением системы на составляющие компоненты. Интересно, что в реакциях соединения 1 с алкоксидами трехвалентных лантаноидов $(i-C_3H_7O)_3Ln$, где $Ln = La, Eu, Gd$, большая часть образующегося фторида LnF_3 выделяется из раствора в виде плотного нерастворимого осадка. Полученная после отделения осадка и удаления растворителя система ПФГ- LnF_3 содержит не более 1.3 мас. % фторида металла (одна-две молекулы LnF_3 на одну молекулу ПФГ).

Поликонденсация соединения 1 в присутствии ацетилацетонатов $Ln(АсАс)_3$ ($Ln = La, Gd$) протекает только при нагревании до $70^\circ C$ в течение 1ч и подобно реакциям с изопророксидами $(i-C_3H_7O)_3Ln$

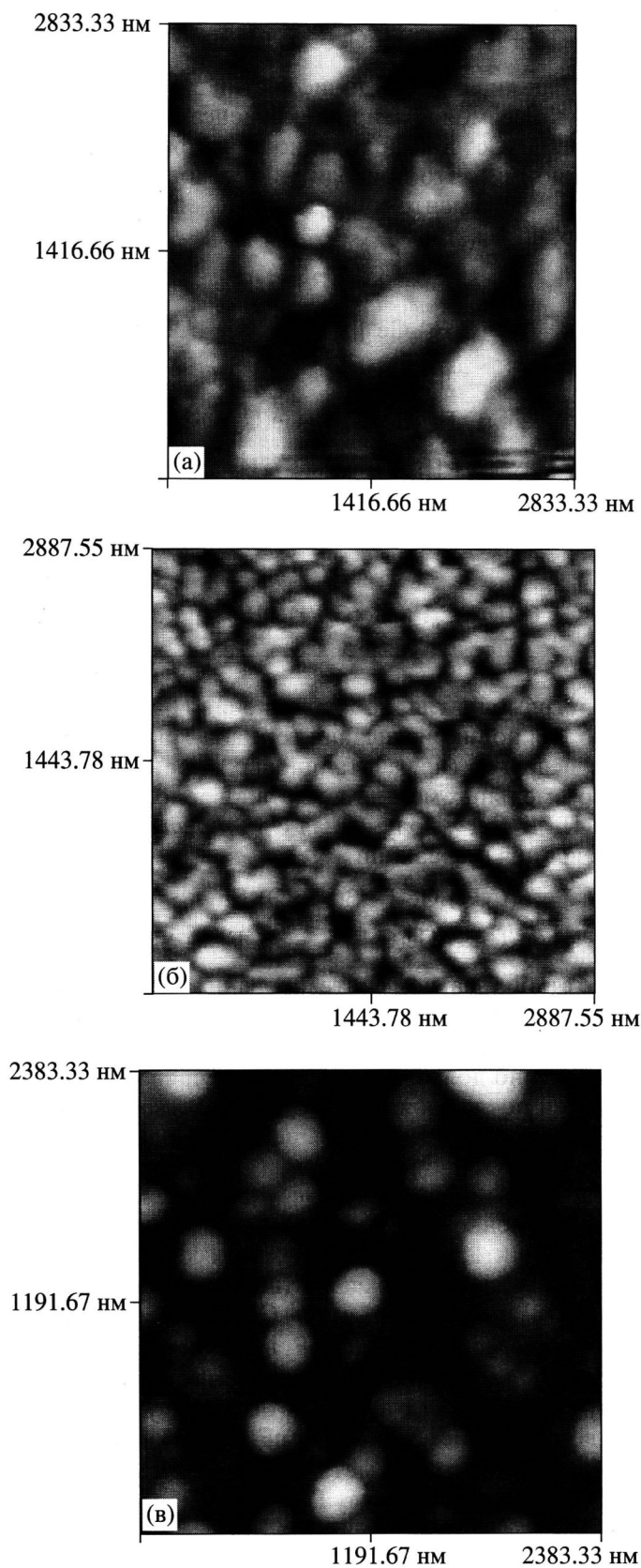


Рис. 2. Топография поверхности пленок: а – ПФГ, б – ПФГ–EuF₃, в – ПФГ–LaF₃.

сопровождается отделением значительной части LnF₃. Оставшаяся часть соли входит в состав системы ПФГ–LnF₃, которая легко растворяется в ТГФ, давая бесцветный раствор. Раствор ПФГ–LaF₃ при выдерживании в течение нескольких дней при комнатной температуре в вакууме превращается в непрочный гель. Интересно отметить, что выдержка того же раствора на воздухе, как и систем, полученных с участием нафталиновых комплексов, приводит лишь к отделению LnF₃. Гелеобразование в этих условиях не происходит.

Взаимодействие соединения 1 с фенилацетиленовым комплексом Eu²⁺ Eu(C≡CPh)₂ дает систему ПФГ–EuF₃ с содержанием соли 2 мас. %, тогда как с бипиридилным комплексом La³⁺ La(bipy)₄ образуется полимер, практически свободный от соли. Обе реакции легко протекают при комнатной температуре. Напротив, циклопентадиенильный комплекс Er³⁺, Cr₃Er, как и диоидиды EuI₂(THF)₃ и YbI₂(THF)₃, оказался инертным по отношению к соединению 1 даже при 70°C.

Ранее, используя метод сканирующей зондовой микроскопии, мы нашли, что при испарении тетрагидрофуранового раствора смеси ПФГ и ПС на стеклянной подложке образуется пленка, содержащая образования сферической формы размерами 600–900 нм [23], что значительно превышает средние размеры молекул ПФГ (5.5–6 нм). В настоящем исследовании установлено, что аналогичные образования, но меньшего диаметра (200–300 нм), содержит пленка, образующаяся при испарении раствора чистого ПФГ (рис. 2а). Размеры частиц, возникающих при испарении раствора системы ПФГ–EuF₃, полученной по реакции соединения 1 с (*t*-BuO)₂Eu, еще меньше (рис. 2б). Такую же микроструктуру имеет пленка системы ПФГ–LaF₃, синтезированной из соединения 1 и (*i*-C₃H₇O)₃La (рис. 2в). Отметим, что изменение концентрации полимера в ТГФ в пределах 0.1–5%, как и замена растворителя на бензол, практически не отражается на размерах надмолекулярных образований. Причины их возникновения остаются неясными.

Сопоставление фотолуминесцентных свойств ПФГ и систем ПФГ–LnF₃ (Ln = Eu, Gd) показало, что фиксация молекул LnF₃ в матрице ПФГ практически не отражается на интенсивности или длине волны испускания. Квантовый выход во всех случаях не превышал 1%.

Таким образом, в данной работе впервые реализовано внутримолекулярное наполнение сверх-

разветвленного полимера ПФГ непосредственно в ходе его синтеза. Известные немногочисленные примеры внутримолекулярного наполнения сверхразветвленных полимеров основаны на смешанном методе. Высокая растворимость фторидов лантаноидов, капсулированных в дендримерной матрице, делает полученные системы перспективными для применения в металлокомплексном катализе или медицине.

Авторы выражают благодарность Г.М. Павлову за определение молекулярной массы, С.Я. Хоршеву за запись и интерпретацию ИК-спектров, Ю.А. Курскому за регистрацию и анализ ЯМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berresheim A.J., Muller M., Muller K. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1747.
2. Бочкарев М.Н., Каткова М.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1106.
3. Roberts J.C., Adams Y.E., Tomalia D.A., Mercer-Smith J.A., Lavallee D.K. // Bioconjugate Chem. 1990. V. 1. № 5. P. 306.
4. Wu C., Brechbiel M.W., Kozak R.W., Gansow O.A. // Bioorganic Medicinal Chem. Lett. 1994. V. 4. № 3. P. 449.
5. Wiener E.C., Brechbiel M.W., Brothers H., Magin R.L., Gansow O.A., Tomalia D.A., Lauterbur P.C. // Magn. Reson. Med. 1994. V. 31. № 1. P. 1.
6. Wang P.-W., Liu Y.-J., Devadoss C., Bharathi P., Moore J.S. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 237.
7. Kawa M., Frechet J.M.J. // Thin Solid Films. 1998. V. 331. № 1/2. P. 259.
8. Zeng F., Zimmerman S.C. // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 1681.
9. Ottaviano M.F., Bossmann S., Turro N.J., Tomalia D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 2. P. 661.
10. Bosman A.B., Schenning A.P.H.J., Janssen R.A.J., Meijer E.W. // Chem. Ber. 1997. V. 130. № 6. P. 725.
11. Bochkarev M.N., Maiorova L.P., Korneva S.P., Bochkarev L.N., Vyazankin N.S. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 73. P. 229.
12. Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Fedorova E.A., Emelyanova N.S., Basalgina T.A., Kalinina G.S., Razuvaev G.A. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 372. № 2. P. 217.
13. Mehrotra R.C., Batwara J.M. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 11. P. 2505.
14. Deacon G.B., Koplick A.J., Tuong T.D. // Aust. J. Chem. 1982. P. 941.
15. Федюшкин И.Л., Петровская Т.В., Гиргсдис Ф., Неводчиков В.И., Вайман Р., Шуман Г., Бочкарев М.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1897.
16. Eisentraut K.J., Sievers R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 22. P. 5254.
17. Parker C.A., Rees W.T. // Analyst (London). 1960. V. 85. P. 587.
18. Olmsted J. III. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 20. P. 2581.
19. Протченко А.В., Бочкарев М.Н. // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 1. С. 194.
20. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Рazuваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 196.
21. Бочкарев М.Н., Бочкарев Л.Н., Калинина Г.С., Рazuваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. Т. 11. С. 2589.
22. Evans W.J., Harzbor M.A. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 3. P. 299.
23. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкарев М.Н., Жерненко М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.

Intramolecular Impregnation of Hyperbranched Perfluorinated Poly(phenylenepolygermane) in situ by Lanthanide Fluorides

M. N. Bochkarev*, I. I. Brezhneva*, M. A. Katkova*, Yu. D. Semchikov**, G. A. Maksimov**, Yu. Yu. Gushchina**, A. G. Vitukhnovskii***, and L. S. Lepnev***

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

**Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

***Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences and Lebedev Center of Physical Studies, Leninskii pr. 53, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Hyperbranched perfluorinated poly(phenylenepolygermanes) intramolecularly impregnated by lanthanide fluorides were synthesized. The polycondensation of $(C_6F_5)_3GeH$ activated by La, Eu, Gd, and Yb compounds leads to the encapsulation of the formed metal fluorides in the cavities of dendritic macromolecules. Polymers containing up to 12% metal fluoride were prepared by the reactions of metal naphthalene complexes $C_{10}H_8Ln(THF)_3$ ($Ln = Eu, Yb$). The reactions of $(C_6F_5)_3GeH$ with isopropoxides ($iso-C_3H_7O$) $_3Ln$, acetylacetonates $Ln(AcAc)_3$ ($Ln = La, Gd$), and europium phenylacetylenide $(PhC\equiv C)_2Eu$ yield polymers containing no less than 2% LnF_3 . The reaction products were studied by gel permeation chromatography, IR and ^{19}F NMR spectroscopy, scanning probe microscopy, and photoluminescence.