

ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ
И ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ

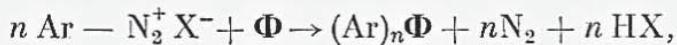
XXVI. ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНФЕРРОЦЕНЫ

A. A. Берлин, B. I. Лиогонький, B. P. Нарини

Разрабатывая реакцию получения ароматических полимеров на основе солей дифенилбисдиазония-4,4' и его замещенных [1—4], а также аналогичную реакцию, предусматривающую включение в основную цепь полимера, кроме бензольных ядер, и иных атомных группировок [5], мы использовали для получения полимеров и взаимодействие дифенилбисдиазония-4,4' с ферроценом.

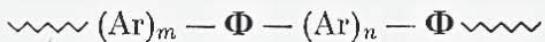
Некоторые полимерные вещества на основе ферроцена были описаны и ранее [6—9], а недавно появилась статья Котрелева, Калининой и Кузнецова [10] с описанием того же, в принципе, метода получения полимера из ферроцена и соли дифенилбисдиазония, который применялся нами ранее.

Известно, что [11, 12] при взаимодействии соли диазония с ферроценом идет прямое арилирование ферроцена по схеме

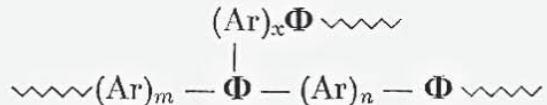


где Φ — ферроцен или остаток ферроцена, Ar — арил.

При употреблении солей бисдиазония можно было ожидать образования полимеров общей формулы



с возможными модификациями цепи и разветвлениями типа



Ниже изложены методы получения и свойства полученных нами веществ.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Взаимодействие ферроцена с хлоридом дифенилбисдиазония-4,4'. Молярное соотношение компонентов 1 : 1. К раствору 9,29 г (0,05 моля) ферроцена в 150 мл эфира добавляли раствор 31 г кристаллического ацетата натрия в 75 мл воды и нагревали до начала кипения эфира. Затем при энергичном перемешивании и в атмосфере аргона вводили профильтрованный холодный раствор хлорида дифенилбисдиазония-4,4', полученный из 12,85 г (0,05 моля) хлоргидрата бензидина в 75 мл воды и 16 мл концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19), 8,3 г нитрита натрия в 20 мл воды и 1,2 г мочевины, добавляемой для разложения избытка нитрита. Перемешивание при 35—36° продолжали в течение 5 час., после чего эфир отгоняли; образо-

вавшийся темно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и экстрагировали в аппарате Сокслета сначала спиртом, а затем бензолом. После окончания экстракции бензол испаряли. Растворимую и не растворимую в бензоле фракции сушили при 80°. Получено 7,8 г растворимой (вещество I) и 6,1 г не растворимой в бензоле (вещество II) фракций. Обе фракции представляли собой темно-коричневые порошки с незначительным различием в оттенках.

М о л я р н о е соотношение компонентов 1 : 2. Синтез проведен аналогично предыдущему с той разницей, что было взято 4,65 г (0,025 моля) ферроцена. Получено фракции, растворимой в бензоле (вещество III) 6,3 г, не растворимой в бензоле (вещество IV) — 5,1 г.

Взаимодействие ферроцена с хлоридом дифенилбисдиазония-4,4'-дикарбоновой 3,3'-кислоты. М о л я р н о е соотношение компонентов 1 : 1. В 100 мл ледяной воды при перемешивании и в атмосфере аргона вливали раствор 3,25 г (0,0175 моля) ферроцена в 20 мл 98%-ной серной кислоты. К полученному раствору в течение 30 мин. при 20° при перемешивании и в атмосфере аргона добавляли профильтрованный холодный раствор хлорида дифенилбисдиазоний-4,4'-дикарбоновой-3,3' кислоты, полученный из 6,05 г (0,0175 моля) хлоргидрата бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты в 100 мл воды и 8 мл концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19), 3,2 г нитрита натрия в 40 мл воды и 1,2 г мочевины. Перемешивание продолжали еще 5 час., затем растворяли образовавшийся темный осадок в KOH при pH 10—11, фильтровали и высаживали концентрированной соляной кислотой. Вышавший полимер отмывали до нейтральной реакции водой, горячим метанолом и сушили в вакуум-экскаторе, а затем в вакууме при 80°. Выход — 5,7 г почти черного порошка (вещество V).

М о л я р н о е соотношение компонентов 1 : 2. Синтез проведен аналогично предыдущему с той разницей, что для диазотирования было взято 12,1 г хлоргидрата бензидиндикарбоновой кислоты и соответствующее количество нитрита натрия. Выход — 8,0 г почти черного порошка (вещество VI).

Вещества I и III оказались растворимыми почти во всех органических растворителях, вещества II и IV частично растворялись в полярных растворителях типа диметилформамида. Полностью вещества II и IV растворяются лишь в концентрированной серной кислоте, образуя разбавленные растворы черного цвета. Вещества V и VI довольно хорошо растворяются в щелочах и почти полностью — в диметилформамиде. Все вещества прессуются, а из растворов в органических растворителях образуют жесткие пленки. Результаты элементарного анализа полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Элементарный анализ полученных веществ

| Вещество | Содержание, % | | | | | |
|----------|---------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | C | H | N | Cl | Fe | (по разности) O |
| I | 83,86; 84,18 | 5,18; 5,13 | 1,92; 2,02 | 0,93; 0,63 | 7,65; 7,96 | — |
| II | 84,51; 84,34 | 4,82; 4,81 | 3,25; 3,21 | 0,52; 0,67 | 5,97; 6,43 | — |
| III | 84,17; 84,29 | 5,14; 5,22 | 2,21; 2,32 | 1,72; 1,51 | 6,25; 6,17 | — |
| IV | 85,12; 84,91 | 4,85; 4,89 | 4,38; 4,30 | 0,98; 0,88 | 3,89; 4,23 | — |
| V | 65,80; 66,20 | 3,66; 3,82 | 2,38; 2,25 | 2,63; 2,93 | 5,20; 4,94 | 20,33; 19,86 |
| VI | 68,41; 68,23 | 4,03; 4,08 | 2,86; 2,71 | 2,06; 2,72 | 3,22; 3,47 | 19,42; 18,79 |

Обращает на себя внимание прежде всего наличие азота и хлора во всех веществах. Первый из них является, очевидно, азотом азогрупп, присутствующих в полимере в результате неполного разложения катионов диазония. Хлор должен быть концевой группой в остатке дифенила, присоединившегося к ферроцену лишь с одной стороны. В полном соответствии с этим содержание хлора в веществах II и IV, не растворимых в бензоле, заметно ниже, чем в I и III, растворимых в бензоле и, очевидно, обладающих меньшими молекулярными весами, чем II и IV. В образцах, фракционированных по их растворимости в бензоле (I-II и III — IV), меньшее содержание хлора всегда соответствует большему содержанию азота, как это имело место в полимерах, полученных нами при разложении солей бисдиазониев [4].

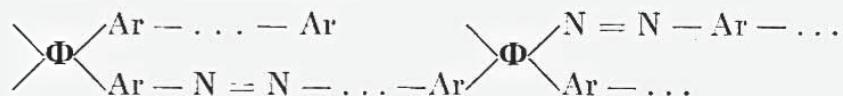
Низкое во всех случаях содержание железа указывает на то, что соотношение остатков ферроцена и дифенила в продуктах реакции существенно отличается от соотношений веществ, вводимых в реакцию. Из прове-

денных расчетов следует, что в продуктах I и III на 1 атом железа содержится 3—4 остатка дифенила, в продуктах II и IV—5—6 и, наконец, в продуктах V и VI—4—5 остатков дифенила.

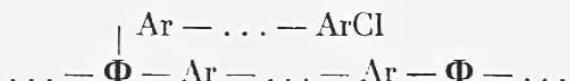
На основании результатов анализа принципиально возможными структурами полученных нами веществ являются: а) последовательное расположение остатков дифенила или дифенилдикарбоновой кислоты (Ar)



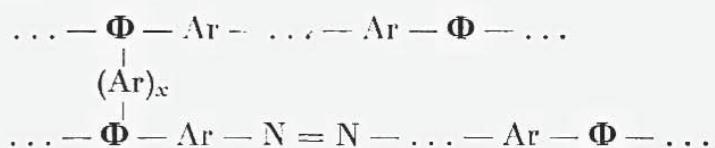
б) параллельное расположение этих остатков, когда молекула Φ взаимодействует с несколькими Ar



в) расположение Ar в боковых цепях



г) сшивка цепей через Ar



Существует, конечно, и вероятность одновременного осуществления всех этих четырех возможностей, при этом возможность (в) ограничена небольшим содержанием хлора в образцах, а возможность (г) — растворимостью образцов в соответствующих растворителях.

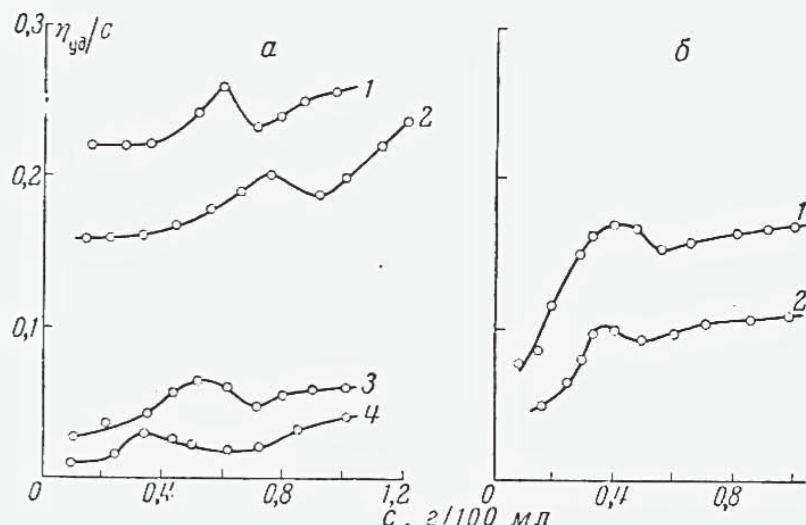


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации. Растворитель — 98%-ная серная кислота, температура $20 \pm 0,05^\circ$.

а — полимер из ферроцена и бисдиазотированного бензидина: 1 — вещество I, 2 — вещество IV, 3 — вещество I, 4 — вещество III; б — полимер из ферроцена и бисдиазотированной бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты: 1 — вещество V, 2 — вещество VI

Преобладающими могут быть вариант (б), поскольку образование полиарилпроизводных ферроцена при взаимодействии его с диазосоединениями доказано [12], и вариант (а), так как специально поставленные нами опыты показали, что в присутствии ферроцена идет распад солей диазониев с выделением азота. Для солей бисдиазониев распад такого типа идет с образованием линейных полиароматических блоков [1—4]. Среднечисло-

вой молекулярный вес вещества I, определенный эбулиоскопически, был около 1400, вещества III — 1000. Определения вязкости были выполнены для растворов полученных полимеров в серной кислоте.

Кривые, построенные в координатах c — ($\eta_{уд}/c$) (рис. 1, а и б), показывают аномалии, характерные для линейных полимеров с жесткими цепями [4, 13], т. е. говорят в пользу варианта (а) строения полимеров. Эффект фракционирования (по растворимости в бензоле) сказывается на вязкости очень резко. Так, приведенная вязкость ($c = 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$) не растворимой в бензоле фракции II приблизительно в 5 раз превышает вязкость растворимой фракции I (рис. 1, а, кривые 1 и 3). По-видимому, величины средних молекулярных весов не растворимых в бензоле фракций значительно превышают упомянутые выше величины 1000 и 1400. Вещества III, IV и VI, полученные при соотношении компонентов 1 : 2, дают соответственно несколько менее вязкие растворы, чем вещества I, II и V, полученные при соотношении 1 : 1. Дополнительные сведения о структуре полученных полимеров дает рассмотрение их ИК-спектров. Известно [14, 15], что ИК-спектр ферроцена отличается простотой вследствие высокой симметрии молекулы и дополнительно к валентным колебаниям в области 3000—3100 см^{-1} имеет только 4 достаточно интенсивные полосы поглощения: в области 811 см^{-1} и 1001 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями С—Н-связей, 1108 см^{-1} — антисимметричными колебаниями кольца и 1411 см^{-1} — антисимметричными колебаниями связи С—С. На основании большого экспериментального материала Несмеяновым с сотрудниками [15] было установлено, что введение заместителей в оба цикlopентадиенильных кольца ферроцена приводит к исчезновению полос поглощения в области 1001 см^{-1} и 1108 см^{-1} .

В ИК-спектрах веществ I, II и IV, полученных из ферроцена и бисдиазотированного бензидина (рис. 2, б и в), интенсивность полосы поглощения в области 1000 см^{-1} (вещество I — 1005 см^{-1} , вещества II и IV — 1010 см^{-1}) сильно уменьшена по сравнению с интенсивностью той же полосы для ферроцена (рис. 2, а). В ИК-спектрах веществ V и VI (рис. 2, г и д), полученных из ферроцена и бисдиазотированной бензидиндикарбоновой кислоты, эта полоса вообще отсутствует. Интенсивность поглощения в области 1100 см^{-1} у веществ I, II и IV также сильно уменьшена, а у веществ V и VI наряду с сильным уменьшением интенсивности происходит уширение и одновременное смещение этой полосы в более длинноволновую область (вещество V — 1075 см^{-1} , вещество VI — 1080 см^{-1}). Аналогичное поглощение наблюдалось нами ранее в ИК-спектрах карбоксилзамещенного полифенилена [17]. Таким образом, сильное уменьшение интенсивности или полное исчезновение поглощения в области 1000 см^{-1} и 1100 см^{-1} может указывать на вхождение биарильных остатков в оба цикlopentадиенильных кольца. Для веществ I, II и IV полоса 1406 см^{-1} , свойственная ферроцену, смещается в длинноволновую область, характерную для линейного полифенилена [16], а интенсивность ее сильно уменьшается. Мы предполагаем, что этот эффект является результатом вхождения цикlopentадиенильного кольца в общую цепь сопряжения, приводящего к уменьшению в нем двоесвязности углеродных атомов. В ИК-спектрах карбоксилсодержащих полиазофениленферроценов V и VI эта полоса поглощения вообще отсутствует. Кроме отмеченных выше особенностей, в ИК-спектрах полиазофениленферроценов I, II и IV появляется ряд интенсивных полос поглощения в области 650—800 см^{-1} , характерных для деформационных колебаний С—Н-связей в ароматических кольцах, и две интенсивные полосы поглощения в области 1500 см^{-1} и 1600 см^{-1} , свойственные колебаниям ароматических колец с отмеченными ранее особенностями, указывающими на наличие элементов хиноидной структуры [16]. Для ИК-спектров карбоксилсодержащих полиазофениленферроценов V и VI появляются широкие интенсивные полосы поглощения в области 1220—1225, 1600 и 1725 см^{-1} [16].

На основании данных элементарного анализа, исследований ИК-спектров, растворимости и вязкости описываемых полимеров мы считаем наиболее вероятной для них линейную структуру, отмеченную в варианте (б) с параллельным расположением полифенильных остатков и незначительным количеством разветвлений.

Таблица 2
Магнитная восприимчивость
полимеров * ($\chi \cdot 10^6$)

| Вещество | Напряженность поля, эрстед. | | |
|----------|-----------------------------|-------|-------|
| | 3500 | 4000 | 4600 |
| II | +0,47 | +0,39 | +0,29 |
| IV | +0,20 | +0,15 | +0,10 |
| V | +3,4 | -3,4 | +3,4 |
| VI | +0,9 | +0,9 | +0,9 |

* Без поправки на диамагнетизм.

Магнитной восприимчивости ($\chi \cdot 10^6$) этих полимеров (за исключением фракций, растворимых в бензole) приведены в табл. 2.

Определения электропроводности, проведенные для некоторых образцов полимеров при $20-150^\circ$, показали, что температурная зависимость их электропроводности удовлетворительно описывается уравнением для полупроводников $\sigma = \sigma_0 (\exp - E/kT)$. Полученные величины параметров проводимости даны в табл. 3.

Таблица 3
Параметры электропроводности некоторых
полифенилферроценов

| Вещество | Условия приготовления испытанного образца | E , эв | σ_0 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | σ при 300° , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
|----------|--|----------|--|--|
| I | Прессован при 20° | 0,86 | 10^{-1} | 10^{-15} |
| I | Прессован при 200° | 0,80 | 10^{-2} | 10 |
| I | Распылен и охлажден | 0,77 | 10^{-2} | 10^{-15} |
| II | Прессован при 200° | 0,70 | 10^{-1} | 10^{-13} |
| II | Прессован при 20° | 0,73 | 10^{-1} | 10^{-13} |
| II | Переосажден из серной кислоты, прессован при 20° | 0,45 | 10^{-2} | 10^{-10} |
| V | Прессован при 20° | 0,68 | 1 | 10^{-11} |
| VI | Прессован при 20° | 0,70 | 1 | 10^{-12} |
| VI | Переохлажден из серной кислоты, прессован при 20° | 0,61 | 0,1 | 10^{-11} |

Температура прессования (вплоть до 200°) мало влияла на величину проводимости. Для образцов, переосажденных из концентрированной H_2SO_4 наблюдалось уменьшение энергии активации проводимости. Фракция с большим молекулярным весом (не растворимая в бензole) проводила несколько лучше, чем низкомолекулярная. Присутствие в полимере карбоксильных групп также несколько повышает электропроводность.

Растворимые в бензole вещества I и II оказались плавкими, остальные вещества — неплавкими и обнаружили в инертной атмосфере значительную термостойкость. На рис. 3, а и б показаны кривые потерь веса этих полимеров при температурах от 300 до 700° . При каждой температуре потеря веса быстро достигала определенного предела и затем

(б) с параллельным расположением полифенильных остатков и незначительным количеством разветвлений.

Все полученные полимеры оказались парамагнитными. Они давали одиночные симметричные сигналы ЭПР с g -фактором 2,00, шириной 7—9 эрстед и интегральной интенсивностью $10^{15}-10^{16}$ спинов/г. Подобное поведение типично для полимеров с сопряженными связями и, в частности, для описанных нами ранее ароматических полимеров, полученных из бисдиазотированного бензидина [4, 7]. Данные о статической магнитной восприимчивости ($\chi \cdot 10^6$) этих полимеров (за исключением фракций, растворимых в бензole) приведены в табл. 2.

Определения электропроводности, проведенные для некоторых образцов полимеров при $20-150^\circ$, показали, что температурная зависимость их электропроводности удовлетворительно описывается уравнением для полупроводников $\sigma = \sigma_0 (\exp - E/kT)$. Полученные величины параметров проводимости даны в табл. 3.

Таблица 3

Параметры электропроводности некоторых
полифенилферроценов

| Вещество | Условия приготовления испытанного образца | E , эв | σ_0 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | σ при 300° , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
|----------|--|----------|--|--|
| I | Прессован при 20° | 0,86 | 10^{-1} | 10^{-15} |
| I | Прессован при 200° | 0,80 | 10^{-2} | 10 |
| I | Распылен и охлажден | 0,77 | 10^{-2} | 10^{-15} |
| II | Прессован при 200° | 0,70 | 10^{-1} | 10^{-13} |
| II | Прессован при 20° | 0,73 | 10^{-1} | 10^{-13} |
| II | Переосажден из серной кислоты, прессован при 20° | 0,45 | 10^{-2} | 10^{-10} |
| V | Прессован при 20° | 0,68 | 1 | 10^{-11} |
| VI | Прессован при 20° | 0,70 | 1 | 10^{-12} |
| VI | Переохлажден из серной кислоты, прессован при 20° | 0,61 | 0,1 | 10^{-11} |

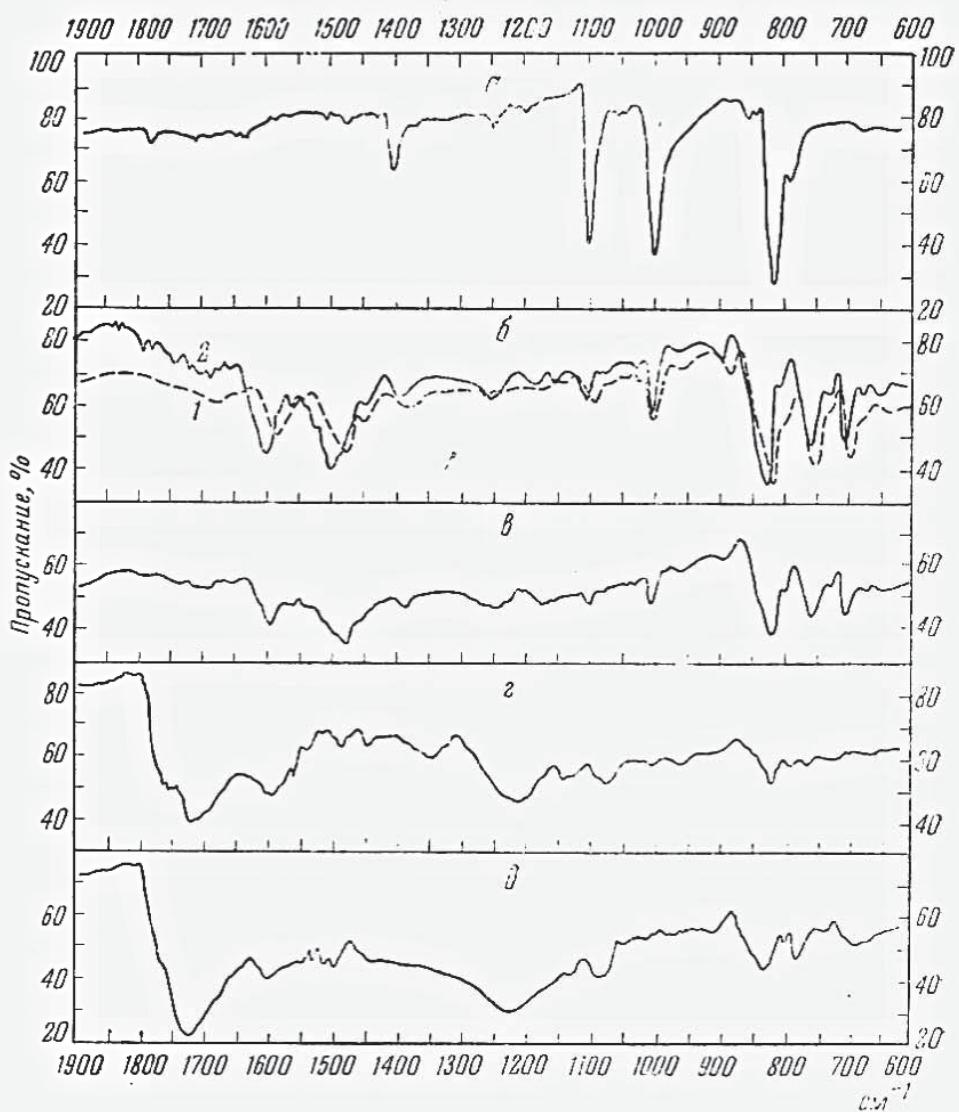


Рис. 2. ИК-спектры.

Спектрометр ИКС-14, призма из каменной соды. Образцы запрессованы в таблетки с КВг в вакуумной прессформе, $c = 2,4$ мг полимера/400 мг КВг. а: ферроцен, б: 1 — вещество I, 2 — вещество II, в: вещество IV, г: вещество VI.

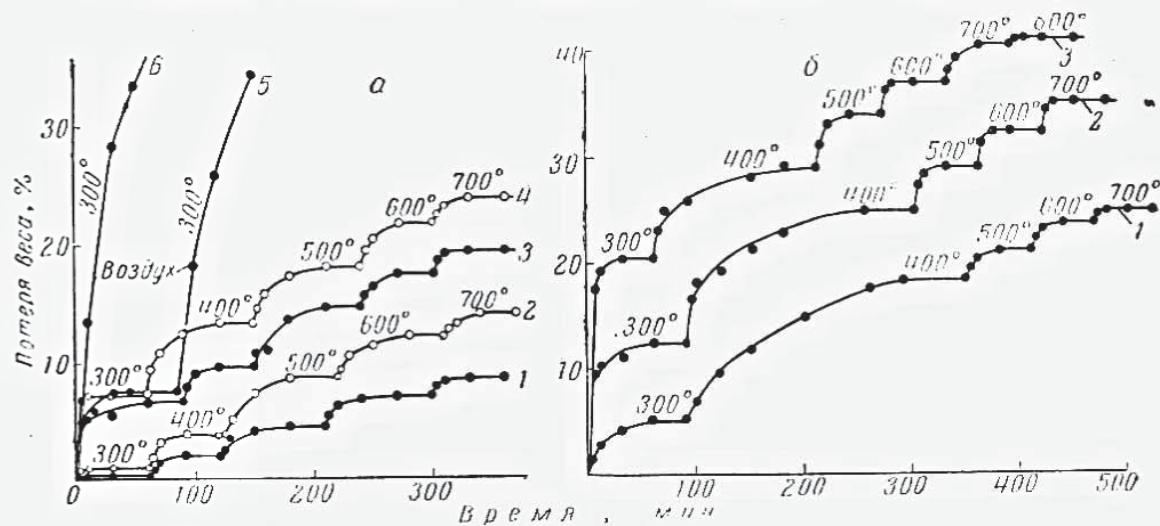


Рис. 3. Потери веса во времени при разных температурах.

а — полимер из ферроцена и бисдиазотированного бензидина: 1, 2 — вещества I и II после восьмичасовой выдержки при 150° и 10^{-3} мм (аргон); 3, 4 — вещества I и II, высушенные обычным образом (100°) (аргон); 5 — вещество II (аргон — воздух); 6 — вещество II (воздух). б — полимер из ферроцена и бисдиазотированной бензидиндикарбоновой-3,3'-кислоты (аргон): 1 — вещество V после восьмичасовой выдержки при 150° и 10^{-3} мм; 2 и 3 — вещества V и VI, высушенные обычным образом (100°).

практически прекращалась, поэтому кривые имеют ступенчатую форму. Примечательно, что при каждом последующем повышении температуры на 100° потери веса чаще всего оказывались меньшими, чем при предыдущем. Полимеры, полученные при соотношении компонентов 1 : 1 (вещества II и V), оказались более термостойкими, чем их аналоги, полученные при соотношении компонентов 1 : 2 (вещества IV и VI). Предварительное удаление низкомолекулярных фракций восьмичасовым выдерживанием образца при 150° и давлении 10^{-3} мм (см. рис. 3, а) резко повышает термостойкость. Минимальные потери веса, обнаруженные нами при этих условиях: при 400° — менее 2%, при 500° — 4,4%, при 600° — 6,9% и при 700° — 8,3%. Количество удаляемых при вакуумировании низкомолекулярных или легко распадающихся компонентов составляет лишь 2—4% от веса полимера, т. е. гораздо меньше получаемого эффекта снижения потерь веса при высоких температурах. Можно поэтому думать, что термический распад полимера катализируется этими компонентами или продуктами, образующимися из них при нагревании.

Полимеры, полученные из ферроцена и бисдиазотированной бензидин-дикарбоновой кислоты, теряли при 500° около 30% веса, очевидно вследствие декарбоксилирования. Эффект предварительного вакуумирования меньше сказывается на образцах этих полимеров, так как определяющим в данном случае является декарбоксилирование.

При доступе воздуха и повышенных температурах (300°) наблюдался быстро прогрессирующий распад всех полимеров, являющийся, по-видимому, следствием окисления ядер ферроцена. Как показывают результаты элементарного анализа образцов, прогретых в инертной атмосфере при 700° (табл. 4), значительной карбонизации при этой температуре не про-

Таблица 4
Элементарный состав образцов, прогретых при 700° в атмосфере аргона

| Вещество | Содержание, % | | | | | |
|----------|---------------|------|------|------|------|--------------------|
| | C | H | N | Cl | Fe | O (по разности) |
| IV | 86,00 | 3,62 | 3,60 | 0,62 | 5,35 | — |
| | 86,18 | 3,86 | 3,51 | 0,78 | 5,37 | — |
| VI | 81,96 | 1,71 | 1,96 | 3,33 | 6,14 | 4,90 |
| | 82,06 | 1,56 | 2,02 | 3,22 | 6,27 | 4,87 |

исходит. Состав вещества IV довольно близок к исходному. Изменение состава вещества VI можно отнести в основном за счет неполного его декарбоксилирования. Значительно сильнее изменяются при прогреве сигнал ЭПР, ширина и интенсивность которого для исследованных образцов увеличивается и достигает $10^{19} - 10^{21}$ спинов/г, а также статическая магнитная восприимчивость ($\chi \cdot 10^{-6}$ достигает 100).

Выводы

1. Взаимодействием ферроцена с солями дифенилбисдиазония-4,4' и дифенилбисдиазоний-4,4'-дикарбоновой-3,3' кислоты получены полимеры вероятного ленточного строения, содержащие 3—6 остатка дифенила на 1 атом Fe.

2. Полученные вещества частично растворяются в органических растворителях и способны к прессованию. Растворимая в бензоле часть обладает средним молекулярным весом около 1000—1400 и дает из растворов жесткие пленки. Значительно более высокомолекулярными являются не растворимые в бензоле фракции полимеров.

3. Не растворимые в органических растворителях фракции полученных полимеров неплавки и термостойки в инертной атмосфере, теряя

в весе при $400^\circ \sim 2,0\%$, при $500^\circ \sim 4\%$, при $600^\circ \sim 7\%$, при $700^\circ \sim 8\%$, при доступе кислорода — нетермостойки.

4. Все полученные полимеры дают сигналы ЭПР и обладают статическим парамагнетизмом. Электропроводность этих полимеров при комнатной температуре составляет $10^{-16} - 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Парини, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1499.
2. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 115.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 660, 1962.
6. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Докл. АН СССР, 109, 543, 1956.
7. L. E. Coleman, M. D. Rausch, J. Polymer Sci., 28, 207, 1958.
8. Пат. США 2821512; Chem. Abstr., 52, 6842h, 1958.
9. А. А. Берлин, Т. В. Кострома, Авт. свид. № 129018. Бюл. изобрет., 1960, 43.
10. В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова. Пластич. массы, № 3, 24, 1961.
11. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, Докл. АН СССР, 97, 569, 1954.
12. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Докл. АН СССР, 99, 539, 1954.
13. Г. Чессега, Доклады на Пражской конференции, 1957 г.
14. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1970, 1954.
15. А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицина, Б. В. Локшин, И. И. Крицкая, Докл. АН СССР, 117, 433, 1957.
16. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Машковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.
17. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, А. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1494, 1960.

POLYMERS WITH A CONJUGATED BOND SYSTEM AND HETEROATOMS IN THE CONJUGATION CHAIN. XXVI. POLYAZOPHENYLENFERROCENES

A. A. Berlin, B. I. Liogonki[†], V. P. Parini

Summary

The reaction of ferrocene with salts of diphenyl-bisdiazonium-4,4'-dicarboxylic-3,3'-acid and diphenylbisdiazonium-4,4'-dicarboxylic-3,3'-acid affords polymers apparently of ribbon structure, containing 3—6 diphenyl residues per 1 atom of Fe. The resultant compounds are partially soluble in organic solvents and completely soluble in concentrated sulfuric acid, whereas the carboxyl-containing polymers dissolve also in dimethylformamide. All are capable of compression molding (the carboxyl-containing polymers being inferior in this respect). The benzene-soluble fraction possesses a mean molecular weight of about 1000—1400 and yields films from solutions. Of much higher molecular weights are the benzene insoluble fractions. The polymer fractions insoluble in organic solvents are non-melting and of high thermal stability in an inert atmosphere, losing in weight about 2% at 400° , about 4% at 500° , about 7% at 600° and about 8% at 700° . They are not thermostable in air. All the polymers give EPR signals and possess static paramagnetism. The electroconductivity of these polymers at room temperature is $10^{-10} - 10^{-16} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.