

УДК 541.64+678.86

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕРРОЦЕНИЛНИТРИЛА
Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин

В последнее время все большее значение приобретают полимеры с системой сопряженных связей. Эти полимеры обладают интересными электрофизическими свойствами, а в ряде случаев являются полупроводниками. Как известно, проводимость полимеров увеличивается при включении в цепь сопряжения атомов азота, неподеленные электроны которого принимают участие в общей системе л-электронов сопряженных двойных связей. Способность ферроцена выдерживать температуру до 400° позволяет получить на основе различных его производных термостабильные полимеры. Как показали исследования, некоторые ферроценсодержащие полимеры обладают необычными магнитными свойствами [1—3].

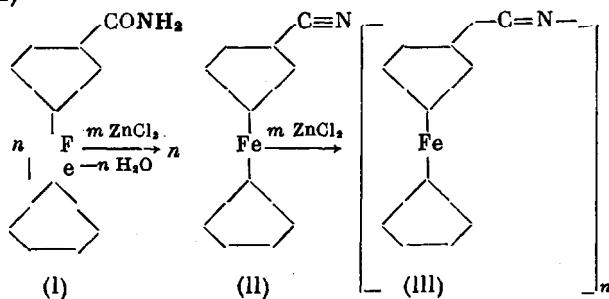
В связи со сказанным выше представлялось интересным синтезировать ферроценсодержащий полинитрил, не описанный в литературе, и исследовать некоторые его свойства. Азотсодержащих полимеров на основе ферроцена известно очень немного. Они представлены полиамидами, полученными методом межфазной поликонденсации дихлорангидрида ферроценди карбоновой-1,1' кислоты и некоторых диаминов [4], полиазинами, полученными из 1,1'-диacetилферроцена с гидразином [5], и полиазофениленферроценами, полученными взаимодействием дифенилбисдиазония-4,4' и дифениленбисдиазония-4,4'-дикарбоновой-3,3' кислоты с ферроценом [6].

Настоящее сообщение посвящено синтезу полиферроцилнитрила и исследованию его свойств. Синтез полиферроцилнитрила осуществляли поликонденсацией карбамилферроцена в присутствии хлористого цинка и фосфорного ангидрида в качестве катализаторов.

Исследования ряда авторов [7, 8] показали, что сдвиг химического равновесия при синтезе макромолекул достигается упорядочением молекул мономера в комплексах с солями координационно-ненасыщенных металлов ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ и др.).

Таким путем удалось осуществить глубокую полимеризацию значительного числа нитрилов по связи $C \equiv N$ с образованием полимеров с системой сопряженных связей.

При поликонденсации карбамилферроцена (I) в присутствии $ZnCl_2$ на первой стадии реакции имеет место образование ферроцилнитрила (II), затем комплексообразование и упорядочение его молекул и, в результате последующей полимеризации по связи $C \equiv N$, образование полиферроцилнитрила (III).



Изучение влияния температуры реакции на выход полиферроценилнитрила осуществляли при 5-часовой продолжительности реакции и молярном соотношении мономер : хлористый цинк 1 : 1. Как видно из данных таблицы, выход нерастворимого полиферроценилнитрила увеличивается с повышением температуры и составляет 67,7% при 170°, а выход растворимого полиферроценилнитрила при этом уменьшается. Для выяснения влияния продолжительности реакции на выход полиферроценилнитрила

время реакции изменялось от 1,5 до 5 час. при постоянной температуре реакции 140° и молярном соотношении мономер : хлористый цинк 1 : 1. Выход полиферроценилнитрила увеличивается с повышением продолжительности реакции.

При изменении молярного соотношения мономер : катализатор от 1 : 1 до 1 : 0,2 при постоянных температуре (140°) и продолжительности реакции (3 и 5 час.) максимальный выход полиферроценилнитрила (60,4%) получен при молярном соотношении мономер : катализатор 1 : 1 (см. таблицу). Исследование поликонденсации карбамилферроцена в присутствии фосфорного ангидрида при 140° и различных соотношениях мономер : катализатор (от 1 : 2 до 1 : 0,5) показало, что наибольший выход полиферроценилнитрила (27,9%) имеет место при соотношении мономер : катализатор 1 : 2.

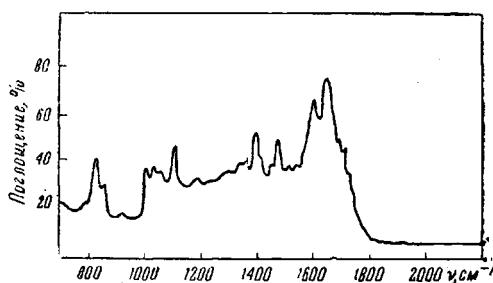


Рис. 1. ИК-спектр полиферроценилнитрила

(140°) и продолжительности реакции (3 и 5 час.) максимальный выход полиферроценилнитрила (60,4%) получен при молярном соотношении мономер : катализатор 1 : 1 (см. таблицу). Исследование поликонденсации карбамилферроцена в присутствии фосфорного ангидрида при 140° и различных соотношениях мономер : катализатор (от 1 : 2 до 1 : 0,5) показало, что наибольший выход полиферроценилнитрила (27,9%) имеет место при соотношении мономер : катализатор 1 : 2.

Влияние условий реакции на выход полиферроценилнитрила

катализатор	Условия реакции			Выход полимера, % от теории		
	температура, °C	продолжительность, часы	молярное соотношение мономер : катализатор	растворимого в диметилформамиде	нерасторимого	общий
$ZnCl_2$	170	5	1:1	—	67,7	67,7
	140	5	1:1	14,4	46,0	60,4
	100	5	1:1	19,5	26,5	46,0
	80	5	1:1	33,2	6,3	42,5
	140	3	1:1	23,7	30,0	53,7
	140	1,5	1:1	22,3	27,4	49,7
	140	3	1:0,36	30,4	—	30,4
	140	3	1:0,2	9,0	—	9,0
	140	5	1:0,2	11,0	—	11,0
	140	5	1:0,36	48,6	—	48,6
P_2O_5	140	0,25	1:2	—	27,9	27,9
	140	0,25	1:1	—	14,5	14,5
	140	0,25	1:0,2	13,2	—	13,2

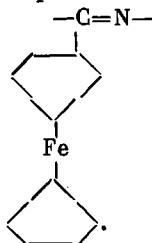
Полученные продукты поликонденсации представляют собой порошки от черного до светло-коричневого цвета в зависимости от условий реакции, частично растворяющиеся в диметилформамиде.

Все нерастворимые продукты поликонденсации не плавятся до 500°, растворимые разлагаются в интервале от 420 до 500° и имеют молекулярный вес ~ 1200.

ИК-спектры поглощения полученного полиферроценилнитрила (рис. 1) содержат характеристическую полосу поглощения 820 cm^{-1} , характерную для ферроцена, и максимумы поглощения 1000 и 1100 cm^{-1} , характерные для свободных цикlopентадиенильных колец ферроцена. Следовательно, в образовании полимера принимает участие лишь одно цикlopентадиениль-

ное кольцо. Широкая интенсивная полоса в области $1600-1650 \text{ см}^{-1}$ соответствует поглощению системой сопряженных связей —C=N— .

В соответствии с данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии звено полимера имеет следующее строение:



Найдено, %: C 63,56; H 4,41; N 6,89.
 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{FeN}$. Вычислено, %: C 62,60; H 4,27; N 6,63.

В полимерах, полученных при 170° и более высокой температуре, наблюдается несколько завышенное содержание углерода и заниженное содержание железа, что, возможно, является следствием обменной реакции между цинком и железом ферроценом и в результате этого — частичного разрушения ферроценовой структуры.

Полученный полиферроцилнитрил дает сигнал в спектре ЭПР с числом электронов с неспаренными спинами 10^{18} на г.

Была изучена зависимость электропроводности от температуры (рис. 2). Измерения проводили в вакууме 10^{-4} мм и в интервале температур $20-300^\circ$. Для удаления с поверхности и из объема образца относительно легко десорбирующихся веществ (газов, воздуха, паров воды и т. д.) таблетки перед каждым измерением выдерживали при $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ в течение 3 час. при 50° . Проводимость полиферроцилнитрила при 50° равна $2,2 \cdot 10^{-10}$.

Экспериментальная часть

Карбамилферроцен получали из ферроцена и карбамилхлорида в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора [9]. Карбамилхлорид, необходимый для этого синтеза, получали из аммиака и фосгена при 500° [10]. Так как карбамилхлорид при стоянии разлагается на циануровую кислоту и хлористый водород, то удобнее использовать для реакции его стабильный эквимолекулярный комплекс с хлористым алюминием [10, 11]. Мы проводили синтез карбамилферроцена с применением комплекса карбамилхлорида с хлористым алюминием, приготовленного в растворе в дихлорэтане, в отличие от опубликованной методики [9], в которой применялся непосредственно карбамилхлорид. Выход карбамилферроцена в обоих случаях примерно одинаковый — 70–71%, т. пл. $168-170^\circ$. По литературным данным т. пл. $168-171^\circ$ [9].

Найдено, %: C 57,68; 58,06; H 4,87; 4,97; N 6,17; 6,26.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FeNO}$. Вычислено, %: C 57,7; H 4,62; N 6,13.

Поликонденсацию карбамилферроцена в присутствии хлористого цинка проводили в автоклаве пробирочного типа. Хлористый цинк перед загрузкой в автоклав прокаливали, охлаждали в экскаторе до комнатной температуры, растирали в порошок и тщательно смешивали с карбамилферроценом. По окончании реакции продукты поликонденсации отмывали дихлорэтаном от непрореаги-

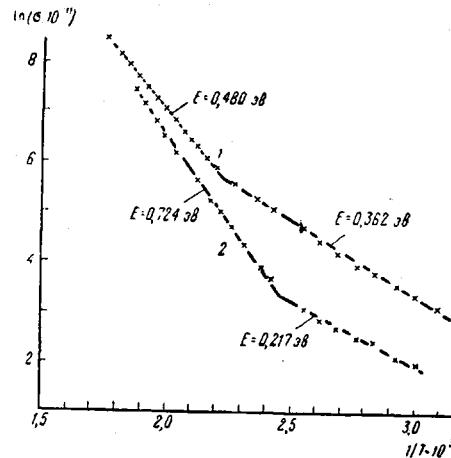


Рис. 2. Зависимость электропроводности (σ) полиферроцилнитрила от температуры:

1 — зависимость $\sigma = \sigma_0(T)$ при $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ после тренировки образца до 50° ; 2 — зависимость $\sigma = \sigma_0(T)$ при $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ после пяти тренировок образца до $50, 300, 300, 300$ и 300°

ровавшего карбамилферроцена, затем 10%-ной соляной кислотой до отрицательной реакции на цинк и железо и водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- . Промытый полимер сушили в вакууме и растворяли в диметилформамиде. После отфильтровывания нерастворимого полиферrocенилнитрила растворимый полимер высаживали из фильтрата водой.

Поликонденсацию карбамилферроцена в присутствии фосфорного ангидрида как катализатора проводили в колбе при остаточном давлении 2 мм . Реакция проходила при 140° и в основном заканчивалась через 15–20 мин. Продукты поликонденсации обрабатывали дихлорэтаном для удаления непрореагированного карбамилферроцена и промывали горячей водой до отрицательной реакции на ион PO_4^{3-} . Растворимый в диметилформамиде полимер высаживали водой.

Выводы

1. Синтезирован полиферrocенилнитрил поликонденсацией карбамилферроцена в присутствии хлористого цинка и фосфорного ангидрида в качестве катализаторов.

2. Структура полученного полимера подтверждена данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

3. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции и молярного соотношения мономер : катализатор на выход полиферrocенилнитрила.

4. Исследованы свойства полиферrocенилнитрила. Изучена зависимость электропроводности от температуры.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
1 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин и др., Докл. АН СССР, 137, 1370, 1961.
2. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, Г. Л. Слонимский, А. А. Слинкин, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, Докл. АН СССР, 138, 125, 1961.
3. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 5, 1441, 1963.
4. F. W. Knobloch, W. H. Rausher, J. Polymer Sci., 54, 651, 1961.
5. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1964.
6. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 5, 330, 1963.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
8. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Менделеева, 7, 131, 1962.
9. W. F. Little, R. Eisenthal, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1578, 1960.
10. H. Hopff, H. Ohlinger, Angew. Chem., 61, 183, 1949.
11. F. Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 3 Aufl., Bd. 5, Münch — B., 1954, S. 70.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYFERROCENYLNITRILE

T. P. Vishnyakova, I. A. Golubeva, Ya. M. Paushkin

Summary

A new ferrocenene-nitrogen-containing polymer with a conjugated bond system, polyferrocenylnitrile, has been synthesized by polycondensation of carbamylferrocene in the presence of zinc chloride and phosphorus pentoxide as catalysts. The polymer is a dark, infusible powder. The fraction soluble in dimethylformamide decomposes within the temperature range 420 – 500° . The effect of temperature, reaction time and monomer : catalyst ratio on the polymer yield has been investigated. In order to establish the polymer structure the IR spectra and elementary composition were determined. Some electrophysical properties of the polymer have been investigated.