

УДК 541.64+678.86

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Шаушкин

В последнее время в связи с бурным развитием новых областей техники возникла необходимость в создании полимеров, обладающих рядом специфических свойств: высокой термостойкостью, повышенной электропроводностью, каталитическими и магнитными свойствами. В связи с этим большой интерес представляют полимеры, содержащие систему сопряженных связей, а также гетероатомы (например, атомы азота) и металлоциклы в цепи сопряжения.

Полимеры с системой С=N-связей были получены Каргиным с со-трудниками [1, 2], исходя из различных нитрилов в присутствии $ZnCl_2$. Другими авторами [3—5] были получены полимерные соединения с чередующимися С=N-связями поликонденсацией карбамида, углекислого и двууглекислого аммония и гетерополиконденсацией ацетальдегида с двууглекислым аммонием.

В литературе описан синтез всего лишь двух ферроценазотсодержащих полимеров с сопряженными двойными связями: полиазинов, полученных поликонденсацией 1,1'-диацетилферроцена с гидразином [6], и полиазо-фениленферроценов, полученных взаимодействием дифенилбисдиазония-4,4' и дифенилбисдиазоний-4,4'-дикарбоновой-3,3' кислоты с ферроце-ном [7].

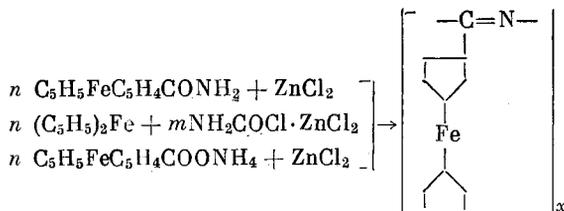
Авторами получены новые ферроценазотсодержащие полимеры с си-стемой сопряженных связей — полиферроценилнитрилы — на основе ами-дов и аммонийных солей ферроценкарбоновых кислот.

Ферроценмоно- и -1,1'-дикарбоновые кислоты получали окислением ацетил- и -1,1'-диацетилферроцена гипохлоритом калия [8] с выходом соответственно 42 и 92% от теоретич. Их аммонийные соли были полу-чены пропусканием газообразного аммиака в растворы ферроценкарбоно-вых кислот в диметилформамиде. Диамид 1,1'-ферроцендикарбоновой ки-слоты (дикарбамилферроцен) получали с почти количественным выходом пропусканием газообразного аммиака в бензольный раствор 1,1'-ферро-цендикарбонилхлорида, полученного при взаимодействии 1,1'-ферроцен-дикарбоновой кислоты с треххлористым фосфором (выход 46% от тео-ретич.). Карбамилферроцен был синтезирован из ферроцена и комплекса $NH_2COCl \cdot AlCl_3$ по несколько измененной методике, предложенной Литтлом и Эйзендалем [9].

Поликонденсацию проводили в автоклаве пробирочного типа в отсут-ствие кислорода воздуха, в качестве катализатора применяли хлористый цинк. По окончании реакции продукты отмывали от непрореагировавших мономеров, затем проверяли их растворимость в различных органических растворителях. Полимеры частично растворялись в диметилформамиде, из которого высаживались водой. Нерастворимую фракцию промывали 10%-ным раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ионы

цинка и железа и дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl^- . Полученные таким образом полимеры сушили в вакууме при $40-50^\circ$ до постоянного веса.

Полиферроценилнитрил был получен поликонденсацией карбамилферроцена, аммонийной соли ферроценкарбоновой кислоты, а также непосредственно из ферроцена и комплекса карбамилхлорида с хлористым цинком:



При поликонденсации карбамилферроцена в качестве катализаторов, кроме хлористого цинка, были использованы также P_2O_5 и TiCl_4 .

В табл. 1 приведены данные, характеризующие активность этих катализаторов.

Таблица 1

Сравнительная оценка активности катализаторов, применяемых при поликонденсации карбамилферроцена

(140° , 5 час., соотношение мономер : катализатор — 1 : 1)

Катализатор	Выход полимера, % от теоретич.			Элементарный состав, % *			
	растворимого в диметилформамиде	нерастворимого	общий	С	Н	Н	Fe
ZnCl_2	14,4	46,0	60,4	63,65	4,41	6,89	25,97
TiCl_4	18,1	13,3	31,4	62,9	4,4	6,91	26,05
P_2O_5	Нет	14,5	14,5	62,7	4,38	6,54	25,7

* $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{FeN}$. Вычислено, %: С 62,6; Н 4,27; N 6,63; Fe 26,5.

При получении полиферроценилнитрила различными способами изучалось влияние условий реакции (температуры, продолжительности, соотношения мономера и катализатора) на выход полимера. Опыты проводили при температурах от 80 до 350° и продолжительности реакции от 1,5 до 8 час.

В табл. 2 дана сравнительная оценка трем методам синтеза полиферроценилнитрила. Как видно из таблицы, наиболее простым и эффективным

Таблица 2

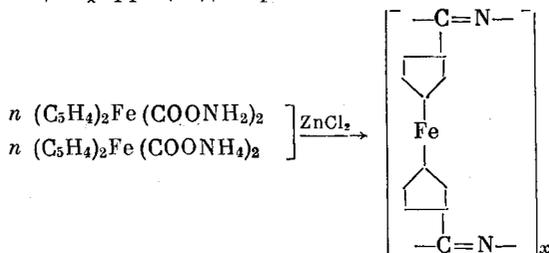
Оценка методов синтеза полиферроценилнитрила

Исходные реагенты	Условия реакции *	Выход полимера, %		Элементарный состав, % ***			
		от теоретич.	на исходный ферроцен	С	Н	Н	Fe
Карбамилферроцен + ZnCl_2	170° , 5 час. М : К — 1 : 1	67,7	47,8	63,56	4,41	6,89	25,97
Ферроцен + $\text{NH}_2\text{COCl} \cdot \text{ZnCl}_2$	180° , 5 час. **	87,0	87,0	61,9	4,52	5,67	26,56
Аммонийная соль ферроценкарбоновой кислоты + ZnCl_2	200° , 5 час., М : К — 1 : 2	63,8	31,9	63,1	4,36	5,7	25,9

* М — Мономер, К — катализатор. ** Ферроцен : $\text{NH}_2\text{COCl} : \text{ZnCl}_2 = 2 : 1 : 1$. *** $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{FeN}$. Вычислено, %: С 62,6; Н 4,27; N 6,63; Fe 26,5.

является его синтез из ферроцена и комплекса карбамилхлорида с хлористым цинком. Выход полимера при этом методе составил 87,0% на исходный ферроцен.

Полиферроценилдинитрил получен поликонденсацией диамида и диаммонийной соли 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты:



Как видно из табл. 3, наиболее удобным является синтез полимера на основе диаммонийной соли 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты.

При синтезе полиферроценилдинитрила двумя методами также изучалось влияние различных условий реакции на выход полимера; оптимальные условия синтеза и выходы полимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оценка методов синтеза полиферроценилдинитрила
(200°, 5 час. соотношение мономер : катализатор — 1 : 2)

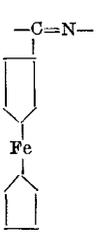
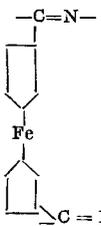
Исходные мономеры	Выход полимера, %		Элементарный состав, % *			
	от теоретич.	на взятый ферроцен	C	H	N	Fe
$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{CONH}_2)_2$	52,3	22,2	60,34	3,38	9,38	21,9
$(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{COONH}_4)_2$	48,4	44,5	60,6	3,14	9,31	22,9

* $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Fe}$. Вычислено, %: C 61,0; H 3,4; N 11,9; Fe 23,7.

Полученные продукты поликонденсации представляют собой порошки от черного до коричневого цвета в зависимости от условий реакции. Все нерастворимые полимеры не плавятся до 500°, растворимые — разлагаются в интервале от 350 до 400°. Элементарный состав полученных про-

Таблица 4

Свойства полиферроценилнитрилов

Структура полимера	Т. пл., °C		Мол. вес	N, спин/г	σ_{500}^{Fe} , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ΔE , эв
	растворимого	нерастворимого				
	350—400	>500	1200—1600	10^{17} — 10^{19}	10^{-11} — 10^{-8}	0,724—0,09
	Нет	>500	—	10^{18}	10^{-12} — 10^{-14}	0,93—1,28

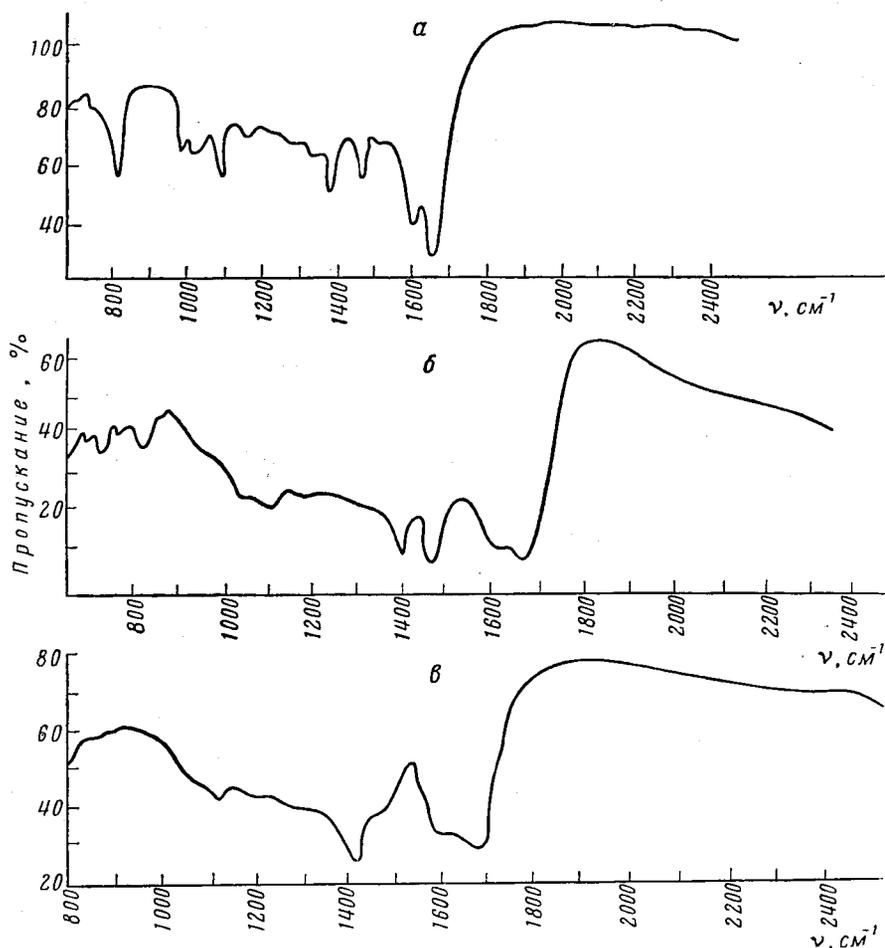


Рис. 1. ИК-спектр полиферроценилнитрилов, полученных из: а — карбамилферроцена; б — ферроцена и $\text{NH}_2\text{COCl} \cdot \text{ZnCl}_2$; в — дикарбамилферроцена

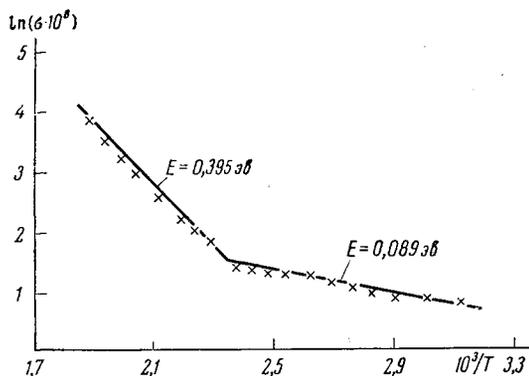


Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры для полимера, полученного из ферроцена и $\text{NH}_2\text{COCl} \cdot \text{ZnCl}_2$

дуктов, как видно из табл. 2 и 3, соответствует предполагаемым структурам.

ИК-спектры, снятые для полученных полимеров, также подтверждают предполагаемую структуру (рис. 1). В спектрах всех полимеров обнару-

жена полоса поглощения 820 см^{-1} , характерная для соединений ферроцена. Для полиферроценилнитрила наблюдаются полосы поглощения в области $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерные для свободного циклопентадиенильного кольца ферроцена; это говорит о том, что поликонденсация идет по одному циклопентадиенильному кольцу.

В спектрах всех полимеров имеется также интенсивное поглощение в области 1600 см^{-1} , обусловленное, по-видимому, валентными колебаниями $\text{C}=\text{N}$ -связи.

Свойства синтезированных полимеров сведены в табл. 4.

Для растворимых фракций полимеров был определен молекулярный вес изопиестическим методом в диметилформамиде, который лежит в пределах от 1600 до 1200.

Все полимеры дают характерный для полисопряженных систем узкий однокомпонентный сигнал в спектре ЭПР с числом неспаренных электронов $10^{17}\text{--}10^{20}$ на 1 г.

Были изучены электрофизические свойства полимеров. Зависимость проводимости от температуры — экспоненциальная, характерная для полупроводников. Исследованные образцы имеют удельную электропроводность при 50°C $10^{-8}\text{--}10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 2).

Выводы

1. Получен полиферроценилнитрил поликонденсацией амида и аммонийной соли ферроценкарбоновой кислоты, а также непосредственно из ферроцена и комплекса карбамилхлорида с хлористым цинком.

2. Получен полиферроценилдинитрил поликонденсацией диамида и диаммонийной соли 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты.

3. Изучено влияние различных условий реакции на выход полиферроценилнитрилов.

4. Полиферроценилнитрилы дают сигнал в спектре ЭПР с числом неспаренных электронов $10^{17}\text{--}10^{20}$ на 1 г. Зависимость электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер.

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

Поступила в редакцию
10 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, В. А. К а б а н о в, В. П. З у б о в, А. В. З е з и н, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
2. В. А. К а б а н о в, В. П. З у б о в, ЖВХО им. Менделеева, 7, 131, 1962.
3. Я. М. П а у ш к и н, А. Ф. Л у н и н, О. Ю. О м а р о в, Высокомолек. соед., 6, 734, 1964.
4. А. Ф. Л у н и н, Я. М. П а у ш к и н, В. А. А л е к с а н д р о в а, Нефтехимия, Труды МИНХ и ГП, 1964, стр. 60.
5. Я. М. П а у ш к и н, А. Ф. Л у н и н, Высокомолек. соед., 6, 1467, 1964.
6. Ю. В. К о р ш а к, Диссертация, 1964 г.
7. А. А. Б е р л и н, Б. И. Л и о г о н ь к и й, В. П. П а р и н и, Высокомолек. соед., 5, 330, 1963.
8. E. W. K n o b l o c h, W. H. R a u s h e r, J. Polymer Sci., 54, 651, 1964.
9. W. L i t t l e, R. E i s e n t h a l, J. Amer. Chem. Soc., 82, 7, 1578, 1960.

SYNTHESIS OF FERROCENENITROGENCONTAINING POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS

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

Summary

New ferrocenenitrogencontaining polymers with conjugated double bonds — polyferrocenenitriles were synthesized coming from amides and ammonium salts of ferrocencarboxylic acids and also directly from ferrocene and complexes of carbamylchloride with zink chloride. The influence of the reaction conditions (temperature, reaction time, reagents ratio) on the polymer yield was studied. All polymers show narrow one component signal of ESR spectrum with concentration of $10^{17}\text{--}10^{20}$ spins/g. The electroconductivity depends on temperature on exponential way.