

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том АХ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1967

УДК 541.64

ГЕТЕРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИЛФЕРРОЦЕНА С АЛЬДЕГИДАМИ

Т. Н. Вишнякова, И. А. Голубева, Р. П. Шабашова

Полимеры с сопряженными двойными связями, содержащие ферроцен и азот в цепи сопряжения, интересны своими специфическими свойствами, такими как повышенная электропроводность, высокая термостойкость, магнитные и катализитические свойства.

Известны три ферроценазотсодержащих полимера с системой сопряжения: полиазофениленферроцен, полученный взаимодействием дифенилбисдиазония-4,4' и дифенилбисдиазония-4,4'-дикарбоновой-3,3' кислоты с ферроценом [1], полиазин, полученный поликонденсацией 1,1'-диацитилферроцена с гидразингидратом [2], и полиферроцилнитрил, полученный поликонденсацией карбамилферроцена [3].

Авторами синтезированы новые ферроценазотсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями по реакции гетерополиконденсации карбамилферроцена с уксусным и масляным альдегидами (физико-химические константы альдегидов хорошо совпадали с описанными в литературе).

Реакцию проводили в автоклаве пробирочного типа в присутствии хлористого цинка. Карбамилферроцен (КФ) получали взаимодействием ферроцена с карбамилхлоридом, применяемым в виде комплекса с хлористым алюминием [3]; т. пл. 168—171°, что хорошо совпадает с литературными данными [4]. Обработку полимера вели по описанной ранее методике [3].

При синтезе полиферроцилнитрилвинилена из КФ и ацетальдегида было изучено влияние температуры, продолжительности реакции и соотношения реагентов на выход полимера. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, оптимальными условиями реакции являются температура 250°, продолжительность 5 час. и мольное соотношение $ZnCl_2 : KF : \text{ацетальдегид}$, равное 2 : 1 : 1. Выход полимера при этих условиях составляет 81,4% от теоретич. Продукты, растворимые в диметилформамиде, образуются лишь при 100 и 150°; полимеры, полученные при более высоких температурах, не растворяются в обычных органических растворителях.

Влияние различных условий реакции на выход продуктов гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом представлено на рис. 1. Как видно из приведенных данных, повышение температуры от 100 до 350° (продолжительность реакции 5 час., мольное соотношение катализатор : мономеры равно 1 : 1 : 1) почти не влияет на общий выход продуктов реакции, но существенно влияет на содержание нерастворимых фракций и фракций, растворимых в дихлорэтане и диметилформамиде. При температурах синтеза 100, 130 и 150° продукты реакции полностью растворимы в дихлорэтане, и выход их составляет 66—68% от теоретич. При дальнейшем повышении температуры выход этой фракции понижается. Выход фракции, растворимой в диметилформамиде, увеличивается с повышением

температуры от 150 до 300° с 1,8 до 29,4% от теоретич. Фракция, нерастворимая в органических растворителях, появляется при температуре синтеза 200°; выход ее с повышением температуры увеличивается, достигая при 350° 72,2% от теоретич.

Мольное соотношение ZnCl₂: мономеры менялось от 4:1:1 до 1:1:1 при постоянной температуре реакции (200°) и продолжительности нагревания 5 час. Максимальный выход продуктов реакции (94,3% от теоре-

Таблица 1

Влияние условий реакции гетерополиконденсации КФ с ацетальдегидом на выход полимера

температура, °C	Условия реакции		Выход нерастворимого полимера, % от теоретич.	Условия реакции			Выход нерастворимого полимера, % от теоретич.
	продолжительность, часы	мольное отношение ZnCl ₂ : КФ : CH ₃ CHO		температура, °C	продолжительность, часы	мольное отношение ZnCl ₂ : КФ : CH ₃ CHO	
350	5	1:1:1	25,3	250	5	3:1:1	65,4
250	5	1:1:1	54,2	250	5	4:1:1	54,0
200	5	1:1:1	42,5	250	3	2:1:1	70,0 **
150	5	1:1:1	41,0 *	250	8	2:1:1	81,0
100	5	1:1:1	18,5 *	250	10	2:1:1	75,8
250	5	2:1:1	81,4				

* Полимер растворим в диметилформамиде.

** 34,0% от теоретич. растворимо в диметилформамиде.

тич.) получен при соотношении катализатор : мономеры, равном 2:1:1. Увеличение количества катализатора приводит к уменьшению растворимости продуктов реакции в органических растворителях.

Увеличение продолжительности реакции от 3 до 5 час. (температура 200°, мольное соотношение ZnCl₂ : мономеры равно 2:1:1) повышает выход продуктов реакции от 60 до 94,3% от теоретич. Дальнейшее возрастание продолжительности реакции до 10 час. не оказывает влияния на выход полимера. Повышение продолжительности реакции ведет к уменьшению выхода фракций, растворимых в дихлорэтане и диметилформамиде, и к увеличению выхода фракций, нерастворимых в органических растворителях.

Продукты гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом представляют собой темноокрашенные порошки от коричневого до черного цвета в зависимости от условий синтеза. Полимеры как растворимые в диметилформамиде, так и нерастворимые в органических растворителях не плавятся до 500°.

Продукты, нерастворимые в органических растворителях, являются неплавкими порошками черного цвета. Фракции, растворимые в диметилформамиде,—коричневые порошки, меняющие окраску при 260—300 и 480—500°. Фракции, растворимые в дихлорэтане, представляют собой коричневые порошки, плавящиеся при 60—90°. При температурах синтеза 100—130° они представляют собой смолы с температурой каплепадения ~ 60°. Молекулярные веса продуктов гетерополиконденсации КФ с альдегидами, растворимых в дихлорэтане, определенные методом Раста, находятся в пределах 320—400. Молекулярные веса продуктов, растворимых в диметилформамиде, определены изопиестическим методом и имеют величины порядка 1100—1600.

Для установления структуры продуктов гетерополиконденсации КФ с альдегидами был определен их элементарный состав и сняты ИК-спектры. Определение элементарного состава фракций, растворимой в диметилформамиде, полученной на основе КФ и ацетальдегида, показало, что на каждую молекулу КФ приходится 3 молекулы ацетальдегида (табл. 2).

Таблица 2

Элементарный состав продуктов гетерополиконденсации КФ с альдегидами

Исходные мономеры	Структура продуктов реакции	Растворяется в	Элементарный состав, %								Мол. вес	
			С		Н		N		Fe			
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
КФ + CH ₃ CHO		диметилформамиде	67,8	68,6	5,81	5,0	4,2	4,7	18,1	18,7	—	
КФ + CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO		то же	67,28	67,8	5,86	5,65	5,6	5,35	20,08	21,2	—	
То же		дихлорэтане		63,5		6,0		4,95		19,8	283	
**		то же	62,76	63,2	5,56	5,26	5,38	6,9	20,4	22,6	343	494

Элементарный состав продукта гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом, растворимого в диметилформамиде, соответствует, как видно из данных, приведенных в табл. 2, структуре полиферроценилнитрилэтилвинилена. Элементарный состав продуктов, нерастворимых в органических растворителях, определить не удалось, так как они полностью не выгорают, вероятно, вследствие высокой термостойкости. Фракция, раствор-

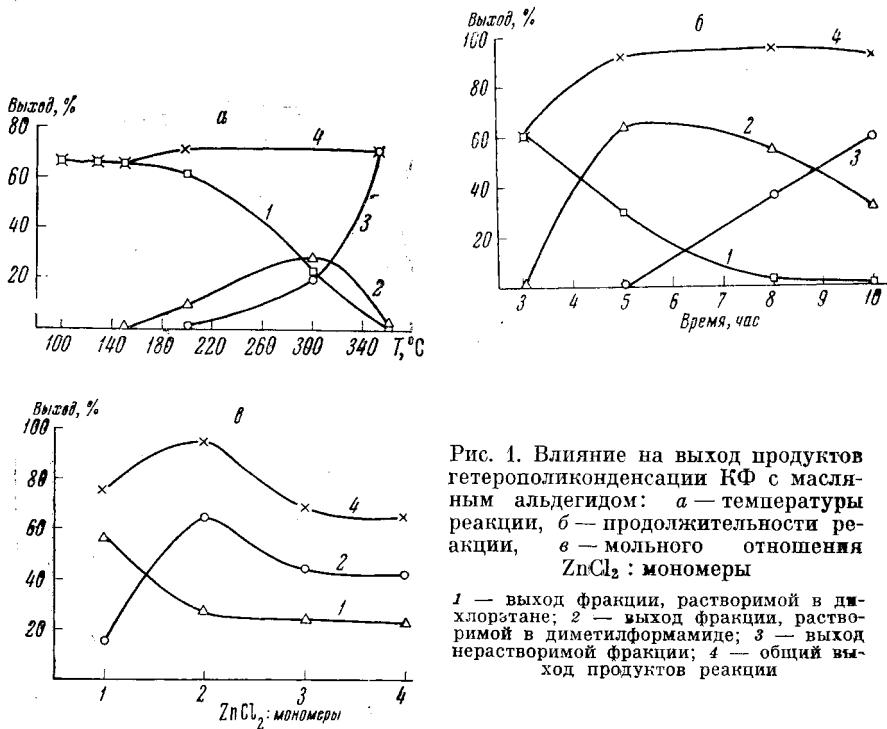
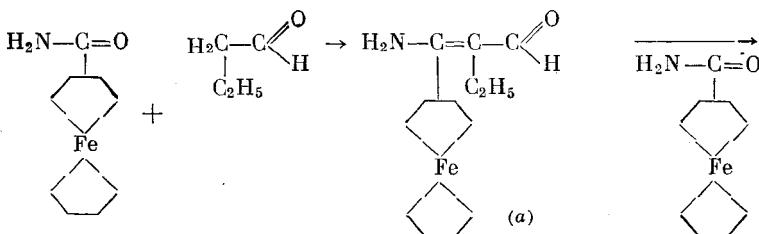


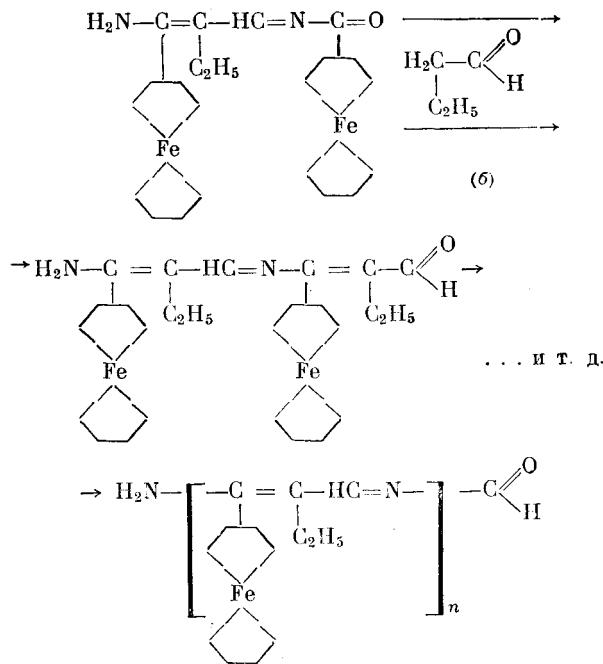
Рис. 1. Влияние на выход продуктов гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом: а — температуры реакции, б — продолжительности реакции, в — мольного отношения ZnCl₂ : мономеры

1 — выход фракции, растворимой в дихлорэтане; 2 — выход фракции, растворимой в диметилформамиде; 3 — выход нерастворимой фракции; 4 — общий выход продуктов реакции

римая в дихлорэтане, судя по определенным для нее элементарному составу и молекулярному весу, представляет собой смесь двух продуктов, приведенных в табл. 2. Предполагаемая структура синтезированных продуктов подтверждается данными ИК-спектров. В ИК-спектрах всех продуктов (рис. 2) имеются полосы поглощения 820 и 1000—1100 см^{-1} , характерные для ферроценовой структуры и свободного цикlopентадиенильного кольца, а также интенсивное поглощение в области 1600 см^{-1} , обусловленное, по-видимому, наличием сопряженных C=C- и C=N-связей. В ИК-спектрах продуктов гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом имеются полосы поглощения 1426 и 1480 см^{-1} , обусловленные, по всей вероятности, деформационными колебаниями C—H в группах CH₂, CH₃, а также интенсивное поглощение в области 1370—1385 см^{-1} , характерное для группы CH₃. Наблюдается также полоса поглощения 1700 см^{-1} , характеризующая, по-видимому, концевую альдегидную группу.

Полученные данные позволяют предположить, что реакция гетерополиконденсации КФ с масляным альдегидом идет через образование промежуточных продуктов (а) и (б) по схеме:





Наличие в нерастворимых продуктах реакции $\text{C}=\text{N}$ -связей подтверждается исследованиями по выделению серебра из растворов его солей с помощью полимеров [5]. Эффективность комплексообразования за-

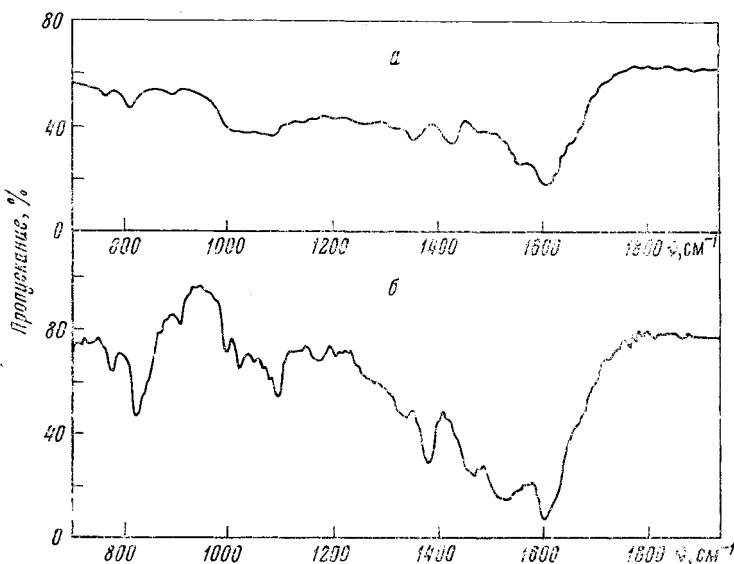


Рис. 2. ИК-спектры продуктов гетерополиконденсации КФ: *а* — с ацетальдегидом (растворимый в диметилформамиде, КВг); *б* — с масляным альдегидом (растворимый в дихлорэтане, КВг)

висит от условий синтеза и размеров частиц полимера; полимер способен извлекать до 0,305 г Ag на 1 г полимера.

Все полученные продукты оказались парамагнитными. Они дают одиночные симметричные сигналы ЭПР с *g*-фактором 2, шириной 2,7—

5,4 эрстед и интегральной интенсивностью $10^{16} — 10^{18}$ спинов/г. Подобное поведение типично для полимеров с сопряженными связями. Зависимость электропроводности от температуры для полученных полимеров носит экспоненциальный характер; величины проводимостей при 50° составляют $10^{-10} — 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Выводы

1. Изучена реакция гетерополиконденсации карбамилферроцена с уксусным и масляным альдегидами.
2. Получены новые ферроценазотсодержащие полимеры с системой сопряжения — полиферrocенилнитрилвинилен и полиферrocенилнитрилэтилвинилен, установлена структура синтезированных продуктов.
3. Полученные полимеры дают сигнал в спектре ЭПР; зависимость их электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
27 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 5, 330, 1963.
2. Ю. В. Коршак. Диссертация, 1964.
3. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Высокомолек. соед., 7, 713, 1965.
4. W. F. Little, R. Eisenenthal, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1578, 1960.
5. Пат. ФРГ 1020320, 1956.

HETEROPOLYCONDENSATION OF CARBAMYLFERROCENE WITH ALDEHYDES

T. P. Vishnyakova, I. A. Golubeva, R. P. Shabashova

Summary

It has been studied heteropolycondensation of carbamylferrocene with aldehydes in presence of zinc chloride. As result it have been obtained low molecular compounds interesting for organic synthesis and ferrocene-nitrogencontaining conjugated polymers—polyferrocenylnitrilevinylene and polyferricenylnitrileethylvinylene. The structure and the properties of the polymers are studied. They are unfusible substances with semiconduction behaviour.