

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 3

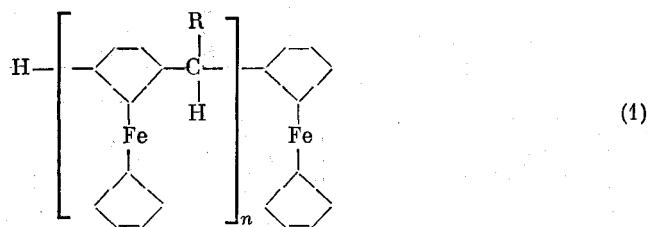
1967

УДК 541.64:678.86

К ВОПРОСУ О КОНДЕНСАЦИИ ФЕРРОЦЕНА С КЕТОНАМИ

*Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паутигин,
Я. А. Попова*

В литературе имеются сообщения о конденсации ферроцена с альдегидами в присутствии сильных кислот (H_2SO_4 , HCl , HF) и кислот Льюиса с образованием низкомолекулярных продуктов конденсации (бис-ферроценилметана и бис-ферроценилфенилметана) и ферроценсодержащих полимеров с молекулярным весом до 5000 [1—4]. Нейзе и Трифан [4] считают, что поликонденсация протекает через образование промежуточных ферроценилкарбинолов, а получающиеся полимеры имеют структуру I:



Поликонденсация ферроцена с кетонами в литературе не описана. Исследованию этой реакции и посвящено данное сообщение.

Авторы исследовали поликонденсацию ферроцена с различными кетонами: ацетоном, метилэтилкетоном (МЭК), циклогексаноном (ЦГ), ацетофеноном (АФ) и бензофеноном (БФ) в присутствии катализатора $ZnCl_2 + HCl$, а также изучали поликонденсацию указанных кетонов в отсутствие ферроцена.

Экспериментальная часть

Поликонденсация ферроцена с кетонами при мольном отношении мономеров 1:2. Реакцию поликонденсации проводили при атмосферном давлении. Ферроцен (0,05 моля), свежепрокаленный $ZnCl_2$ (0,018 моля) и кетон (0,1 моля) загружали в реактор и при достижении заданной температуры пропускали быстрый ток сухого HCl до полного насыщения реакционной массы (предварительно было установлено, что максимальный выход продуктов конденсации наблюдается в случае насыщения). Продолжительность реакции лимитировалась вязкостью реакционной массы и составляла 0,5—3 часа. По окончании реакции в вакууме отгоняли непрореагировавший кетон (в случае легкокипящих кетонов), и продукты реакции разделяли по растворимости в бензole. Бензольный раствор промывали водой и 10%-ным раствором соды до нейтральной реакции и сушили над $MgSO_4$. Полимер осаждали 5-кратным избытком гептана.

В том случае, когда полимер представлял собой мелкодисперсный и трудноотделяемый порошок, бензол удаляли в вакууме и осаждение проводили из диоксана метиловым спиртом. Нерастворимую в бензole и других органических растворителях часть реакционной массы обрабатывали 10%-ной соляной кислотой, 10%-ным аммиаком, водой и метиловым спиртом. После удаления катализатора, который, ве-

1,5500). Первая фракция соответствует продукту конденсации двух молекул циклогексанона [5].

Найдено, %: С 81,3; Н 9,64; M 169
 $C_{12}H_{16}O$. Вычислено, %: С 82,0; Н 9,1; M 176.

Вторая фракция отвечает тримеру циклогексанона:

Найдено, %: С 83,17; Н 9,9; M 268
 $C_{18}H_{26}O$. Вычислено, %: С 83,9; Н 10,5; M 258.

Ферроценсодержащего полимера в данном случае получено не было.

При конденсации АФ в присутствии ферроцена был выделен нерастворимый в эфире продукт кротоновой конденсации трех молекул АФ — трифенилбензол (т. пл. 168°).

Найдено, %: С 94,16; Н 6,20; M 303
 $C_{24}H_{18}$. Вычислено, %: С 94,1; Н 5,9; M 306.

От растворимых в эфире продуктов реакции отгоняли эфир, остаток подвергали вакуумной разгонке при 8 мм с отбором фракции с т. кип. 66–73°, соответствующей АФ (n_D^{20} 1,53330), и фракции с т. кип. 210–230° (n_D^{20} 1,6260), соответствующей продукту конденсации двух молекул АФ — дипиону.

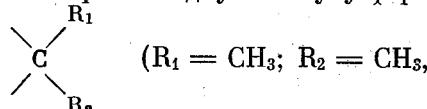
Найдено, %: С 85,87; Н 6,58
 $C_{14}H_{14}O$. Вычислено, %: С 86,1; Н 6,3.

Из остатка после вакуумной разгонки выделены 2 фракции растворимого полимера, первая — осаждением из бензола гептаном, вторая — из бензола метанолом. Первая фракция полимера плавится при 120° и практически не содержит железа (С 90,98%, Н 7,45%). Вторая фракция представляет собой ферроценсодержащий полимер. При конденсации БФ в присутствии ферроцена из эфирного раствора водой был осажден растворимый полимер, очищенный затем переосаждением из диоксана гептаном (1 : 5). Эфирный раствор был высушен, и от него отогнан эфир; были выделены непрореагированные ферроцен и БФ. Кроме того, был получен нерастворимый полимер и обработан по вышеизведенной методике. Характеристика ферроценсодержащих полимеров представлена в табл. 4.

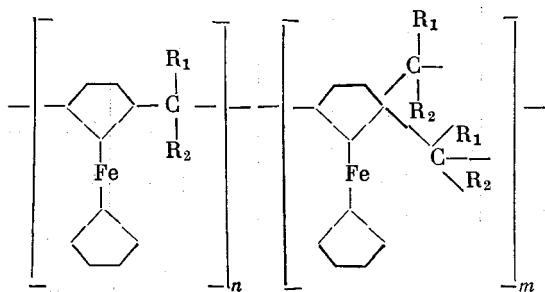
Обсуждение результатов

На основании изучения свойств полимеров (табл. 2) предполагается, что поликонденсация ферроцена с кетонами (при мольном соотношении мономеров 1 : 2) проходит с выделением воды, возможно через стадию промежуточных ферроцинилкарбинолов, с образованием растворимых и нерастворимых полимеров. В растворимых полимерах на одну молекулу фер-

роцена приходится от 1,5 до 2 групп

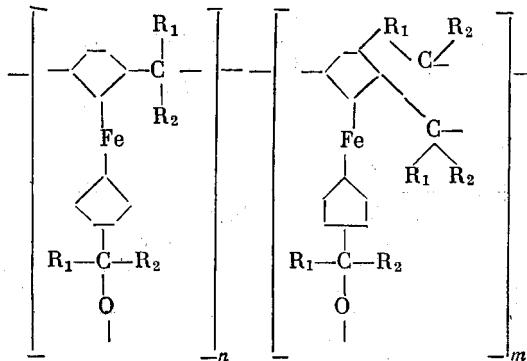


C_2H_5 , C_6H_5), т. е., по-видимому, полимеры в основном имеют следующую структуру:



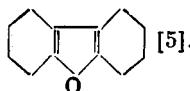
Нерастворимые полимеры, по-видимому, образуются в результате замещения во втором циклопентадиенильном кольце и спивки полимерных цепей по гидроксильным группам, так как по данным элементарного анализа во всех нерастворимых образцах содержится кислород.

В общем виде нерастворимые полимеры, вероятно, имеют следующую структуру:



ИК-спектры нерастворимых образцов полимеров носят диффузный характер, со сглаживанием отдельных полос поглощения и практически с полным отсутствием поглощения в области свободного цикlopентадиенильного кольца ферроцена.

При исследовании конденсации исходных кетонов в отсутствие ферроцена (условия реакции, аналогичные конденсации с ферроценом) установлено, что реакция заканчивается на стадии образования только димеров и тримеров. Так, авторами были выделены и идентифицированы следующие продукты кротоновой конденсации: в случае ацетона — окись мезитила и форон; в случае АФ — дипнон и трифенилбензол и в случае ЦГ — димер

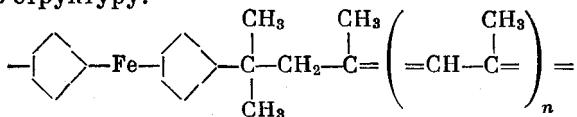


Как и следовало ожидать, из-за отсутствия активных атомов водорода продуктов автоконденсации БФ авторами обнаружено не было, и по окончании реакции было возвращено 98% (от исходного) бензофенона.

Таким образом, указанные кетоны в присутствии катализатора $ZnCl_2 + HCl$, но в отсутствие ферроцена полимерных продуктов не образуют.

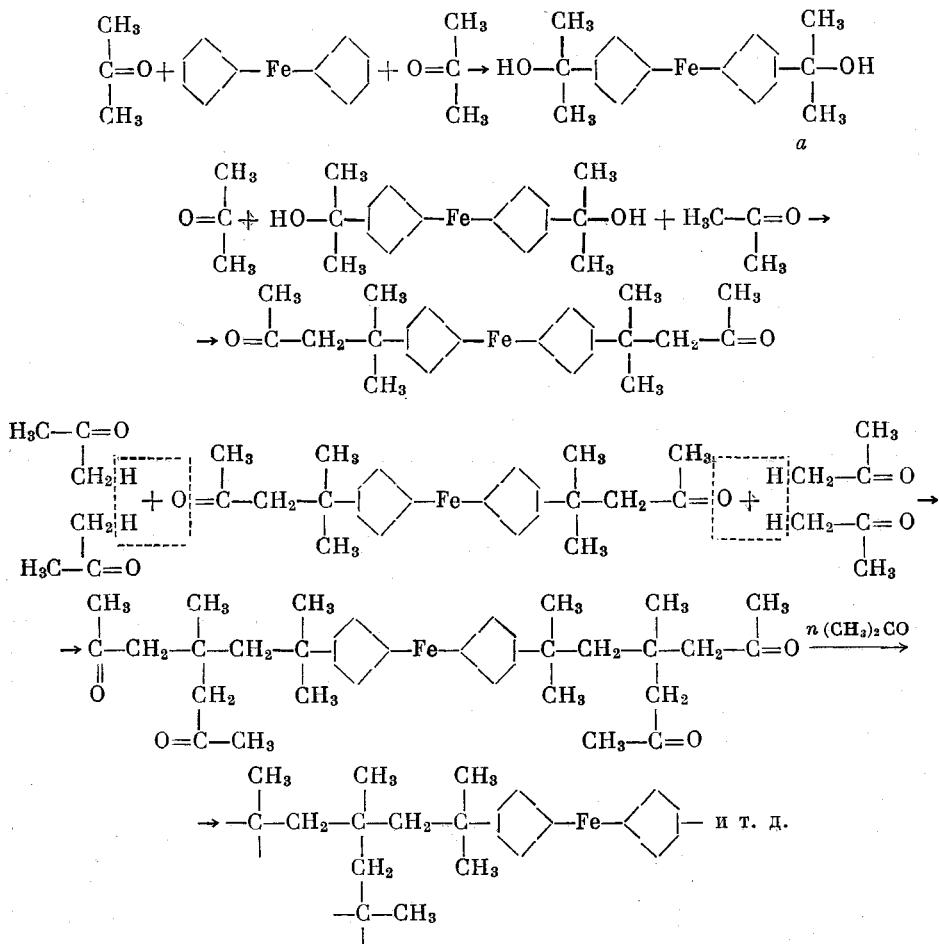
При исследовании влияния незначительных количеств ферроцена (5 мол. %) на реакционную способность кетонов, наряду с низкомолекулярными продуктами конденсации кетонов (димерами, тримерами), были выделены продукты их поликонденсации (с молекулярным весом до 940), характеристика которых дана в экспериментальной части, а также полимерные продукты с незначительным содержанием ферроценовых звеньев (табл. 4).

Образование растворимых ферроценсодержащих полимеров в рассматриваемом случае, вероятно, могло бы проходить по типам как кротоновой, так и тримолекулярной конденсации. В случае протекания реакции по типу кротоновой конденсации звено полимера (на примере ацетона) должно было бы иметь структуру:



Однако в ИК- и УФ-спектрах растворимых полимеров не обнаружено наличия двойных связей $-C=C-$; с другой стороны, в области призмы из LiF в случае ацетона, МЭК и АФ имеются однотипные по форме и интенсивности полосы поглощения, характерные для валентных колебаний алифатических групп CH_2 и CH_3 (табл. 4). Поэтому более вероятно, что образование растворимых полимеров происходит по типу тримолекулярной

конденсации, вероятно, через образование промежуточного продукта *a*:



Образуется полимер, в звене которого на 1 молекулу ферроцена содержится 7 остатков кетона.

Образование нерастворимых полимеров при поликонденсации кетонов в присутствии 5 мол. % ферроцена наблюдалось только в случае ацетона и БФ. Состав и свойства первого полимера аналогичны нерастворимому полимеру, полученному при поликонденсации ферроцена с ацетоном в мольных соотношениях 1 : 2. В ИК-спектре этого полимера отсутствуют поглощения, характерные для групп CO и OH, а в области 1256, 1124 и 912 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения, которые, возможно, принадлежат группе C—O—C, однако поглощение этой группы лежит в области нехарактеристических частот, и достоверного отнесения сделать нельзя.

Выводы

1. Осуществлена реакция поликонденсации ферроцена с кетонами при атмосферном давлении, в присутствии катализатора $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$, и получены растворимые и нерастворимые ферроценсодержащие полимеры с общим выходом от 29,1 до 76,5 %.

2. Конденсация кетонов (ацетона, метилэтилкетона, циклогексанона и ацетофенона) в присутствии катализатора $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$ и в отсутствие ферроцена проходит только с образованием димеров и тримеров. Бензофенон в этом случае не конденсируется.

3. При поликонденсации кетонов в присутствии катализатора $ZnCl_2 + HCl$ и 5 мол. % ферrocена активность системы повышается, в результате чего образуются жидкые и твердые полимеры, не содержащие железа, а также полимерные ферrocенсодержащие продукты.

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

Поступила в редакцию
4 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 253.
2. Пат. США 2709175, 1955.
3. Пат. США 2694721, 1954.
4. E. W. Neuse, Nature, 204, No. 4954, 179, 1964.
5. С. В. Светозарский и др., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 413, 1963.

TO THE QUESTION OF CONDENSATION OF FERROCENE WITH KETONES

T. A. Sokolinskaya, T. P. Vishnyakova, Ya. M. Paushkin, Ya. A. Popov

Summary

Polycondensation of ferrocene with ketones in presence of catalyst $ZnCl_2 + HCl$ has been studied at atmospheric pressure. At molar ratio of the monomers 1:2 soluble and unsoluble ferrocene-containing polymers are formed. Their behaviour has been studied. Small amounts of ferrocene promote polycondensation of ketones.