

УДК 541.64:537.7

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФЕРРОЦЕН- И БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ**

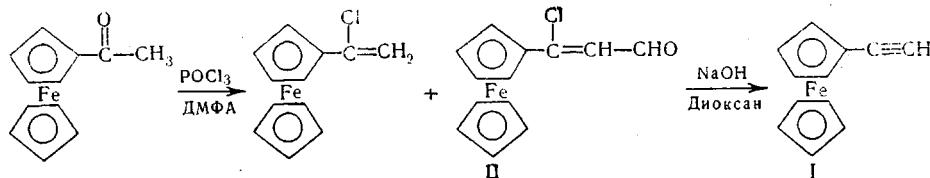
*Г. А. Юрлова, Ю. В. Чумаков, Т. М. Ежова,
Л. В. Джасиши, С. Л. Сосин, В. В. Коршак*

В работах Берлина с сотр. [1] по полимеризации алкильных, арильных и феноксипроизводных ацетилена отмечено влияние характера замещающих групп на их сопряжение с полиеновой цепью, что отражается на химических и электрофизических свойствах полимеров.

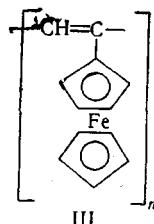
Цель данной работы — исследование электрофизическých свойств полимеров, у которых с полиеновой цепью связаны заместители, обладающие сильными электроноакцепторными (бор) и электронодонорными (ферроценовое ядро) свойствами.

Наличие парамагнитных свойств у ферроценсодержащих полимеров с системой сопряженных связей $> C = N -$ и $< C = C <$ установлено в [2, 3].

Объектами наших исследований служили полимеры ненасыщенных производных ферроцена: ферроцинилацетилена (I); (1-хлор-2-формил) винилферроцена (II) и соответствующего биспроизводного, получаемые изmono- и 1,1'-дикаетилферроцена по схеме и методике, приведенным в работе [4]



I, как показано в [5], подвергается термической циклотримеризации с образованием 1,2,4-триферроцинилбензола. Наши попытки полимеризовать этот мономер в присутствии комплексных катализаторов, таких как $NiBr_2 \cdot [P(C_6H_5)_3]_2$, а также карбонила кобальта и других в растворе в тетрагидрофуране по методике [6], также приводили к получению преимущественно коричневых порошкообразных продуктов, которые, судя по величине молекулярного веса, отвечали описанным в [5] циклотримерам. Одновременно с небольшим выходом (10%) получали черный нерастворимый в органических растворителях полимер, дающий сигнал ЭПР и обладающий, судя по данным элементарного анализа и ИК-спектрам, строением полиферроцинилацетилена.



Данные ЭПР ферроцен- и борсодержащего полимеров

Мономер	Обозначение полимера	ЭПР		$\Delta E, \text{ эв}$	$\rho_0, \text{ ом}\cdot\text{см}$	$\rho_{20}, \text{ ом}\cdot\text{см}$
		$N, \text{ спин/г}$	$\Delta H, \text{ э}$			
1,1'-Бис-(1-хлор-2-формилвинил)ферроцен	V	$6,2 \cdot 10^{19}$	4,5	0,76	$1,8 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{11}$
1-Хлор-2-формилвинилферроцен	IV	$1,4 \cdot 10^{19}$	4,5	0,86	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{11}$
Ферропенилацетилен	III	Широкий сигнал		4,44	$4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{11}$
Дибутиловый эфир этинилборной кислоты	VI	$6,1 \cdot 10^{18}$	4,5	6,68 *	$1 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^{11}$
1,1'-Дизопропенилферроцен	VII	Нет сигнала		—	—	$5 \cdot 10^{11}$
Ацетилен	ПАЦ	$1,9 \cdot 10^{18}$	3,6	2,1 *	$1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{16}$
				0,32 **		

* Низкотемпературный. ** Высокотемпературный.

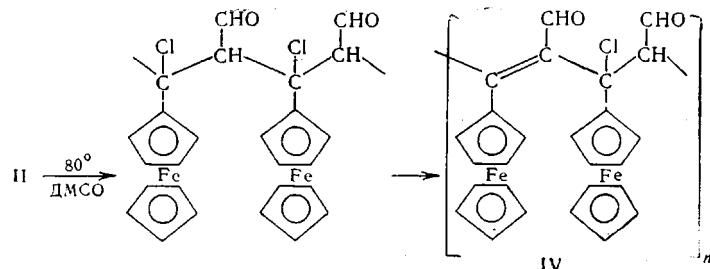
Для полимера III найдено, % : С 68,01; Н 4,65; Fe 27,05. $C_{12}H_{10}Fe$. Вычислено, % : С 68,57; Н 4,76; Fe 26,67.

В ИК-спектре III имеется поглощение в области 1600 см^{-1} (сопряженная связь $> C = C <$), 1000 и 1100 см^{-1} (незамещенное цикlopентадиенильное кольцо ферроцина) и отсутствует поглощение в области 2100 см^{-1} ($-C \equiv C-$).

Для сопоставления электрофизических свойств полимера III и других элементоорганических полимеров с системой сопряженных связей с поликацетиленом (ПАЦ), последний был получен полимеризацией ацетиlena в присутствии системы триизобутилалюминий — $TiCl_4$ (6 : 1) в растворе в n -гептане по методике [7]. При обработке I метилсульфинил-

метилнатрием ($MCMN$) $CH_3 - S - CH_2Na$, который был успешно применен в [8] как эффективный катализатор полимеризации фенилацетиlena в растворе в диметилсульфоксида (ДМСО), также получали преимущественно циклотримеры. Одновременно было установлено, что соединение II легко полимеризуется при нагревании в растворе в ДМСО (в ампулах в атмосфере аргона при $60-80^\circ$), как в присутствии различных количеств $MCMN$, так и без него. Полученные полимеры в виде черных нерастворимых порошков с т. разл. 300° обладают интенсивным сигналом ЭПР (таблица). Судя по данным элементарного анализа и ИК-спектрам, их образование сопровождается дегидрохлорированием (особенно в присутствии $MCMN$), в результате которого отщепляется почти половина присутствовавшего в мономере II хлора (содержание хлора в полимере 7, в мономере 13%).

В связи с этим строение полимера может быть представлено следующим образом:



Найдено, % : C 60,8; H 4,29; Fe 21,97; Cl 7,03. $C_{26}H_{21}Fe_2O_2Cl$ (IV). Вычислено, % : C 60,91; H 4,43; Fe 24,79; Cl 6,92.

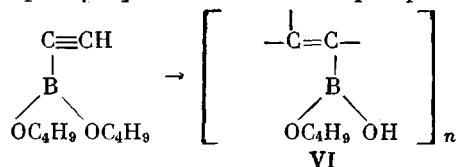
По данным ИК-спектров интенсивные раздельные полосы поглощения при 1600 и 1670 см^{-1} в мономере II, которые могут быть отнесены к

группе $\text{C}=\text{C}$ и $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ в α,β -ненасыщенных альдегидах [9], не исчезают в полученном полимере IV, но совмещаются с сохранением соответствующих максимумов. Сохраняются также полосы $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$.

Появление сигнала ЭПР в этом полимере обусловлено, по-видимому, наличием блоков сопряжения различной длины, которые чередуются с негидрохлорированными звенями, так что формула IV отражает суммарное соотношение этих участков. Подобное же строение имеет полимер V из 1,1'-бис-(1-хлор-2-формилвинил)ферроцена, полученного по той же методике [4] из диацетилферроцена.

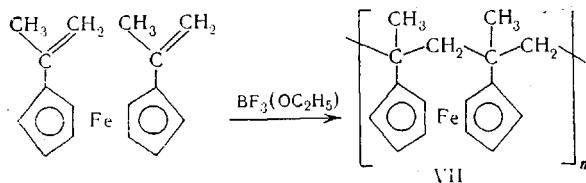
Борсодержащий полимер с системой сопряженных связей был получен при полимеризации дубитолового эфира этинилборной кислоты радиационным методом и в присутствии комплексного катализатора бромистый никель — трифенилfosфин.

Согласно [10], полимеризация этого мономера сопровождается изменением состава элементарного звена за счет отщепления части бутоксигруппы в виде дибутилового эфира и *n*-бутилового спирта. Данным элементарного анализа и ИК-спектров [10] отвечает полимер строения VI



Найдено, %: C 56,44; H 7,83; B 7,37. C₆H₁₀O₂B (VI). Вычислено, %: C 57,71; H 8,08; B 8,66.

Полимер VI, по-видимому, сплошной структуры [10] получен в виде черного нерастворимого порошка, обладающего интенсивным сигналом ЭПР. Были исследованы электрофизические свойства полимеров III—VI, ПАЦ и полимера VII, ранее полученного катионной полимеризацией 1,1'-дизопропенилфурроцена [11].



Найдено, %: C 72,36; H 6,95; Fe 19,98. $C_{16}H_{20}Fe$ (VII). Вычислено, %: C 72,20; H 6,84; Fe 20,98.

Этот полимер — желтый растворимый в бензole порошок с молекулярным весом 35 000; он не имеет системы сопряженных связей, не дает сигнала ЭПР, не проявляет изменения проводимости с температурой (рис. 1).

Для полимеров III—V и ПАЦ обнаружена экспоненциальная зависимость изменения удельного сопротивления от обратной температуры. Особенно резкое уменьшение сопротивления с ростом температуры обнаружено для борсодержащего полимера VI, для которого сопротивление уменьшается на четыре-пять порядков в очень узком интервале температур (20°). Это явление может быть связано, по-видимому, с сильным электроноакцепторным характером атома бора по отношению к сопряженной системе π -электронов полиеновой цепи.

Исследовали температурную зависимость проводимости и термоэлектродвижущей силы (термо-ЭДС) синтезированных полимеров. Измерения производили на образцах, представляющих собой таблетки диаметром 3 мм и толщиной 0,35 мм из спрессованного порошкообразного исходного материала с прижимными металлическими контактами и охранными кольцами, исключающими токи утечки. Исследования температурной зависимости проводимости для всех веществ проводили в вакууме 10^{-5} мм в интервале температур 20—200°. Результаты измерений приведены на

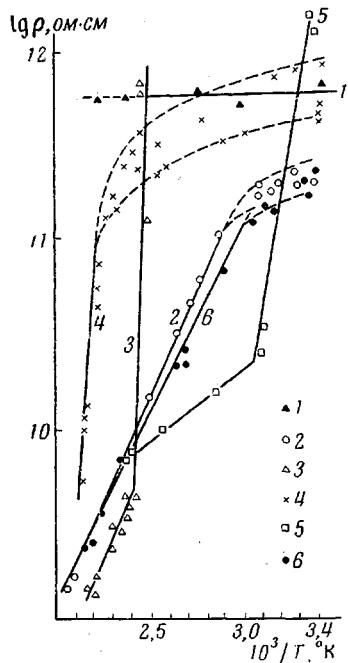


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления от обратной температуры:
1 — полимер VII, 2 — IV, 3 — VI, 4 — III, 5 — ПАЦ, 6 — V

Рис. 2. Зависимость термо-ЭДС от температуры:

1 — для полимера VI, при измерениях на воздухе; 2, 3 — для ПАЦ и VI (соответственно) при измерениях в вакууме 10^{-5} мм; 4 — для ПАЦ при измерениях на воздухе при 20—75°

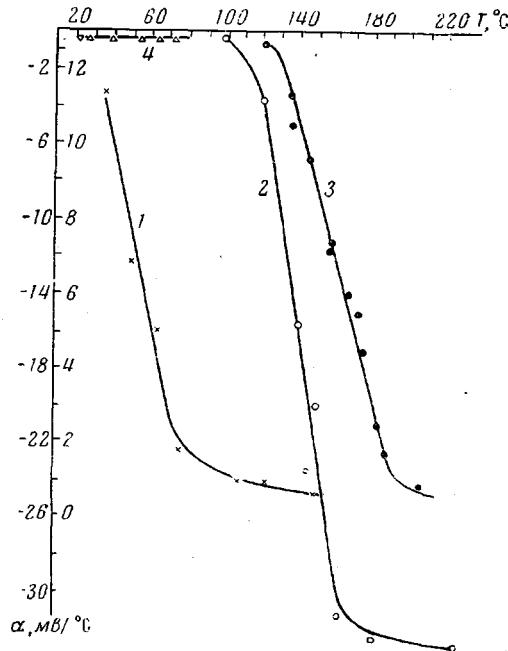


Рис. 2

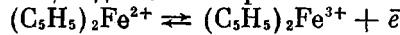
рис. 1 и в таблице. Кривые 3 и 5 рис. 1, соответствующие $\rho = f(T)$ для борсадержащего полимера и полиацетилена, качественно аналогичны. Приведенные зависимости воспроизведимы при многократных измерениях и указывают на то, что введение в качестве заместителей электроноакцепторных групп по отношению к полисопряженной полиеновой цепи влияет только на величину удельного сопротивления, не изменяя общей картины зависимости. Наличие изломов на этих кривых нельзя объяснить следствием перехода материала от примесной проводимости к собственной, так как энергия активации проводимости высокотемпературного участка значительно ниже, чем низкотемпературного. Этот эффект связывают с обратимыми структурными изменениями полимера. Наблюдаемый эффект для ПАЦ объясняется увеличением длины эффективного сопряжения при нагревании полимера, что обусловлено повышением подвижности отдельных фрагментов полиеновой цепи. Такое обратимое изменение подвижности подтверждается данными ЯМР [12, 13].

Вполне возможно, что наблюдаемый излом в высокотемпературной области на исследуемом нами ПАЦ (кривая 5 рис. 1) также связан с обра-

тимыми структурными изменениями. Наличие электроноакцепторной группы увеличивает энергию активации и низкотемпературного и высокотемпературного участков (таблица).

Введение в качестве заместителей электронодонорных групп по отношению к цепи полисопряжения (ферроценовое ядро) резко изменяет характер проводимости (кривые 2, 6 и 4 рис. 1). Появление излома на низкотемпературном участке в органических полупроводниках обычно связывают с механическими остаточными напряжениями, возникающими в образце при снятии усилия, развивающегося прессом, с адсорбцией кислорода и воды.

Многократные температурные измерения, в процессе которых происходит нагревание и охлаждение образцов, постепенно снимают эти напряжения и приводят к десорбции кислорода и воды, наклон низкотемпературного участка приближается к высокотемпературному участку зависимости $\rho = f(T)$. В случае ферроценсодержащих полимеров такого спрямления при многократном цикле измерений и десятичасовой предварительной выдержке в вакууме наблюдать не удалось. Возможно, что это явление связано со способностью дициклопентадиеновых соединений металлов переменной валентности обратимо окисляться, отдавая электроны



Наличие развитой поверхности впрессованных порошкообразных образцах ферроценсодержащих полимеров приводит к большому количеству поглощенного и адсорбированного кислорода, который не удаляется даже при многочасовой выдержке в вакууме.

Большой разброс точек низкотемпературного участка связан с адсорбией и десорбцией неконтролируемого количества кислорода и воды на частицах порошка.

С другой стороны, отсутствие низкотемпературного излома на ПАЦ и борсодержащем полимере VI по всей вероятности связано с легкой и необратимой окисляемостью VI и ПАЦ, в результате чего содержание некоторого количества связанного кислорода в образцах практически неизбежно.

Наибольший интерес представляет изменение характера температурной зависимости сопротивления ПАЦ, содержащего электронодонорную группу, ферроценовое ядро (полимеры III—V). Для полимеров IV и V, содержащих хлор и карбонильные группы, в области высоких температур наблюдается резкое понижение энергии активации проводимости. Величина последней для полимера III (кривая 4 рис. 1) составляет 4,44, для IV — 0,86 (кривая 2 рис. 1) и для V — 0,76 эв (кривая 6 рис. 1).

Из [12, 13] известно, что в случае ПАЦ происходит постепенное уменьшение разницы в энергиях активации высокотемпературного и низкотемпературного участков по мере увеличения глубины окисления. Изгиб в высокотемпературной области полностью пропадает при введении кислорода (24%). Авторы [12, 13] объясняют происходящее явление спивкой полимера, уменьшающей возможность вращения отдельных фрагментов цепи макромолекулы.

Аналогичный эффект в нашем случае может быть обусловлен протекающими в высокотемпературной области процессами дегидрохлорирования полимеров, что сопровождается увеличением эффективной длины со-

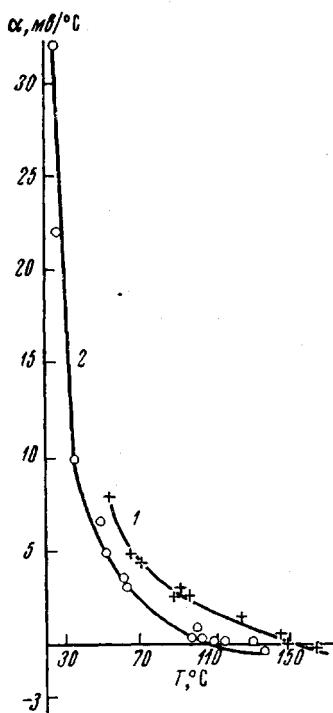


Рис. 3. Зависимость α от температуры для полимера IV при измерениях на воздухе (1) и в вакууме (2)

пряжения и уменьшением энергии активации. При этом естественно образование спицых трехмерных структур.

Знак носителей тока исследуемых полимерных материалов определялся на основании данных термо-ЭДС.

Дифференциальную термо-ЭДС измеряли по методике [14]. Измерительным прибором служил милливольтметр-электрометр В2-5. Прибор позволял измерять образцы с сопротивлением 10^{13} ом. Градиент температур между двумя измерительными электродами (медь-константановые термо-

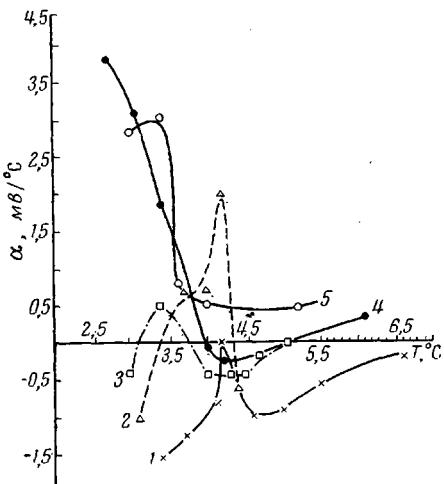


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость α от температуры для полимера V. Здесь и на рис. 5 номера кривых означают последовательность измерений образца

Рис. 5. Зависимость α от температуры для полимера IV при измерениях на воздухе

пары) по толщине образца составлял 30°. Интервал температур измерения термо-ЭДС находился в пределах 20—220°.

Скорость установления постоянной измеряемой температуры на торцах образца составляла 1 час.

Для ПАЦ знак термо-ЭДС отрицателен при измерениях, проведенных на воздухе (20—75°) (кривая 4 рис. 2), и при измерениях в вакууме (95—230°) (кривая 2 рис. 2). В то же время для борсодержащего полимера VI измерения на воздухе (30—150°) дают положительный знак термо-ЭДС, а в вакууме (120—210°) — отрицательный.

Прямая 4 характерна не только для ПАЦ, но и для полимера IV (таблица) ($\alpha < 0,2 \text{ мв/}^{\circ}\text{C}$). Для обоих этих веществ в диапазоне температур 20—75° на воздухе термо-ЭДС постоянна по величине и по знаку.

На рис. 3 приведены результаты измерений термо-ЭДС для структуры IV (таблица).

При измерениях на воздухе и в вакууме термо-ЭДС меняет знак при постепенном увеличении температуры. Однако в вакууме этот переход от отрицательного знака термо-ЭДС к положительному происходит раньше (в области 110° в вакууме и при 150° — на воздухе). И на воздухе и в вакууме на каждом образце проводилось по три цикла измерений. Величина термо-ЭДС для IV при температуре 170° равнялась $\approx -0,5 \text{ мв/}^{\circ}\text{C}$, в то время как на ПАЦ и борсодержащем полимере при той же температуре $\alpha = -31$ и $-5 \text{ мв/}^{\circ}\text{C}$ соответственно.

На рис. 4 показана зависимость $\alpha = f(T)$ для полимера V (таблица).

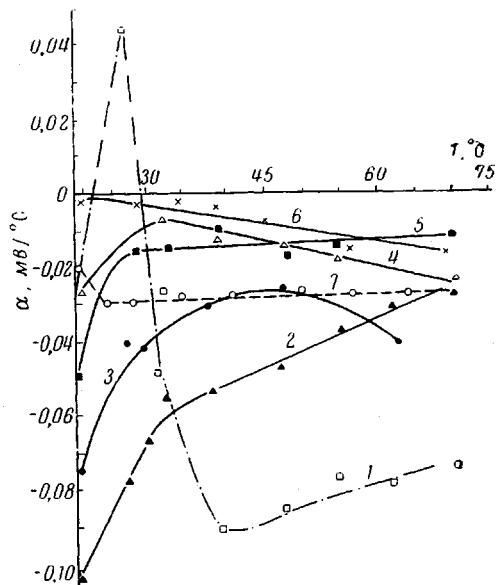


Рис. 5

Намечается определенная закономерность при периодическом повторении цикла измерений. Видоизменяясь, кривые все же монотонно поднимаются из отрицательной в положительную область значений термо-ЭДС. Номера кривых — последовательность измерений образца на воздухе.

На рис. 5 приведена температурная зависимость термо-ЭДС на воздухе для полимера IV. Очевидна тенденция при общем сохранении вида самой зависимости к уменьшению абсолютной величины термо-ЭДС. Величина термо-ЭДС в интервале температур 20—75° лежит в пределах $-0,1 \pm 0,001$ мв/°С.

Выводы

1. Синтезирован ряд новых типов элементоорганических полимеров с системой сопряженных связей, исследованы их электрофизические свойства и показано, что характер зависимости проводимости от температуры определяется свойствами заместителей в цепи сопряжения.

2. Присутствие электроноакцепторных заместителей в цепи полисопряжения (атомы бора) влияет только на величину удельного сопротивления, не изменяя общей картины зависимости по сравнению с полиакетиленом (ПАЦ).

3. Присутствие электронодонорных групп (ферrocен) резко изменяет характер проводимости в высокотемпературной области, что сказывается в спрямлении кривой по сравнению с ПАЦ.

4. Исследован характер температурной зависимости термо-ЭДС синтезированных веществ.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. М. Черкашин, И. П. Чернышева, Сб. Химия ацетилена, изд-во «Наука», 1968, стр. 331, 337.
2. Я. М. Паушкин, Б. В. Бочаров и др., Пласт. массы, 1964, № 9, 3.
3. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, 36, 2136, 1967.
4. M. Rosenblum, N. Brown et al., J. Organomet. Chem., 6, 173, 1966.
5. K. Schlägl, W. Steyer, Monatsh. Chem., 96, 1520, 1965.
6. W. E. Daniels, J. Organ. Chem., 29, 2936, 1964.
7. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кобалян и др., Арм. химич. ж., 19, 657, 1966.
8. J. Kriz, M. J. Benes, J. Peska, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 32, 4043, 1967.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 51.
10. В. В. Коршак, Т. М. Ежова, С. Л. Сосин, Докл. АН СССР, 188, 116, 1969.
11. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фруize, Докл. АН СССР, 179, 1124, 1966.
12. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968, стр. 459.
13. Ф. М. Насиров, Диссертация, 1965.
14. Л. Д. Розенштейн, Диссертация, 1961.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF FERROCENE- AND BORON-CONTAINING POLYMERS WITH A SYSTEM OF CONJUGATED BONDS

G. A. Yurlova, Yu. V. Chumakov, T. M. Ezhova, L. V. Dzhashi,
S. L. Sosin, V. V. Korshak

Summary

A number of new hetero-organic polymers with a system of conjugated bonds have been synthesized and their electrophysical properties have been investigated. The character of the temperature dependence of conductivity has been shown to be governed by the properties of the substituents in the conjugation chain. The presence of electron-accepting substituents (boron) affects only the resistivity value, without changing the general picture of the dependence, as compared with polyacetylene. The presence of electron-donating groups (ferrocene) changes sharply the character of conductivity in the high temperature region, which is reflected in the flattening of the curve, as compared with polyacetylene. The character of the temperature dependence of the thermo-e.m.f. of synthesized polymers has been also studied.