

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1973

УДК 541.64:547.35

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕРРОЦЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

*Б. Ф. Соколов, Т. П. Вишнякова, А. С. Кисленко*

Сополимеризацию ферроценилацетилены с фенилацетиленом проводили в растворе *n*-гептана в присутствии  $\text{AlCl}_3$  при  $-50$  и  $-70^\circ$ . Полученные соолигомеры разделяли на растворимые и нерастворимые в бензоле фракции. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения мономеров и их концентрации на выход и состав соолигомеров. Турбидиметрическое титрование в системе бензол — метанол при концентрации  $0,05 \text{ г}/100 \text{ мл}$  подтверждает однородность структуры соолигомеров. Продукты реакции являются твердыми веществами, не плавящимися до  $230^\circ$ , с молекулярным весом  $800$ — $1800$ . В спектре ЭПР они дают сигнал с числом неспаренных электронов  $10^{16}$ — $10^{18} \text{ спин}/\text{г}$ .

Создание термостойких материалов, обладающих полупроводниковыми, магнитными, катализитическими и другими цennыми свойствами, представляет значительный интерес. Особое место в этой проблеме занимают работы, связанные с получением полимеров с делокализованными  $\pi$ -электронами при полимеризации производных ацетиленов.

О получении полифенилацетиленов в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора сообщено в [1]. Попытка провести полимеризацию ферроценилацетиленов (ФЦА) термически при  $170$ — $180^\circ$ , а также на катализаторах  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  привела к получению продуктов циклопримеризации [2].

Линейный полиферроценилацетилен был получен впервые в [3] и позже в [4] полимеризацией ФЦА на  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ , а также под действием  $\gamma$ -радиации. В работе [5] сообщено о полимеризации ФЦА в присутствии перекиси бензоила; проведена сополимеризация ФЦА с изобутиленом [6] и изопропеном [7].

Настоящая работа посвящена изучению возможности сополимеризации ферроценилацетиленов (ФЦА) с его ароматическим аналогом — фенилацетиленом (ФА).

### Экспериментальная часть и результаты

Применяемый в работе ФЦА получали по методике [8] из  $\beta$ -ферроцинил- $\beta$ -хлоракролеина. Реактивный ФА ( $d_{40}^{20} 0,9295$ , т. кип.  $143^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,5524$ ) перед опытом перегоняли в инертной атмосфере. Сополимеризацию ФЦА с ФА проводили в растворе в *n*-гептане в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора в инертной атмосфере.

Сuspензию катализатора в *n*-гептане в количестве 20% от веса суммы мономеров помещали в колбу, которую предварительно продували очищенным и осущененным азотом. При постоянном перемешивании одновременно приливали 1,5 мл (15 ммоля) ФА и раствор 3,15 г (15 ммоля) ФЦА в 50 мл *n*-гептана. Реакцию проводили в течение нескольких часов, контролируя ход ее визуально по величине и плотности окраски пятен на хроматограммах, полученных в тонком слое на окиси алюминия марки ч. По идентичности нескольких хроматограмм судили об окончании реакции. Реакцию прекращали добавлением 50 мл абсолютного метанола, после чего реакционную массу отфильтровывали, осадок на фильтре промывали метанолом, водой и сушили. После обработки осадка бензолом в растворе оставалась фракция с более низким молекулярным весом; нерастворимую часть сушили в вакууме при комнатной температуре. Из раствора в бензоле полимер осаждали в двухкратный избыток метанола, очищали двухкратным переосаждением, отфильтровывали и сушили.

Было изучено влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения мономеров и их концентрации в растворе в *n*-гептане на выход и состав сополимеров (таблица).

Выход продуктов реакции увеличивается с ростом температуры, достигая максимума (47,3%) при 70°. При продолжительности реакции более 3,5 час. наблюдается понижение выхода продуктов, что может быть связано с процессами деполимеризации. Увеличение выхода продуктов реакции при увеличении количества ФЦА в зоне реакции от 9,8 до 50% происходит, вероятно, из-за возможного сокатализитического эффекта ФЦА (в работе [9], посвященной полимеризации ацетиленовых соединений, в качестве катализатора указывается система, содержащая дицикlopентадиенилникель).

**Сополимеризация ФЦА с ФА в присутствии  $\text{AlCl}_3$**   
**(Растворитель *n*-гептан, количество  $\text{AlCl}_3$  20% от веса суммы мономеров,**  
**общая концентрация мономеров 0,5 моль/л.)**

Мольное соотношение ФЦА : ФА	T, °C	Время, часы	Выход продуктов реакции, %		$\bar{M}_n$ растворимой фракции	Мольное соотношение ФЦА и ФА в соолигомере
			растворимых в бензole	нерастворимых в бензole		
1,0	50	6,0	—	—	—	—
1,0	35	6,0	1,0	0,1	1265	1:1
1,0	55	6,0	6,7	1,4	1300	1:1
1,0	70	6,0	22,1	13,7	1280	1:1
1,0	70	1,0	25,9	13,2	875	1:2
1,0	70	3,5	38,9	8,4	1070	1:1
1,0	70	10,0	7,3	29,2	860	1:2
0,33	70	6,0	24,4	10,8	940	1:6
0,14	70	6,0	24,2	6,2	1250	1:10
0,10	70	6,0	21,8	4,9	1760	1:15
1*	70	6,0	9,6	19,2	970	1:1
1**	70	6,0	29,5	7,8	1650	1:1

\* Концентрация 0,05 моль/л; \*\* 0,3 моль/л.

Как показали исследования, выход продуктов реакции незначительно зависит от соотношения мономеров: при уменьшении доли вводимого в реакцию ФЦА в три раза выход сополимера не изменяется; при изменении в семь и десять раз выход уменьшается на 5,4 и 9,2% соответственно, но при этом существенно понижается содержание в сополимере железа. Так же незначительно влияет на выход продуктов реакции изменение концентрации мономеров в интервале 50–500 ммоль/л.

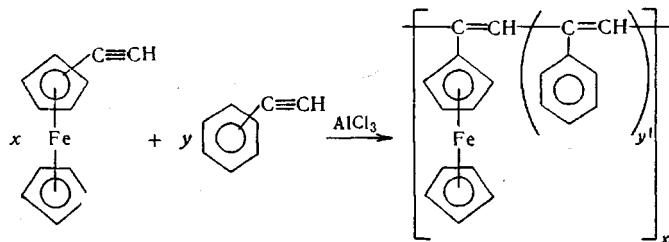
Для установления природы полученных продуктов проводили турбидиметрическое титрование полиферроцинилацетилена, полифенилацетилена, их механической смеси и полученных сополимеров.

Для исследования были выбраны соолигомеры, содержащие 11,25; 21,80 и 49,00% ФЦА. Механические смеси готовили с такими же составами, что и продукты сополимеризации. Турбидиметрическое титрование проводили на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56-2 при 20° со светофильтром № 7 ( $\lambda=582 \text{ нм}$ ), объем кюветы 15 мл. Растворы готовили в криоскопическом бензole с начальной концентрацией 0,05 г/100 мл. Осадителем являлся метиловый спирт (х.ч.). Начальный объем титруемого раствора  $V_0$  составлял 6 мл. Растворитель и осадитель перед опытом фильтровали через стеклянный фильтр № 4. Исправленную на разбавление осадителем максимальную оптическую плотность, соответствующую выделению из раствора осадителем всего полимера, вычисляли по формуле  $D_{\text{испр}} = D_{\text{набл}}(V_0 + V/V_0)$ , где  $V$  – объем осадителя.

Из кривых турбидиметрического титрования для образца, содержащего 21,80% ФЦА (рис. 1), видно, что вначале осаждается нерастворимый в метаноле полиферроцилацетилен; максимальное количество осадителя (до 200 об. %) расходуется на титрование полифенилацетиленов. Сополимер и механическая смесь занимают промежуточное положение. Кривая турбидиметрического титрования соолигомера не имеет излома, характерного для механических смесей. Это свидетельствует об однородности полученных продуктов сополимеризации.

Продукты реакции — сополимеры ФЦА с ФА, а также небольшое количество (до 2%) смеси полиферроцилацетиленов и полифенилацетиленов; оставшаяся часть — непрореагировавшие мономеры. Продуктов циклотримеризации в реакционной смеси не обнаружено. Как показано ранее [3], полимеризация ФЦА в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора не приводит к образованию грифферроцинилбензола. Образцы соолигомеров ФЦА с ФА, предназначенные для анализа, очищали фракционированием. Это твердые вещества коричневого цвета, не плавящиеся до  $230^\circ$ . По данным элементного анализа, соотношение звеньев ФЦА и ФА колеблется от 1:1 до 1:15 в зависимости от условий реакции (оценивали по содержанию железа).

На основании полученных данных реакция сополимеризации ферроцилацетиленов с фенилацетиленом может быть представлена следующей схемой:



Из сравнения ИК-спектров полученных сополимеров и исходных мономеров (рис. 2) видно, что в сополимерных продуктах отсутствуют полосы поглощения концевой ацетиленовой группы ( $2100$  и  $2300 \text{ cm}^{-1}$ ), в то же время в низкомолекулярном продукте сополимеризации ( $\bar{M}_n=940$ ) полоса поглощения  $1670 \text{ cm}^{-1}$  может быть отнесена к полиеновой структуре [10]; более широкая полоса поглощения в области  $1650$ – $1680 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается у продукта с более высоким молекулярным весом ( $\bar{M}_n=1760$ ). У обоих продуктов сополимеризации сохраняются полосы поглощения ферроценовой структуры ( $1008$ ,  $1110$ ,  $3100 \text{ cm}^{-1}$ ) и ароматического кольца ( $755$ ,  $1500$ ,  $1600$ ,  $3040$ ,  $3070 \text{ cm}^{-1}$ ).

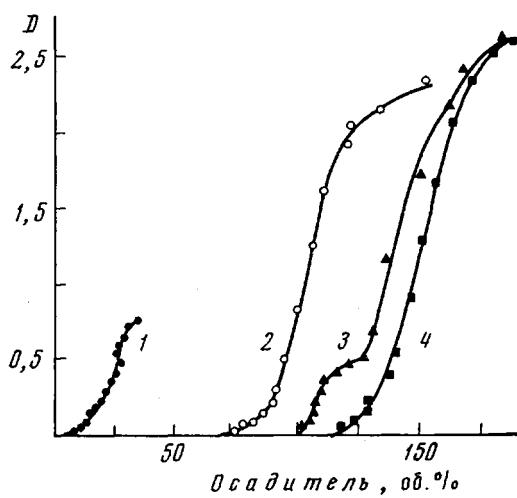


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — полиферроцилацетилен; 2 — соолигомер ФЦА с ФА, содержащий 21,8% ФЦА; 3 — механическая смесь 78,2% полифенилацетиленов и 21,8% полиферроцилацетиленов; 4 — полифенилацетилен

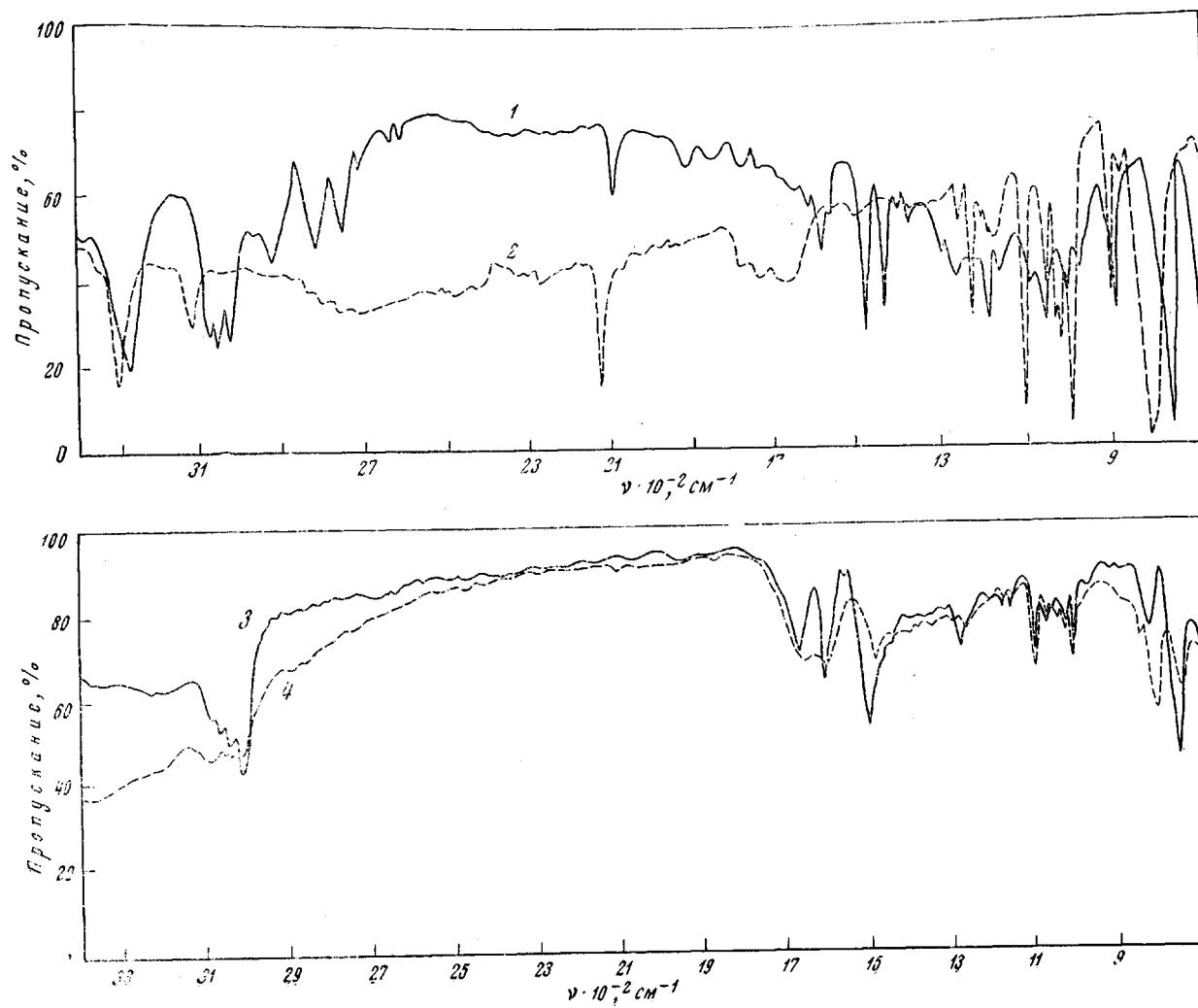


Рис. 2. ИК-спектры ФА  
(1), ФЦА (2) и сополи-  
меров ФА и ФЦА с мол.  
весом 940 и 1760 соотв-  
ственно (3, 4)

Как показали исследования, все полученные соолигомеры дают сигнал ЭПР — узкий симметричный синглет без сверхтонкой структуры с числом неспаренных электронов  $10^{16}—10^{18}$  спин/г.

Зависимость электропроводности от температуры имеет экспоненциальный характер, при этом  $\sigma_{50}=1,1 \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

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

Поступила в редакцию  
10 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kambara, H. Noguchi, Makromolek. Chem., **73**, 244, 1964.
2. K. Schlögl, H. Soukup, Monatsh. Chem., **99**, 927, 1968.
3. Б. Ф. Соколов, Сб. Нефть и газ, Тр. МИНХ и ГП им. Губкина, 1971, стр. 145.
4. J. Nakashima, J. Kunitake, C. Aso, Makromolek. Chem., **157**, 73, 1972.
5. G. Semionescu, T. Lixandru, J. Mazilu, L. Tătaru, Makromolek. Chem., **147**, 69, 1971.
6. Я. М. Пашкин, Б. Ф. Соколов, Т. П. Вишнякова, О. Г. Глазкова, Докл. АН СССР, **206**, 664, 1972.
7. Я. М. Пашкин, Л. И. Толстых, Т. П. Вишнякова, Б. Ф. Соколов, Г. М. Игнатьева, Докл. АН СССР, **208**, 853, 1973.
8. M. Rosenblum, N. Brown, J. Ropemeyer, M. Applebaum, J. Organomet. Chem., **6**, 173, 1966.
9. M. Dubeck, A. H. Filley, Пат. США 3256260, 1966; Chem. Abstrs, **65**, 7307, 1966.
10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.