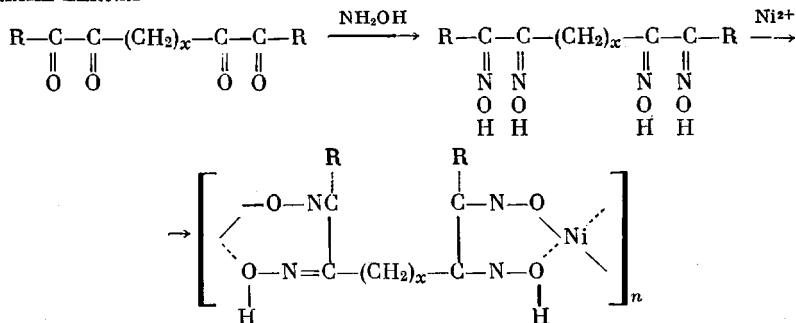


УДК 541.64:542.953

О ПОЛИМЕРАХ ФЕРРОЦЕНА

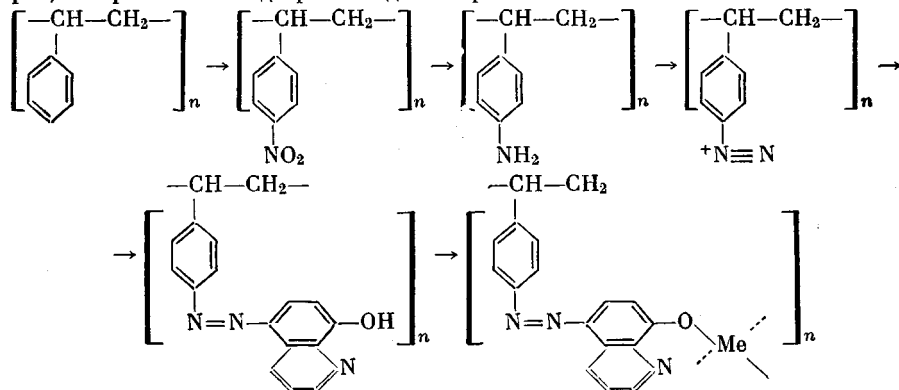
Х. Д. Лорковский

Для синтеза металлсодержащих полимеров в основном имеются три возможности. Поликоординация, которая заключается в поликонденсации солей металлов с низкомолекулярными полифункциональными соединениями. Примером может служить перевод тетракетона в тетраоксим и последующая поликоординация последнего с солями никеля



Однако получение полимеров с достаточно высоким молекулярным весом по этому методу оказывается затруднительным.

Координация атомов металла с предварительно образованными полимерными хелатообразователями. В этом случае ионы металлов присоединяются к уже ранее синтезированным макромолекулам, содержащим подходящие группы. Так, например, полистирол может быть переведен в полиамино-стирол, который затем подвергается диазотированию и сочетанию с 8-оксихинолином.



Получаемый при этом продукт реакции образует хелатные комплексы с солями металлов. Этот метод позволяет, однако, вводить металлы только в боковые цепи, а не в основную цепь макромолекул.

Синтез полимеров при помощи функциональных групп уже существующих комплексов металлов. Исходным материалом в этом случае служат органометаллические соединения, из которых при участии их функциональных групп, обычными методами полимерной химии можно получать высокомолекулярные соединения. Необходимой предпосылкой при этом является наличие стабильных и легко замещаемых комплексов металлов, что для железа оказалось возможным только с появлением ферроцена.

При выборе ферроцена в качестве исходного соединения для синтеза металлоорганических мономеров и полимеров мы имели в виду его доступность, высокую термическую устойчивость и устойчивость к окислению

воздухом, стойкость к кислотам и щелочам, легкость электрофильных реакций замещения (например, синтез диацетилферроцена по Фриделю — Крафтсу протекает в более мягких условиях, чем синтез диацетилбензола).

Ферроцен можно обратимо окислять в ферроциний-ион. Окислительно-восстановительная система ферроцен — ферроциний-ион открывает возможность синтеза электронообменных смол. Кроме того, обратимая окисляемость позволяет применять ферроцен при реакции полимеризации с окислительно-восстановительной системой в качестве компонента катализатора.

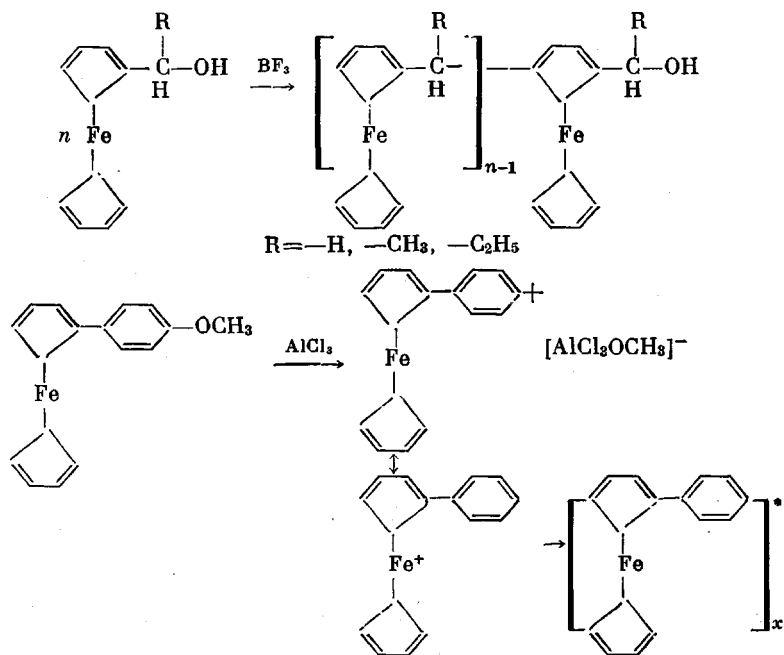
Интенсивное поглощение УФ-излучения ферроценом позволяет применять его в качестве абсорбента УФ-лучей.

Синтез органических полупроводников, содержащих не только *p*-, но и *d*-электроны, проводят путем введения ферроцена в полимеры с системой сопряженных двойных связей. Учитывая, что *dl*-орбитали обладают повышенной пространственной симметрией, чем *pl*-орбитали, можно предположить, что такие соединения имеют значительную степень делокализации электронов даже в отсутствие копланарности.

Работы, проводившиеся нами, преследовали цель введения ферроцена в полимеры и изучение возможности использования специальных свойств ферроцена для производства пластических масс.

Производные ферроцена в качестве исходных веществ для синтеза полимеров. Практически все известные в химии высокомолекулярных соединений типы реакций были уже использованы для получения ферроценосодержащих полимеров. С производными ферроцена проводили реакции полимеризации, поликонденсации, полиаддукции, полирекомбинации, а также некоторые специальные синтезы. В данной работе не будут рассмотрены реакции полимеризации и полирекомбинации.

Нами был найден один особенно легкий метод синтеза полимеров, основанный на поликонденсации ферроценовых спиртов в присутствии фторида бора в качестве катализатора [1]



* Здесь и далее по тексту приведены схематические, а не истинные формулы молекул производных ферроцена.

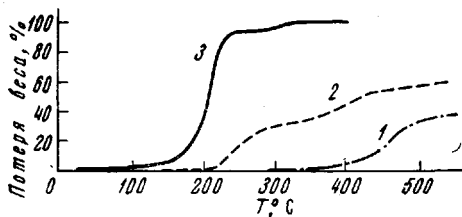


Рис. 1. Термогравиметрические кривые поли-1-метилферроцена (мол. вес 3460) (1), ферроцендикарбоновой кислоты (2) и ферроцена (3)

В частности, удавалось получать полимеры исходя из оксиметилферроцена, α -оксиэтилферроцена и α -оксибензилферроцена. Однако реакция поликонденсации протекает лишь с такими ферроценовыми спиртами, гидроксильная группа которых расположена на α -углеродном атоме боковых цепей. Поликонденсацию проводили как в расплаве, так и в растворе.

Полученные с высоким выходом продукты представляют собой порошки желто-зеленого цвета со средним молекулярным весом $\bar{M} = 3000$ и т. размягч. $130-145^\circ$. Из растворов в бензоле удается получить литьем хрупкие пленки. Если в качестве исходного соединения для поликонденсации применять двухатомный спирт ферроцена, то в результате получается нерастворимый в бензоле и неплавкий продукт.

При использовании одноатомных ферроценовых спиртов наиболее высокомолекулярные продукты получены при поликонденсации в расплаве. Более длительное нагревание раствора полимера в бензоле не приводит к увеличению молекулярного веса в результате влияния образующейся равновесной воды. При удалении воды из реакционной системы азеотропной дистилляцией удавалось получать продукты с $\bar{M} = 5300$. Определение термической устойчивости полимеров с помощью термогравиметрического метода в сравнении с ферроценом и ферроцендикарбоновой кислотой (рис. 1) показало, что при 400° потеря веса составляет 5%. Сначала предположили, что причиной этого является относительно невысокий молекулярный вес полимеров. Поэтому было проведено фракционирование путем дробного осаждения из раствора, причем были получены фракции с молекулярными весами 1700—9800. Сравнение результатов ТГА полученных фракций показало, однако, отсутствие заметных различий в отношении их термической устойчивости. Это свидетельствует о том, что недостаточная термическая устойчивость полимеров связана с их структурными особенностями.

В работе [2] поликонденсацию ферроценовых спиртов осуществили с использованием в качестве катализатора хлористого цинка и получили полимеры, аналогичные вышеописанным.

По нашему мнению, причинами легкого протекания поликонденсации являются здесь следующие факторы:

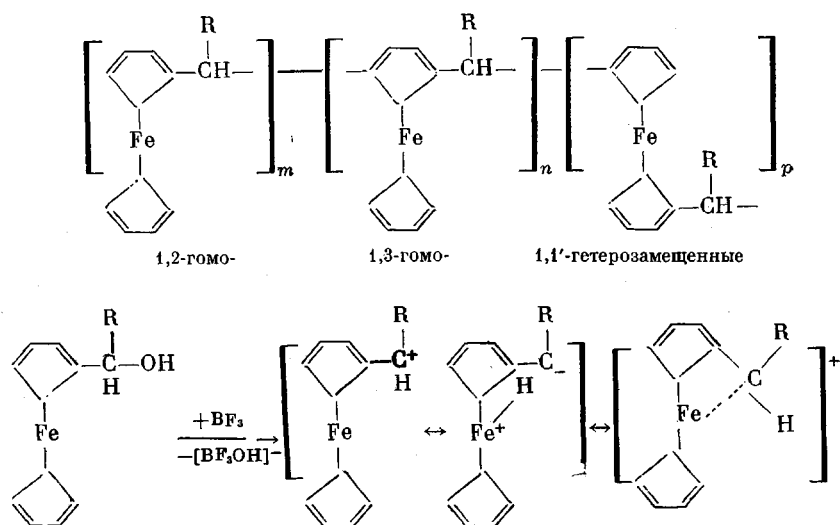
1) у ферроцена способность к реакциям электрофильного замещения выражена более сильно, чем у бензола. Реакционноспособность ферроцена в отношении электрофильных соединений сравнима с реакционноспособностью анизола;

2) все α -ферроценилкарбинильные производные отличаются сильной тенденцией к ионизации. Поляризация связи C—O настолько усиливается фторидом бора, что образуются ферроценилкарбониевые ионы, способные стабилизироваться в результате миграции положительного заряда к железу.

Эта мезомерная структура металлкарбокатиона способна обусловить значительную тенденцию ферроценовых спиртов к ионизации. Становится также понятным, почему поликонденсация проходит лишь в случае ферроценовых α -спиртов.

При поликонденсации ферроценилкарбониевые ионы должны замещать атом водорода соседней молекулы α -оксиалкилферроцена. Для этого принципиально имеются три возможности, а именно: атака может осуществиться в α - или β -положения замещенного кольца или в незамещенном кольце (1,2-гомо-, 1,3-гомо- и 1,1-гетерозамещения). Индукционный

эффект и эффект сверхсопряжения способствуют гомозамещению (1,2- или 1,3-). Из пространственных причин наиболее вероятным является здесь 1,3-дизамещение.



Возможность различия между этими видами связывания дает ИК-спектроскопия. Производные ферроцена, имеющие незамещенное пятичленное кольцо, обладают двумя характерными полосами поглощения при 9 и 10 $\mu\text{к}$, исчезающими при 1,1-дизамещении. Спектры полученных нами полимеров имеют еще обе полосы, что указывает на прохождение, по крайней мере, частичной гомополимеризации. Измерением интенсивности полосы при 9 $\mu\text{к}$ удалось определить процентное содержание гомааннулярного замещения. При низком молекулярном весе оно равно 75%, а по мере увеличения молекулярного веса понижается примерно до 50%.

В дальнейшем мы проводили сопоставление полученных полимеров с полимерами, синтезированными Несмеяновым и сотр. [3] взаимодействием ферроцена с метиленхлоридом или этиленхлоридом в присутствии AlCl_3 . При этом также получены полимеры, в которых ферроценовые группы чередуются с алкиленовыми группами, но выход в этом случае оказывается невысоким (2–3%), поскольку алкиленхлориды не являются очень активными в реакциях Фриделя–Крафтса (метиленхлорид нередко применяют даже в качестве инертного растворителя). Этим путем удается получать полимеры с незамещенным α -углеродным атомом.

Структура полимерного продукта на основе ферроцена и метиленхлорида должна была бы быть идентична полученным нами полимерам на основе оксиметилферроцена. Молекулярные веса полимеров, полученных в [3], лежат в пределах 1000–2000; эти полимеры интересны в том отношении, что имеют аномальные оптически-магнитные свойства и обладают сигналом ЭПР. Однако сопряжение прерывается за счет метиленовых и этиленовых мостиков между ядрами ферроцена. Установить наличие соответствующих сигналов ЭПР мы не смогли. Позднее в [4] было показано, что наличие сигнала ЭПР связано с присутствием следов парамагнитных примесей.

В дополнение к полимерам ферроцена, не содержащим других гетероатомов, кроме железа, следует отметить, что делались попытки синтезировать такие полимеры, в которых ферроценовые звенья непосредственно связаны между собой без промежуточных группировок. Так, например, Раушом [5] были получены полиферроценилены термическим разложением полиртутьферроценов в присутствии порошка серебра. Некоторые другие авторы также синтезировали полиферроценилены путем взаимодействия дилитийферроцена с безводным хлоридом кобальта.

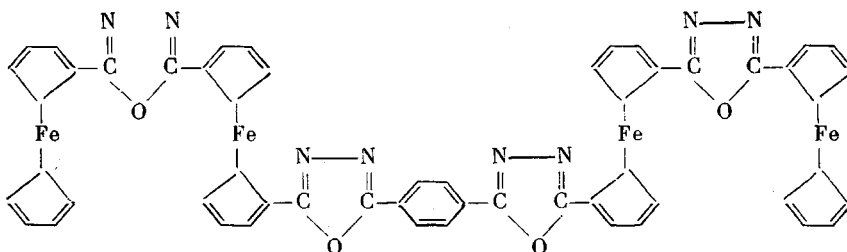
Помимо полимеров ферроцена, не содержащих мостиковых звеньев или содержащих лишь углеводородные мостики, в литературе описаны многочисленные полимеры ферроцена с функциональными группами. Так, например, ввиду легкой доступности ферроцендикарбоновой кислоты рядом методов были синтезированы поликонденсацией на поверхности раздела фаз полиэфир и полиамиды [6, 7].

Мы также пробовали получить полиэфиры на основе ферроцена, исходя, однако, из двухатомных ферроценовых спиртов, путем их этерификации. Такие полиэфиры удавалось получать лишь в очень редких случаях, так как при этом протекают две конкурирующие реакции: внутримолекулярного отщепления воды от ферроценовых спиртов с образованием дивинильных производных ферроцена и полимеризации последних; отщепления воды от двухатомных ферроценовых спиртов с образованием внутримолекулярной простой эфирной связи.

Для синтеза полимеров ферроцена, содержащих помимо ферроцена еще другие гетероциклы, в частности оксадиазольные, нами были выбраны два основных направления. Взаимодействием дихлорангидрида ферроцендикарбоновой кислоты с гидразином, оксалилдигидразидом, адипинилдигидразидом или изофталилдигидразидом были получены полигидразиды. При этом в качестве растворителя применяли гексаметилфосфорамид. Затем полигидразиды подвергали дегидратации POCl_3 , что сопровождалось циклизацией гидразидной структуры в оксадиазольную систему.

По другому способу полиоксадиазолы получали взаимодействием бистетразолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в одну стадию. Полученные полиферроценилен-1,3,4-оксадиазолы исследовали методом ТГА в азоте. До 300° наблюдается лишь незначительная потеря веса ($\sim 5\%$), а при дальнейшем повышении температуры интенсивность процессов деструкции быстро увеличивается (рис. 2). Таким образом, в отношении термической устойчивости и эти полимеры не оправдали наших ожиданий. По-видимому, причина недостаточной термической устойчивости этих поли-1,3,4-оксадиазолов заключается во влиянии примесей или частичном отклонении от заданной структуры, а не в наличии ферроценовых групп в макромолекуле. Выяснение этого вопроса с наибольшей степенью надежности возможно путем синтеза и исследования модельного соединения с точно известной структурой и с достаточно высоким молекулярным весом.

После проведения ряда ориентировочных опытов нам удалось синтезировать соответствующий олигомер, содержащий ферроценовые группы. Исходя из 1'-карбометокси-1'-хлорформилферроцена и 5-ферроценилтетразола в N,N -диэтиланилине был получен 2-[1'-карбометоксиферроценил-(1)]-5-ферроценил-1,3,4-оксадиазол. После омыления эфирной группы образовавшуюся карбоновую кислоту подвергали действию оксалилхлорида. При реакции 2 молей полученного при этом хлорангидрида с 1 молем 1,4-бис-[тетрацилил-(5)]-бензола был получен олигомерный продукт с молекулярным весом 1086, состоящий из четырех ферроценовых групп, четырех 1,3,4-оксадиазольных колец и одной p -фениленовой группы.



Попытка введения 1,1'-ферроцениленовой группы вместо *n*-фениленовой, т. е. взаимодействия этого хлорангидрида с 1,1'-бис-[тетрацоллил-(5)]-ферроценом, осталась безуспешной, так как плохая растворимость указанного бис-тетразола требует большей продолжительности реакции и более высоких температур. Кроме того, в этих условиях происходит в значительной степени разложение хлорангидрида. Замена 1,1'-ферроцениленовой группы *n*-фениленовой не может, однако, оказывать отрицательного влияния на термическую устойчивость олигомера. На примере этого соединения можно установить, влияет ли наличие ферроценовых групп на термическую устойчивость 1,3,4-оксадиазольных циклов, так как и в данном случае два гетероцикла замещены в положении 2 и 5 ферроценом.

Определение термической устойчивости олигомера проводили термогравиметрическим методом в атмосфере азота при скорости подъема температуры 2 град/мин. Начиная с 200°, наблюдалась значительная потеря веса, в то время как при 450° происходило полное разложение этого соединения.

В заключение нами была сделана попытка выделить продукты разложения. Для этого олигомерный ферроценсодержащий оксадиазол нагревали до 280° в аппарате для возгонки. В течение 90 мин. на поверхности холодильника осаждалось желтое вещество в количестве, равном 70% всей потери веса при возгонке. При помощи ИК-спектроскопии и определения депрессии температуры плавления при смешении удалось идентифицировать это вещество как цианоферроцен. В спектре остатка черного цвета не наблюдалось типичных полос ферроцена. Это значит, что 1,1'-ферроцениленовые группы разлагаются уже при температурах ниже 300°. При дальнейшем нагревании до 400° на металлической бане возгонялось еще незначительное количество бесцветного соединения, которое методом ИК-спектроскопии удалось идентифицировать как динитрил терефталевой кислоты. Образование цианоферроцена и динитрила терефталевой кислоты можно объяснить расщеплением связей C—O и N—N 1,3,4-оксадиазольных циклов.

Таким образом, результаты исследования продуктов пиролиза показывают, что ограниченная термическая устойчивость поли-(1,1'-ферроценилен-1,3,4-оксадиазолов) вызывается как неустойчивостью ферроцена, так и нестабильностью замещенных ферроценом 1,3,4-оксадиазольных циклов.

То, что ферроцен после его введения в полимерную цепь не придает ей высокой термической устойчивости, не является неожиданным. Так, в первых опубликованных работах по термической устойчивости ферроцена указывалось, что начало разложения наблюдается при 470°; по новейшим исследованиям, относительно быстрое разложение начинается уже при 400°.

Ввиду того, что при замещении ферроцена и последующем образовании полимера нарушается симметрия молекулы, можно предположить, что в результате этого термическая устойчивость еще более понижается.

Рассмотрим теперь реакции полиприсоединения с производными ферроцена, в частности образование соответствующих полиуретанов. Последние можно было бы получить взаимодействием ферроценовых спиртов с

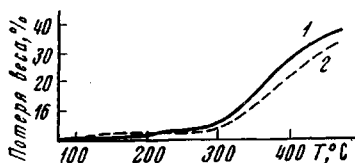
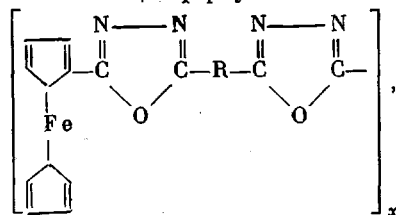
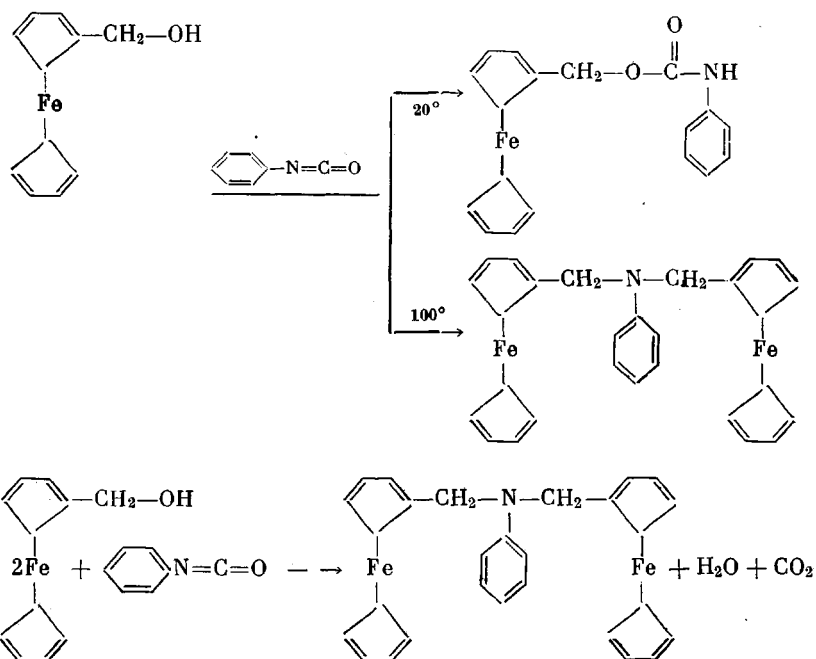


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая полиферроцен-1,3,4-оксадиазолов общей формулы



где R = *n*-C₆H₄ (1) и *m*-C₆H₄ (2)

изоцианатами. При попытке синтезировать такие полиуретаны, мы получили совершенно неожиданные результаты.



При взаимодействии оксиметилферроцена с фенилизоцианатом при комнатной температуре образуется, как и в других случаях, уретан. Но при проведении той же реакции в толуоле при 100° в качестве основ-

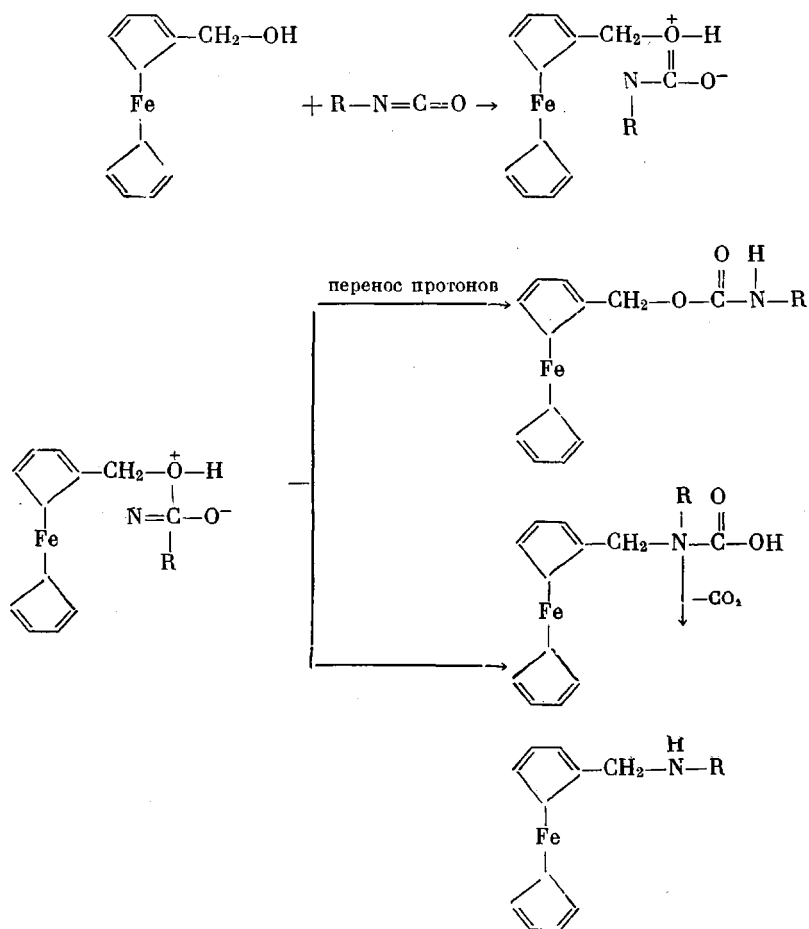
Химические сдвиги протонов некоторых ферроценовых соединений

Соединение	R	Протоны ферроценового кольца *, м. д.	Интенсивность
	C ₆ H ₅	6,06 (с)	9
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	6,06 (с)	9
	C ₆ H ₅	5,96 (т) 6,12 (т)	4 4
	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	5,99 (т) 6,12 (т)	4 4
	Нафтил	5,79 (т) 5,95 (т)	4 4

* с — синглет, т — триплет.

ного продукта реакции получено совсем другое кристаллическое соединение, не содержащее кислорода и не дающее характерных для уретанов полос в ИК-спектре. По данным элементного анализа, это вещество является третичным амином. Это первый, известный нам случай получения третичного амина взаимодействием эфира изоциановой кислоты со спиртами. В итоге амин образуется из одной молекулы изоцианата и двух молекул спирта с отщеплением от каждой молекулы спирта CO_2 и воды, причем образующаяся вода вновь реагирует с избыточным изоцианатом с образованием анилина и дифенилмочевины.

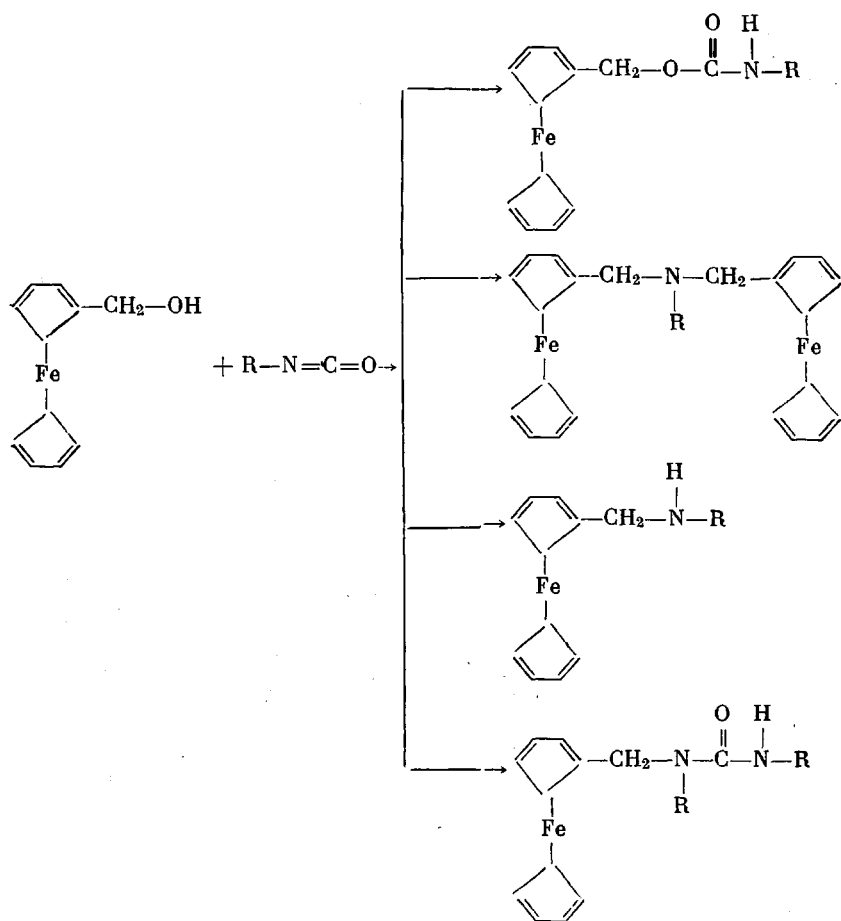
По нашему мнению, первая стадия образования амина протекает точно так же, как и в случае образования уретана



В зависимости от миграции протона или карбониевого иона к электронной паре атома азота, т. е. от того, что преобладает — основность или нуклеофильность, эта стадия может протекать либо с образованием уретана, либо с образованием вторичного амина.

В случае миграции ферроцилкарбониевого иона сначала образуется N-замещенная карбаминовая кислота, распадающаяся затем на CO_2 и вторичный амин.

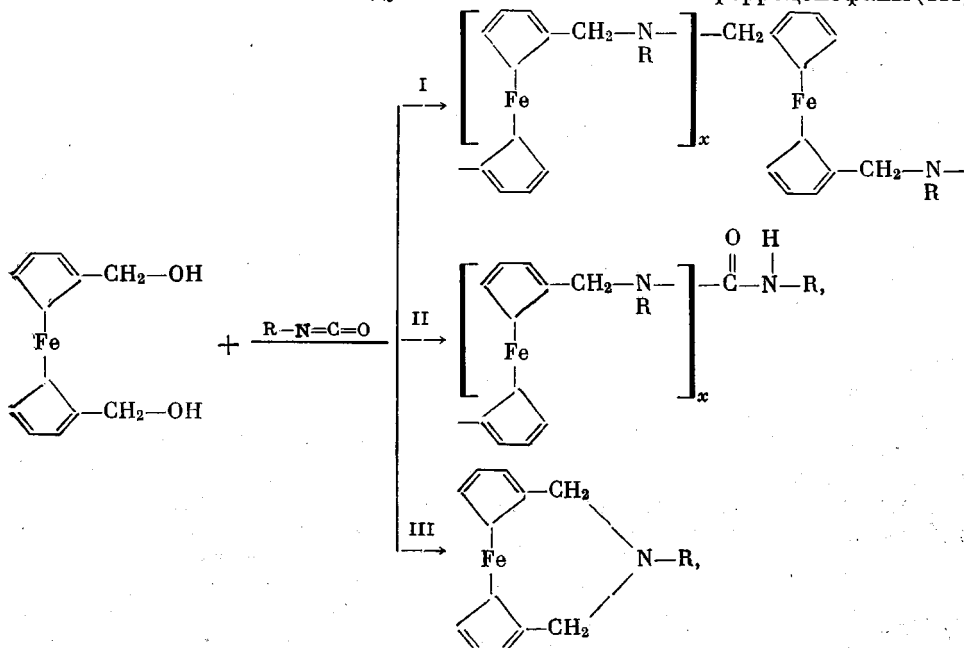
Ниже приведены возможные продукты реакции, которые могут образовываться при взаимодействии ферроценовых спиртов с изоцианатами



Согласно этой схеме, могут образовываться уретаны, третичные и вторичные амины. Кроме того, нами была найдена еще одна конкурирующая реакция по отношению к образованию третичного амина. В некоторых случаях вторичный амин реагирует с изоцианатом с образованием ферроцендилметилзамещенной мочевины.

Особый интерес для химии полимеров должны представлять, однако, реакции двухатомных ферроценовых спиртов с моноизоцианатами, которые позволили бы открыть новый путь синтеза полимерных аминов. Как известно, для проведения реакций поликонденсации или полиприсоединения в качестве исходных продуктов в основном всегда требуются бифункциональные соединения. Однако при синтезе ферроценосодержащих аминов происходит реакция моноизоцианата с гидроксильными группами двух молекул спирта с образованием третичного амина, т. е. моноизоцианат практически ведет себя подобно бифункциональному соединению. Поэтому в принципе было бы возможно получать также полимерные амины взаимодействием двухатомных спиртов с моноизоцианатами. Однако две причины препятствуют проведению таких синтезов. Наблюдаемое при применении ряда изоцианатов образование ферроцендилметилмочевины приводит к быстрому обрыву цепи, что позволяет получать лишь продукты с молекулярным весом 1000—15 000. Второй конкурирующей реакцией является реакция циклизации, при которой обе гидроксильные группы ферроценового спирта реагируют с одной молекулой моноизоцианата. Получаемые при этом циклизированные ферроценамины с замкнутыми мостиками по Люттрингаузу были обозначены как анса-соединения, а по предложенной Крамом новейшей номенклатуре они принадлежат,

как и все мостичные ароматические соединения, к группе «циклофанов», здесь к ферроценофанам. Согласно этой терминологии, ферроценоамины с замкнутыми мостиками следует обозначить как азаферроценофаны (III)



где I — поликонденсация; II — обрыв цепи с образованием производных мочевины, III — циклизация, приводящая к азаферроценофанам.

В связи с этим интересно было выяснить возможность нарушения симметрии обоих циклов ферроцена мостиком С — N — С, т. е. возможность сдвига копланарного положения этих циклов вследствие созданного мостиками напряжения. Для выяснения этого вопроса мы применили метод ЯМР-спектроскопии. В таблице приведены лишь химические смещения кольцевых протонов ферроцена, так как в случае протонов метиловых и метоксильных групп, а также ароматических циклов не наблюдалось никаких аномалий. В спектрах ферроценоаминов с открытой структурой молекулы для девяти протонов ферроцена был найден лишь один синглет при 6,06 м.д. Таким образом, все протоны эквивалентны при равном расстоянии от центрального атома железа, что подтверждает копланарное положение циклов ферроцена.

Совсем другая картина наблюдается в случае ферроценоаминов с мостиком. У этих соединений вместо одного синглета наблюдаются два триплета одинаковой интенсивности, соответствующие четырем протонам кольца. Таким образом, протоны ферроцена уже не являются эквивалентными; они подразделены на две группы, соответствующие четырем протонам в α- и четырем в β-положении к мостику.

Так как такое расщепление нельзя истолковать как следствие простых индукционных эффектов заместителя (тогда расщепление должно было иметь место и у соответствующих открытых ферроценоаминов), его можно объяснить лишь тем, что мостик С — N — С вызывает значительное напряжение циклов, приводящее к сдвигу ферроценовых колец из копланарного положения, в результате чего происходит приближение α-протонов к центральному атому железа и удаление от него β-протонов. В результате действие магнитного поля на α- и β-протоны проявляется с различной силой.

Следует отметить, что полимеры ферроцена можно получать и по разработанным Коршаком методам полирекомбинации [9], которые здесь не обсуждаются. Интерес представляют также полимеры ферроцена, по-

лученные Люттрингаузом [10]. Сначала взаимодействием циклопентадиенилнатрия с α , ω -дибромалканами им были получены бис-циклопентадиенилалканы, переводившиеся в соответствующие натриевые соединения. Затем под воздействием FeCl_2 происходило замыкание колец ферроцена. При этом могли образоваться мостичные ферроцены по двум побочным реакциям.

Сансони и Зигмунд [11] синтезировали полимеры ферроцена принципиальным путем. После диазотирования *n*-аминополистирола и взаимодействия образовавшегося продукта с ферроценийсульфатом при отщеплении азота был получен полимер с окислительно-восстановительными свойствами, содержащий в цепи один остаток ферроцена на семь—восемь остатков стирола. Этими же авторами были изучены электрообменные свойства полученной смолы и определены окислительно-восстановительные потенциал и мощность.

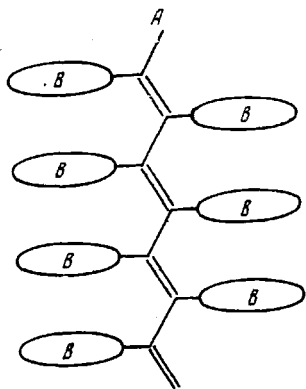
Критически анализируя все работы в области синтеза полимеров ферроцена, можно сказать, что увеличение термической устойчивости полимеров путем введения ферроцена в макромолекулы оказывается маловероятным. Кроме того предъявляемые к пластмассам требования в отношении механических свойств в этом случае вряд ли могут быть удовлетворены из-за низких значений молекулярного веса.

Несмотря на это, полимеры ферроцена вследствие специфики их свойств все же оказываются весьма перспективными. Большое значение они приобретут, очевидно, в качестве электрообменников, а также как представители полимеров со специальными магнитными и электрическими свойствами. Кроме того, ферроцен можно использовать в качестве вспомогательного средства при синтезе пластмасс.

Очень интересным в этом отношении оказывается применение ферроцена в роли компонента ускорителя для окислительно-восстановительных систем.

Керн изучал влияние ферроцена на окислительно-восстановительную систему перекись бензоила — бензоин при полимеризации стирола в растворе при 50° и наблюдал при этом эффект ускорения, сильно зависевший от концентрации добавляемого ферроцена, действие которого заключалось в этом случае только в передаче заряда. При этом сначала происходит восстановление перекиси бензоила с одновременным образованием ферроциний-иона, который затем снова восстанавливается бензоином.

Рис. 3. Модель Литтля органических сверхпроводников: А — полиеновый скелет, В — краситель



Керн указывает, что наличие бензоина при этом абсолютно необходимо, поскольку ферроцен сам по себе будет не в состоянии активировать перекись бензоила.

В отличие от мнения Керна мы нашли, что полимеризация под действием перекисей может быть инициирована только добавлением ферроцена в отсутствие других восстановителей. Так, например, нами изучена полимеризация акрилонитрила с применением следующих инициирующих систем: перекись бензоила — соль кобальта (ускоритель); перекись циклогексанона — соль кобальта (ускоритель); перекись бензоила — ферроцен; перекись циклогексанона — ферроцен. При этом было найдено, что при использовании системы перекись бензоила — ферроцен имеет место неожиданно сильное ускорение процесса полимеризации.

Мы изучали также отверждение литьевых смол с применением системы перекись бензоила — ферроцен. Исходными продуктами при этих опытах служили смолы на основе ненасыщенных полиэфиров и углеродные смолы.

Известно, что ненасыщенные полиэффиры могут подвергаться как холодному, так и горячему отверждению. При горячем отверждении (80°) в качестве катализатора обычно применяется перекись бензоила, а при холодном отверждении системы перекись циклогексанона — соли кобальта или перекись бензоила — диметиланилин. Общим для всех этих систем является сильное уменьшение их активности при понижении температуры. Поэтому при холодном отверждении смол обычно рекомендуется работать при температурах не ниже 15° .

Мы нашли, что система перекись бензоила — ферроцен настолько сильно активирует отверждение полиэфирных смол, что этот процесс может проводиться даже при температурах ниже 0° . Кроме того, возможно широкое варьирование окислительно-восстановительного потенциала ферроцена путем введения в него электрофильных или нуклеофильных групп, что оказывает влияние на скорость отверждения. Применение ферроцена в качестве ускорителя дает возможность отверждать углеводородные смолы, не отличающиеся высокой реакционной способностью, без давления за технически приемлемые сроки.

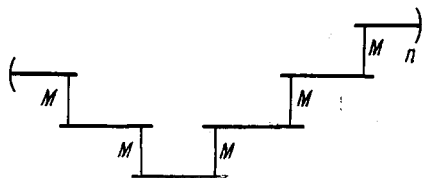
Для ускорителей на основе ферроцена имеются несомненно и другие широкие области применения, как это, например, следует из проводившихся в Берлин-Адлерсхофе опытов в области клеев для металлов.

За последнее время был опубликован ряд работ, посвященных различным применениям ферроцена и его полимеров. Например, Паушкин и сотрудники изучали каталитическое действие полимеров ферроцена на дегидратацию спиртов (изопропилового и трет.бутилового при $300-400^\circ$). Каталитическая активность объясняется подвижностью электронов у этих полимеров. Было установлено также, что некоторые силксанилферроцены являются эффективными антиокислителями для силиконовых смол.

За последнее время появились сведения о том, что развитие полимеров ферроцена проводится и в направлении получения сверхпроводников. Сверхпроводимость металлов и сплавов представляет, как известно, не только большой научный интерес, но и важное техническое значение, например, в области ЭВМ и для передачи энергии без потерь. Возможность использования вышеупомянутых сверхпроводников оказывается, однако, ограниченной, поскольку эффект сверхпроводимости наблюдается у них только при очень низких температурах порядка нескольких градусов по Кельвину.

Литтл в 1964 г. создал модель таких органических полимеров, у которых, согласно его теории, эффект сверхпроводимости должен наблюдаться и при обычной температуре. В основу этой модели Литтл положил следующие предположения. Во-первых, основная цепь полимера должна отличаться достаточно сильно выраженной электропроводимостью, т. е. содержать сопряженные двойные связи. Во-вторых, должны иметься боковые цепи в виде легко поляризующихся остатков молекул, например метиновые красители (рис. 3). Полиеновая цепочка может быть также заменена полностью ароматизированной структурой, например типа лестничных полимеров. Наилучшее сочетание структур для перемещения электронов в этом отношении имеется в полиаценовых системах, но, к сожалению, такие соединения обладают очень ограниченной устойчивостью в отношении окисления и фотохимических воздействий.

Полифенилены отличаются лучшей устойчивостью, но не имеют требующейся для полного сопряжения планарной структуры. Третья возможность — синтез полимеров металлоценов, у которых пятичленные кольца соседних звеньев цепи соединяются между собой полностью сопряженными связями



Шнейдером [12] были проведены опыты, по которым дидециклопентафталин переводился в соответствующее дилитий-соединение, которое затем подвергали поликонденсации в присутствии хлористого железа. Получавшийся при этом полимер был нерастворим и лишь с трудом подвергался очистке, в результате чего его электрические свойства еще не изучены. Опыты по синтезу полимеров со свойствами сверхпроводников продолжаются.

В заключение можно отметить, что ферроцен благодаря своим специфическим свойствам вполне заслуживает дальнейших исследований по его применению для специальных целей и в качестве вспомогательного средства для синтеза пластмасс.

Выводы

1. Рассмотрены различные методы синтеза ферроценсодержащих полимеров (кроме полимеризации и полирекомбинации), обсуждены механизмы образования (в частности с участием ионов α -ферроценкарбония) и свойства полученных полимеров.

2. Высказано предположение о наиболее перспективных областях применения ферроценсодержащих полимеров не столько в качестве термостойких материалов, сколько в виде электронообменных смол, и полимеров со специальными магнитными и электрическими свойствами.

3. Показана перспективность применения ферроцена в качестве компонента в системах ускоряющих «холодное» отверждение ненасыщенных полиэфирных смол.

Центральный институт органической
и макромолекулярной химии
Берлин

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wende, R.-J. Lorkowski, *Plaste und Kautschuk*, **10**, 32, 1963.
2. E. W. Neuse, D. S. Trifan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1952, 1963.
3. А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин, Р. Б. Материкова, Т. Н. Болотникова, В. М. Чибрыкин, М. М. Базин, Докл. АН СССР, **137**, 1370, 1961.
4. И. С. Каримов, И. Ф. Шеголев, Докл. АН СССР, **146**, 1370, 1962.
5. M. D. Rausch, *J. Organ. Chem.*, **28**, 3337, 1963.
6. F. Khobloch, W. Rauscher, *J. Polymer Sci.*, **54**, 651, 1961.
7. H. Valot, *Compt. rend.*, **C262**, 403, 1966.
8. H.-J. Lorkowski, *J. Prakt. Chem.*, **4**, 98, 1964.
9. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, **132**, 360, 1960.
10. A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Makromolek. Chem.*, **44—46**, 669, 1961.
11. B. Sansoni, O. Sigmund, *Angew. Chemie*, **73**, 299, 1961.
12. R. S. Schneider, *J. Polymer Sci.*, **C29**, 27, 1970.

ON FERROCENE POLYMERS

H. D. Lorkovskii

Summary

Various methods of synthesis of ferrocene-containing polymers (except polymerization and polyrecombination) are considered. The mechanisms of formation (in particular, with participation of α -ferrocene carbonium ions) and the properties of obtained polymers are discussed. A suggestion is made about the most promising fields of application of ferrocene-containing polymers, not so much as heat-resistant materials, but as electron-exchange resins and polymers with special magnetic and electrical properties. The application of ferrocene as a component in the systems accelerating «cold» curing of unsaturated polyester resins also holds promise.