

УДК 541.64 : 547.35

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕРРОЦЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*B. B. Коршак, Л. В. Джаси, Б. А. Антипова,
С. Л. Сосин*

Ферроценилацетилен (ФРА), который можно рассматривать как элементоорганический аналог фенилацетиlena (ФА), легко доступен при получении его из ацетилферроцена по методикам, описанным в работах [1, 2]. Линейная полимеризация ФРА затруднена, как и в случае ФА, конкурирующим процессом циклопримеризации (термической и катализитической), приводящей к образованию 1,2,4-триферроцилбензола [1].

Цель настоящей работы — исследование условий, способствующих линейной полимеризации ФРА, для получения полимеров с системой сопряженных связей, содержащих в качестве заместителей электронодонорные ферроциильные группы. Ранее нам удалось получить такие полимеры с небольшим выходом при полимеризации ФРА в присутствии катализитической системы $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [3]. В работе [4] отмечено образование линейных полимеров в жестких условиях при нагревании ФРА до 240° в присутствии перекиси бензоила. При этом следует считаться с окисляющим и деструктирующим действием перекиси бензоила на ферроцен, ранее установленным в [5].

Мы исследовали полимеризацию ФРА при обработке его перекисью ди-трет.бутила (ПТБ), которая не вызывает окисления ферроцена и ранее использована для получения полиферроцилена реакцией полирекомбинации [6–8].

К расплавленному ФРА в трехгорлой колбе с мешалкой по каплям прибавляли ПТБ из капельной воронки, ножка которой была опущена в расплав ФРА. Реакцию вели при 160° в атмосфере аргона. Летучие продукты реакции (преимущественно трет.бутиловый спирт) удаляли через нисходящий холодильник и конденсировали в приемнике, охлаждаемом сухим льдом с ацетоном. По окончании прибавления перекиси (0,25–1 моль на 1 моль ФРА) реакционную массу растворяли в бензоле и полимер переосаждали петролейным эфиrom. Полимеры получали в виде темно-коричневых порошков с молекулярным весом до 1400 (эбулиоскопически в бензole), т. пл. 260° (с разложением).

Найдено, %: C 67,99; H 5,15; Fe 23,58. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}$. Вычислено, %: C 68,57; H 4,76; Fe 26,67.

В ИК-спектре полимера (рис. 1, a) отсутствует поглощение в области 2100 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), отчетливо проявляющееся в спектре исходного ФРА; появляется поглощение в области 1600 cm^{-1} (двойные связи $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{ <}$) и сохраняются характерные для ферроцена полосы в области 1000–1100 cm^{-1} (ферроценовое ядро) и 3100 cm^{-1} (связи C—H в ферроценовом ядре).

Кроме того, обнаруживается поглощение в области 2940–2970 cm^{-1} , которое может быть отнесено к метильным группам, вошедшим в состав полимера в результате вторичного процесса метилирования, часто сопровождающего реакцию полирекомбинации [9] (метильные радикалы образуются за счет разложения части бутоксиальных). В спектре ЯМР (в CS_2)

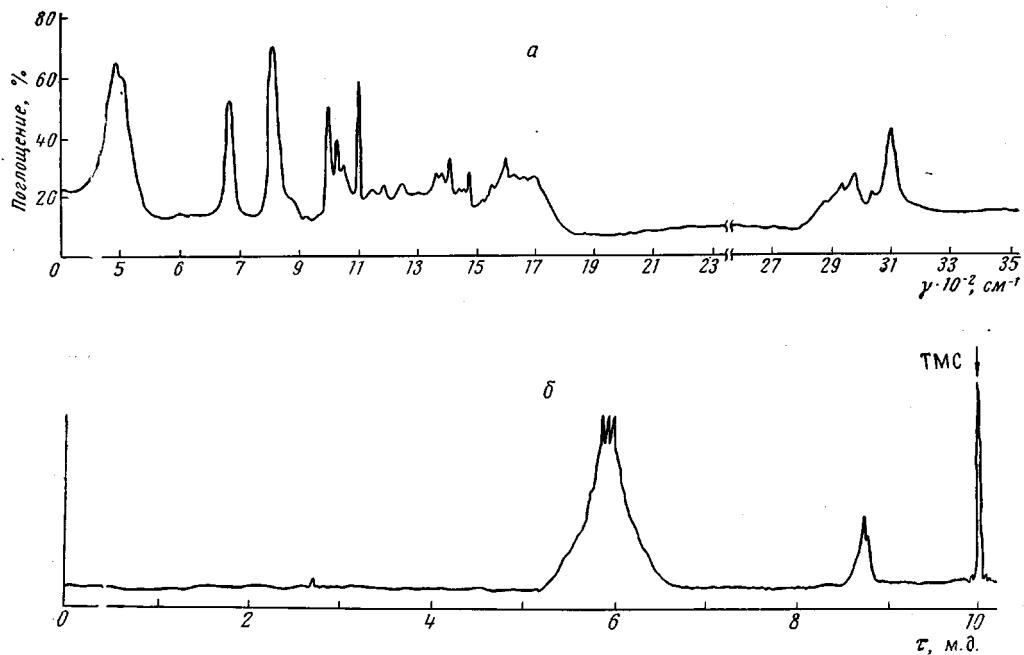


Рис. 1 ИК- (а) и ЯМР- (б) спектры полимера, полученного из ФРА с ПТБ (4:1)

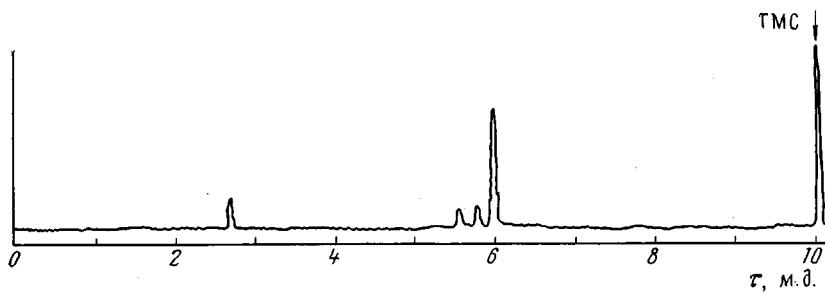
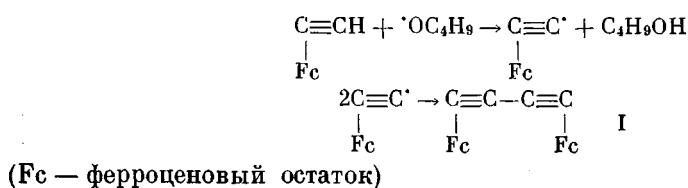


Рис. 2. ЯМР-спектр циклоторимера, выделенного из низкомолекулярной части продукта реакции (эталон — ТМС)

(рис. 1, б) обнаружены химические сдвиги, отвечающие протонам циклопентадиенильных колец ($\tau = 5,9$ м.д.) и метильных групп ($\tau = 8,7$ м.д.).

Применение относительно больших количеств перекиси (0,25–1 моль на 1 моль ФРА) приводит к дегидрированию ФРА трет.бутилосильными радикалами, что подтверждается образованием трет.бутилового спирта. При этом от ФРА отрываются, по-видимому, наиболее лабильные ацетиленовые атомы водорода, а затем происходит, как и обычно при реакции полирекомбинации [6, 9], рекомбинация ферроценилэтинильных радикалов.



Образующийся дегидромер I по мере образования превращается в полимерные продукты, а также подвергается метилированию. При увеличении соотношения ПТБ : ФРА от 0,25 : 1 до 1 : 1 выход полимера возрастает от 20 до 70%.

Из фильтрата после переосаждения полимера отгоняли растворитель и остаток (низкомолекулярную часть продуктов реакции) обрабатывали петролейным эфиром.

Нерастворимый осадок после экстракции небольшими количествами бензола представлял собой циклотример, по температуре плавления (247–250°) отвечающий литературным данным [10].

Найденное по спектрам ЯМР (рис. 2) соотношение концентрации протонов с химическим сдвигом $\tau = 2,6\text{--}2,7$ м.д. (протоны бензольного кольца) и $\tau = 5,7\text{--}5,9$ м.д. (протоны однозамещенного ферроценового ядра) составило 1 : 9, что соответствует вычисленному для циклотримера.

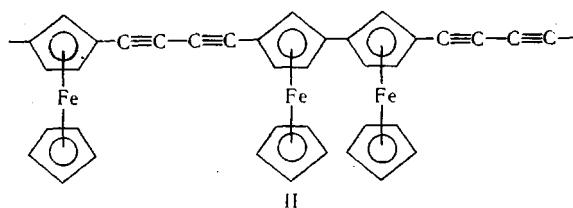
Бензольный экстракт для отделения от олигомерных примесей пропускали через колонку с окисью алюминия. Освобожденный от олигомерных примесей остаток представлял собой, по-видимому, метилированный димер (молекулярный вес 490–500, эбуллиоскопически в бензоле) с т. пл. 150°. В ИК-спектре наряду с метильными группами имеется поглощение в области 1600 ($\text{C}=\text{C}$) и 2100 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и максимум $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ (ферроценовое ядро). В ЯМР-спектре обнаружены протоны метильных групп ($\tau = 8,8$ м.д.).

Растворимые в петролейном эфире низкомолекулярные продукты, выделенные в виде вязкого, медленно кристаллизующегося коричневого масла, представляют собой, по-видимому, трудно разделимую смесь исходного ферроцинилазетилена с продуктами его метилирования (метильные группы обнаруживаются в ИК- и ЯМР-спектрах). В ИК-спектре имеются интенсивные полосы поглощения в области 2100 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и 3300 cm^{-1} ($=\text{CH}$) наряду с поглощением области $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, характерной для ферроценового ядра.

Количество низкомолекулярных продуктов реакции уменьшается с увеличением соотношения ПТБ : ФРА.

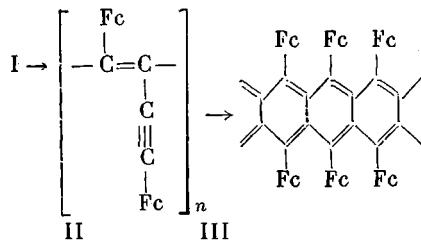
Образование полимерных продуктов возможно как по полирекомбинационному механизму [6, 9], так и путем полимеризации.

Первый путь связан с отрывом водорода от ферроценовых ядер димера I, что требует весьма жестких условий [7, 9] и должен приводить к полимеру, имеющему структуру.



Возможно также метилирование ферроценовых ядер и последующее соединение их диметиленовыми мостиками [7, 8]. В обоих случаях в полимере должны были бы сохраняться тройные связи, которые, однако, не обнаруживаются в ИК-спектре. Поэтому более вероятна термическая или радикальная полимеризация I, связанная с раскрытием тройной связи. При этом по схеме, принятой для полимеризации 1,4-дифенилбутадиена [11], можно ожидать образования линейных (II) и циклических струк-

тур (III).



На основании данных ИК-спектров, в которых отсутствует поглощение в области 2100 cm^{-1} , характерное для группы $-\text{C}\equiv\text{C}-$, более вероятной является полиаценовая «лестничная» структура полимера. Отмеченное выше присутствие метильных групп в полимере могло быть также следствием присоединения метильных радикалов к сопряженным двойным связям в процессе образования полимера или даже на стадии димера, как это было установлено в работе [12] на примере дегидрированного полииаценафтилена.

Тем не менее в полимере сохранялись участки полисопряжения, поскольку продукты, полученные при разных соотношениях перекись : ФРА, обладали сигналом ЭПР интенсивностью 10^{17} спин/г (ширина сигнала при соотношении ПТБ : ФРА 0,25 : 1 и 1 : 1 составляла 6,3 и 14 э соответственно).

Подтверждением приведенной схемы и большой склонности I к полимеризации может служить синтез полимера из чистого 1,4-диферроценилбутадиена I, полученного при окислительной дегидроконденсации ФРА (в растворе пиридина в присутствии ацетата меди) по методике [10].

Прибавление катализитических количеств перекиси (2%) непосредственно к I, находящемуся при 200° в виде весьма вязкого расплава, вызывало быстрое образование полимера (выход 30%).

Ввиду высокой температуры плавления I его вводили в реакцию также в виде раствора в расплавленном ФРА в соотношении 1 : 1. Прибавление в этот расплав при 160° небольших количеств перекиси (2–3%) приводило к быстрому (через 10 мин.) превращению всего взятого количества I в полимер, отвечающий, по данным элементного анализа и ИК-спектрам, вероятной структуре III.

Сам ФРА без добавки I возвращается из реакции, проведенной в этих условиях, в почти неизмененном состоянии (95% взятого в реакцию).

Другой метод полимеризации ФРА, исследованный нами, заключался в обработке расплавленного ФРА мелкодиспергированным металлическим натрием (10 вес. % от ФРА) при температуре выше плавления металла (130°), при перемешивании в атмосфере аргона. В этих условиях через несколько минут наблюдалось потемнение и загустевание реакционной массы, которая после охлаждения растворялась в бензole. После отделения нерастворимой части (которую далее обрабатывали метанолом) полимер из раствора в бензole переосаждали петролейным эфиром и получали в виде темно-коричневого порошка с молекулярным весом 1700 (эбуллиоскопически в бензole). Выход растворимого полимера около 10%, нерастворимой части 7–10%; при этом возвращался непрореагировавший ФРА. Малые выходы полимера обусловлены, по-видимому, гетерогенным характером реакции.

При обработке в тех же условиях металлическим натрием смеси ФРА и I (1 : 1) получен полимер с молекулярным весом 2500.

Данные элементного анализа для растворимого полимера близко соответствуют вычисленным для ФРА.

Найдено, %: С 68,44; Н 5,00; Fe 25,57. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}$. Вычислено, %: С 68,57; Н 4,76; Fe 26,67.

В ИК-спектре полимера помимо полос поглощения, характерных для ферроценового ядра (1100, 1000, 800 и 3100 см^{-1}), имеется поглощение в области 1600 см^{-1} , которое может быть отнесено к сопряженным двойным связям. В этих условиях возможно образование полимера по анионному механизму с предшествующей передачей электрона от натрия к ФРА. Анион-радикал Fc—

$\text{C}=\text{CH}$ может далее вызывать полимеризацию по схеме Шварца [13]. Однако радикальных частиц не было обнаружено методом ЭПР при нагревании ФРА с натрием в ампуле, помещенной в резонатор прибора.

С другой стороны, анионная полимеризация ФРА не вызывалась, по нашим данным, такими катализаторами, как натрийнафталин, бутиллитий или метилсульфинилметилнатрий (последний оказался эффективным катализатором полимеризации ФА [14]). Поэтому представляется более вероятным протекание реакции ФРА с расплавленным металлическим натрием через стадию образования ферроцинилацетиленида натрия (соответствующее производное лития известно из работы [15]) и дальнейшее взаимодействие последнего с ФРА, приводящим также к образованию I:

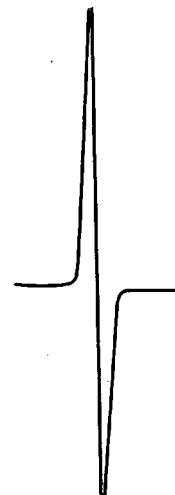
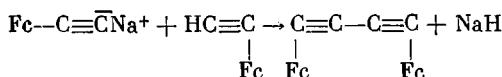


Рис. 3. ЭПР-спектр полимера, полученного из ФРА с металлическим Na в расплаве

Полимеризация I в этих условиях возможна по анионному механизму, причем, как и в предыдущих случаях, здесь можно ожидать получения полимера лестничной структуры III с системой сопряженных связей. Это подтверждается наличием интенсивного сигнала ЭПР (10^{18} спин/г, $\Delta H = 10,8$ э) у неоднократно переосажденного полимера (рис. 3). Данные элементного анализа и ИК-спектров растворимого полимера соответствуют этой вероятной структуре. Одновременное образование нерастворимых продуктов разложения связано, по-видимому, с внутримолекулярным отщеплением гидрида натрия от ферроцинилацетиленида с последующим разрушением ферроценового ядра.

Авторы благодарны Г. П. Карпачевой за снятие спектров ЭПР.

Выводы

Показана способность ферроцинилацетилена к превращению в циклопептические полимеры с системой сопряженных связей при реакции с перекисью ди-трет.бутила.

Аналогичные полимеры, обладающие сигналом ЭПР, получены также при реакции с металлическим натрием.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schlogl, W. Steyer, Monatsch. Chem., 96, 1520, 1965.
2. M. Rosenblum, N. Brown, J. Rappeneier, M. Appelbaum, J. Organomet. Chem., 6, 173, 1968.
3. В. В. Коршак, Г. А. Юрлова, Ю. В. Чумаков, Т. М. Ежова, Л. В. Джаши, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., A13, 2761, 1971.
4. Cr. Simonesky, T. Lixandru, S. Dimitresky, 39 Congress international de Chimie industriale, Bucharest, 1970, p. 190.
5. K. H. Pausacker, Austral. J. Chem., 2, 509, 1958.

6. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., 1, 937, 1959.
7. N. Bilow, A. L. Landis, H. Rosenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2719, 1969.
8. H. Rosenberg, E. Neuse, J. Organomet. Chem., 6, 76, 1966.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1972, стр. 390.
10. K. Schlogl, M. Egger, Monatsh. Chem., 94, 376, 1963.
11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чausser, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., А9, 2219, 1967.
12. Н. Н. Елисеева, И. А. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 1090, 1970.
13. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
14. J. Kriz, M. J. Benes, J. Peska, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 4043, 1967.
15. H. Egger, K. Schlogl, Monatsh. Chem., 95, 1750, 1964.

POLYMERIZATION OF FERROCENYLACETYLENE

*V. V. Korshak, L. V. Dzhashi, B. A. Antipova,
S. L. Sosin*

Summary

Ferrocenylacetylene can be converted in the presence of ditert. butyl peroxide at 160°, or of molten metallic sodium at 130°, to soluble polymers (M.W. 1400 and 2500, respectively) having a system of conjugated bonds and showing an ESR signal. A mechanism is suggested for the formation of polymeric structures of the ladder type via primarily formed dimers.