

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

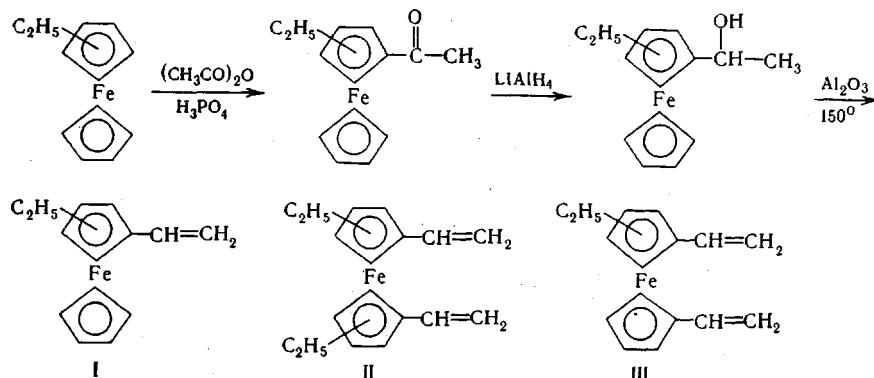
УДК 541.64 : 547.35

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ ЭТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛ- И ДИВИНИЛФЕРРОЦЕНА

*С. Л. Сосин, Б. А. Антипова, Т. М. Ежова,  
Л. В. Джашаи, В. В. Коршак*

Синтезирован ряд замещенных в ядре этильных производных винил- и дивинилферроцена и исследована их склонность к полимеризации по различным механизмам. Найдено, что все этильные производные ферроцена менее реакционноспособны, чем винилферроцен, кроме этилдивинилферроцена, который проявляет большую склонность к полимеризации по катионному механизму.

Полимеризация винилферроцена (ВФ) [1—7] и дивинилферроцена (ДВФ) [8—11] в различных условиях исследована в ряде работ. Однако влияние алкильных и других заместителей на склонность к полимеризации, подробно изученное для производных стирола, для ферроценовых соединений в литературе не освещено. Цель настоящей работы — синтез неописанных этильных производных винил- и дивинилферроцена и исследование их склонности к полимеризации по различным механизмам. Объектами исследования служили гомоаннularный этилвинилферроцен (I) и гетероаннularные диэтилдивинилферроцен (II) и этилдивинилферроцен (III), полученные по следующей схеме:



Мономеры II и III аналогичным образом (по той же схеме, что и I), но с применением в качестве ацилирующего агента хлористого ацетила с  $\text{AlCl}_3$  [12, 13], были получены из этил- и диэтилферроцена соответственно с выходом 50% в виде темно-красных жидкостей, температуры кипения которых и данные элементного анализа, а также аналитические данные промежуточных продуктов (ацетильных для II и III и гидроксильных производных для I—III) приведены в табл. 1. Все промежуточные продукты — вязкие темно-красные жидкости, которые не перегонялись в вакууме до 1 tor. Строение полученных мономеров подтверждено также данными

Таблица 1

## Данные элементного анализа промежуточных продуктов и мономеров

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Fe	C	H	Fe
Этил- $\alpha$ -оксиэтилферроцен (C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> OFe)	66,60	7,11	21,79	65,1	7,02	21,62
Диэтилдиацетилферроцен (C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Fe)	66,19	6,79	17,31	66,27	6,8	17,12
Диэтилди- $\alpha$ -оксиэтилферроцен (C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Fe)	64,92	7,7	16,85	65,46	7,94	16,91
Этил- $\beta$ -оксиэтилферроцен (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Fe)	63,30	6,03	19,02	64,45	6,09	18,73
Этил-ди- $\alpha$ -оксиэтилферроцен (C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Fe)	63,62	7,31	18,37	63,59	7,34	18,49
I * (C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Fe)	68,95	6,60	23,28	69,98	6,71	23,31
II ** (C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Fe)	73,24	7,59	18,87	73,48	7,54	18,98
III (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Fe)	71,82	6,84	20,87	72,20	6,82	20,98

\* Т. кип. (76—81°)/7·10<sup>-4</sup> тор.\*\* Т. кип. (85—110°)/5·10<sup>-4</sup> тор.

Таблица 2

## Результаты полимеризации

Мономер	Условия полимеризации			Выход полимера, %		Мол. вес
	растворитель	T, °C	время, часы	нерастворимая часть	растворимая часть	
Радикальная полимеризация						
ВФ	В массе	80	13	—	68	17 200
I	»	80	13	—	56	6770
ДВФ	Бензол	80	4	90	8	—
II	В массе	80	3	30	15	1900
III	Бензол	80	10	—	31,8	5200
Катионная полимеризация						
ВФ	Бензол	20	9	—	56	795
I	»	20	9	—	60	480
ДВФ	»	80	1	40,0	45	35 000
II	»	80	1	—	95	640
III	»	80	1	24,7	48	8100
Анионная полимеризация						
ВФ	ТГФ	20	2	—	—	—
I	»	20	2	—	—	—
ДВФ	Диэтиловый эфир	0	1	11,3	1,7	Олигомер
II	Бензол	20	3	—	33,3	1080
III	ТГФ	20	2	—	—	—

**ИК- и ЯМР-спектроскопии.** В ИК-спектрах (рис. 1) обнаруживаются максимумы в области 1620 см<sup>-1</sup> ( $\text{C}=\text{C}$ ), 2870—2950 см<sup>-1</sup> ( $-\text{CH}_2-$ ;  $\text{CH}_3-$ ) и поглощение при 811 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания связи С—Н цикlopентадиенильного кольца). Для мономера I обнаружено поглощение в области 1000—1100 см<sup>-1</sup>, характерное для гомоаннулярных производных ферроцена. В спектрах ЯМР (рис. 2) кроме химических сдвигов протонов ферроценового ядра обнаруживаются сигналы с  $\tau=3,5-5$  м.д.,

отвечающие протонам винильных групп, а также химические сдвиги  $\tau = 8,7$  и 7,7 м.д. протонов метильных и метиленовых групп соответственно [13, 14].

Гомоаннулярный  $\alpha$ -этилвинилферроцен был получен в работе [15] более сложным путем из ферроцентетрагидропиридина.

В работе [16] при ацилировании этилферроцена хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия указано мольное соотношение 1,2- и 1,3-изомеров, равное 1 : 3, причем для 1,3-изомера приведено поглощение в УФ-спектре  $\lambda_{\text{макс}} = 230$  и 272 нм. В продукте ацилирования этилферроце-

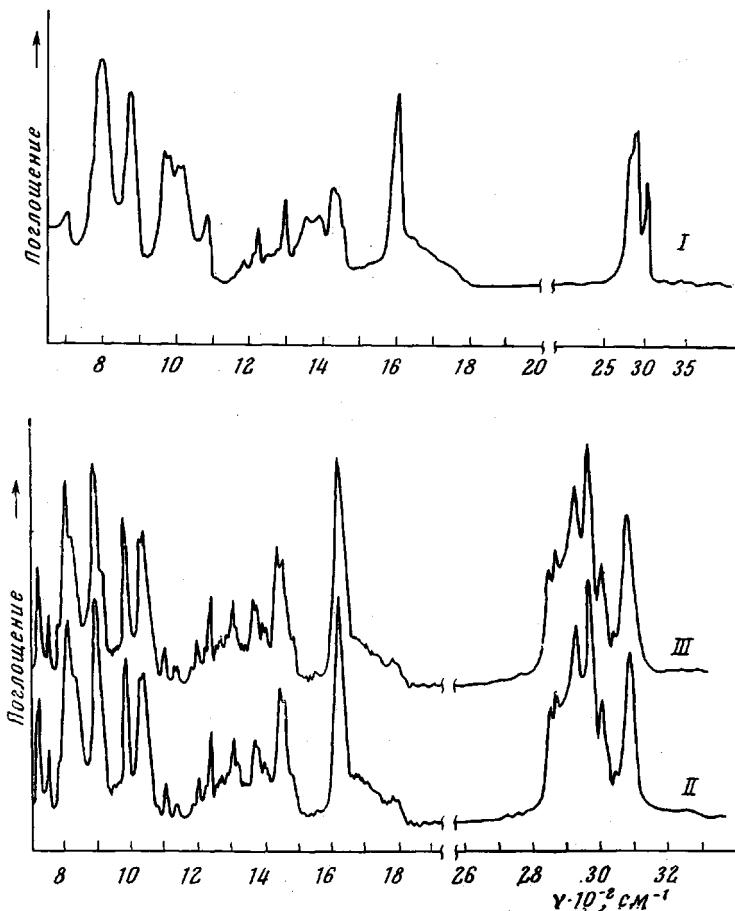
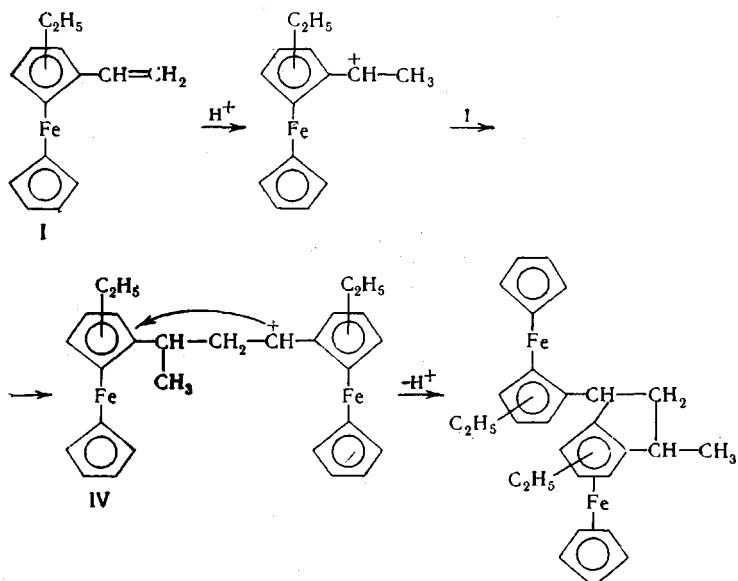


Рис. 1. ИК-спектры ферроценов I–III (цифры у кривых)

на, полученным нами в присутствии ортофосфорной кислоты, также преобладает 1,3-изомер, судя по данным УФ-спектров, в которых, как и в [14], значения  $\lambda_{\text{макс}}$  составляют 230 и 271 нм. Исследовали способность соединений I–III к полимеризации по радикальному (2% динитрила азодиизомасляной кислоты), катионному (1,5–2,0%  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) и анионному (2%  $\text{BuLi}$ ) механизмам. Полученные результаты приведены в табл. 2. Строение полученных полимеров подтверждалось данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

При сравнении результатов полимеризации I и II с данными по ВФ и ДВФ, полученными в тех же условиях, видно (табл. 2), что присутствие этильной группы отрицательно влияет на склонность к полимеризации, по-видимому, вследствие пространственных затруднений, что приводит к образованию лишь олигомерных или низкомолекулярных продуктов. При

этом полимеризация I по радикальному механизму (в отличие от ВФ) проходит лишь в массе, но не в растворе с образованием полимера  $M=6700$ . Полимеризация ВФ в тех же условиях дает полимер  $M=17\ 200$  (табл. 2). Максимальный молекулярный вес поливинилферроцена, приведенный в [2], достигает 50 000 в массе и 18 700 в бензole [5] (для основной массы полимера после разделения с помощью гель-проникающей хроматографии). Для полимера I найдено, %: C 69,69; H 6,73; Fe 22,60. Для  $C_{14}H_{16}Fe$  вычислено, %: C 69,98; H 6,71; Fe 23,31. По катионному механизму ВФ дает олигомер с выходом 50% с  $M \approx 800$ , а по данным [7] — 2200. Катионная полимеризация I, по нашим данным, приводит только к циклическому димеру. Образование димера в соответствии с результатами работы [14] по циклизации изопропенилферроцена может быть представлено для мономера I следующей схемой:



Для циклического димера найдено, %: C 69,79; H 6,63; Fe 23,51. Для  $C_{28}H_{33}Fe_2$  вычислено, %: C 69,83; H 6,91; Fe 23,23.

Образование гомо- или гетероаннулярного циклического продукта из димерного иона  $\alpha$ -ферроценилкарбония IV (в результате электрофильной атаки катиона IV на соседнюю ферроценовую группу) облегчается для мономера I повышением электронной плотности ферроценового ядра за счет этильной группы. Строение димера подтверждено ЯМР-спектрами, содержащими химические сдвиги протонов групп  $CH_2$  ( $\tau=7,65$  м.д) и  $CH_3$  ( $\tau=8,65$  м.д), входящих в цикл (рис. 2); эти сигналы практически совпадают с химическими сдвигами протонов соответствующих групп для гомоаннулярного циклического димера, описанного в работе [14].

При полимеризации по анионному механизму оба мономера (ВФ и I) ведут себя одинаково, не образуя полимеров, что связано с электронодонорным характером ферроцильной и этильной групп.

Различия в результатах полимеризации мономера II и ДВФ также связаны, по-видимому, с пространственными затруднениями, которые оказывают этильные группы в II. Если ДВФ по радикальному механизму (в бензольном растворе) быстро превращается в спиртый полимер с количественным выходом [8], то II в растворе вообще не полимеризуется, а при полимеризации в массе образуется смесь растворимых и нерастворимых продуктов с общим выходом до 45%. Аналогичным образом мономер II и по катионному механизму полимеризуется значительно хуже ДВФ (табл. 2). Обратная картина наблюдается при анионной полимеризации

ДВФ, когда образуется нерастворимый полимер с выходом лишь 13% [8]. Из мономера II в тех же условиях образуется с выходом 33% растворимый олигомер состава (%): С 73,41; 73,40; Н 7,54; 7,64; Fe 18,71; 19,05. Для  $C_{18}H_{22}Fe$  вычислено, %: С 73,48; Н 7,54; Fe 18,98. В ЯМР-спектре олигомера (рис. 2) не обнаружено химических сдвигов  $\tau = 3,5 - 5 \text{ м.д.}$ , отвечающих протонам винильных групп. Это позволяет предположить, что олигомер обладает циклолинейной структурой, аналогичной установленной ранее при катионной полимеризации ДВФ [8, 9]. Образование циклоли-

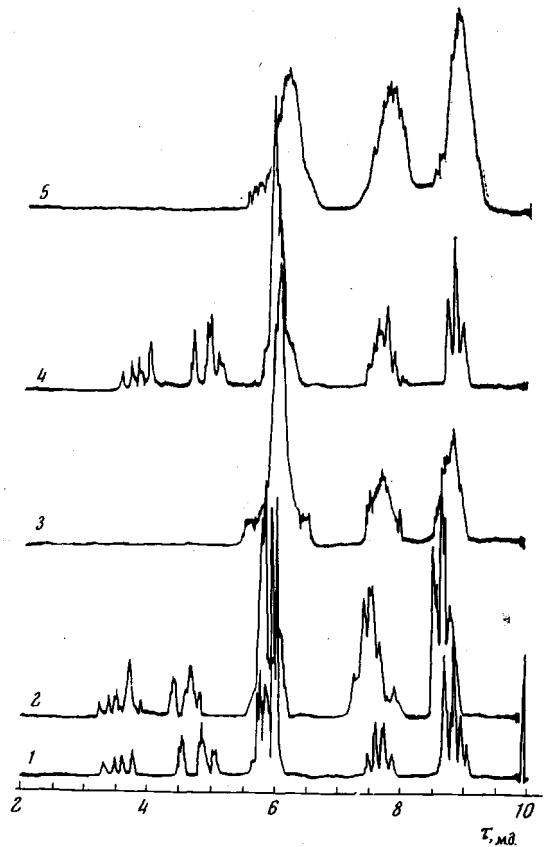


Рис. 2. ЯМР-спектры ферроценов I (1), II (2), III (4), циклического димера на основе I (3) и олигомера на основе II (5)

нейных структур подтверждается также данными ИК-спектров, в которых наблюдается расщепление полосы  $815 \text{ см}^{-1}$  (колебания связей С—Н ферроценового ядра в мономере) на два максимума  $800$  и  $860 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное алифатическими «мостиками» между цикlopентадиенильными кольцами [10]. Таким образом, присутствие этильных групп в циклоцента-диенильном кольце винил- и дивинилферроцина влияет на их склонность к полимеризации как за счет пространственных затруднений, так и за счет повышения электронной плотности в ферроценовом ядре и винильной группе. Пространственные затруднения, вызываемые этильными группами, как видно из табл. 2, проявляются в наибольшей степени при радикальной полимеризации в растворе.

В этих условиях полимеризация не идет, по-видимому, как в результате уменьшения концентрации мономера, так и менее благоприятной взаимной ориентации при столкновении пространственно затрудненных молекул

мономеров I и II и их радикалов. В наименьшей степени это проявляется для мономера III, у которого одна из винильных групп не блокирована этильной. Радикальная полимеризация III подобно ВФ и ДВФ протекает как в массе (с образованием преимущественно щитого полимера), так и в растворе, а при полимеризации по катионному механизму образуется полимер с большим молекулярным весом, чем в случае I, II и ВФ.

Для полимера III, полученного по катионному механизму, найдено, %: С 72,33; 72,02; Н 6,86; 6,94; Fe 21,03; 21,02. Для  $C_{16}H_{18}Fe$  вычислено, %: С 72,20; Н 6,82; Fe 20,98.

Таким образом, три новых исследованных мономера по склонности к полимеризации могут быть расположены в ряд III>II>I.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Arimoto, A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6295, 1955.
2. Y. H. Chen, M. Fernandez-Refio, H. C. Cassida, J. Polymer Sci., 40, 433, 1959.
3. M. G. Baldwin, K. E. Jonson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2091, 1967.
4. J. C. Lat, Th. Rounsfell, C. U. Pittman, Jr., J. Polymer Sci., 9, A-1, 651, 1971.
5. Y. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst, C. U. Pittman, Jr., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1213, 1973.
6. M. George, G. Hayes, J. Polymer Sci., B11, 471, 1973.
7. C. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, Makromolek. Chem., 124, 232, 1969.
8. С. Л. Сосин, Л. В. Джашвили, Б. А. Антипова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B12, 699, 1970.
9. T. Kunitake, T. Nakashima, C. Aso, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2853, 1970.
10. T. Kunitake, T. Nakashima, C. Aso, Makromolek. Chem., 146, 79, 1971.
11. С. Л. Сосин, Л. В. Джашвили, Б. А. Антипова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B16, 347, 1974.
12. P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parehall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3416, 1957.
13. M. D. Rausch, A. Siegel, J. Organomet. Chem., 11, 317, 1968.
14. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, J. R. Sutton, Canad. J. Chem., 48, 3542, 1970.
15. K. Schlogl, M. Fried, H. Falk, Monatsh. Chem., 95, 516, 1964.
16. M. Rosenblum, R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5443, 1958.