

УДК 541.64:257.2

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

© 1993 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Л. Н. Мачуленко

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.01.93 г.

Изучена реакция ферроценилирования олиго- и полиариленов путем взаимодействия ферроцена с диазотированными производными ароматических полиаминов в среде уксусной кислоты. В качестве полимерных матриц использованы аминополифенилены линейного и разветвленного строения, предварительно синтезированные из полифениленов путем их нитрования и последующего восстановления нитрополимеров. Отработан способ получения и очистки аминополифениленов.

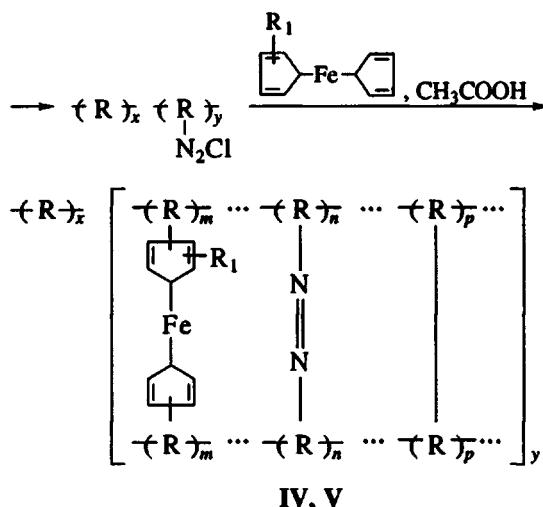
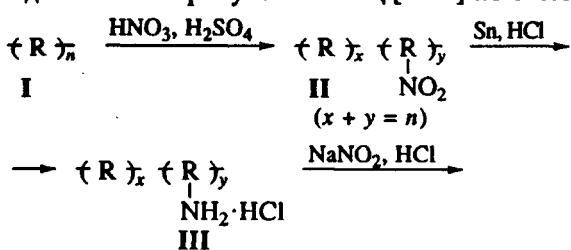
Известны ферроценазотсодержащие полимеры с системой сопряжения, синтезированные путем разложения дифенил-бис-диазония-4,4' и дифенил-бис-диазоний-4,4'-дикарбоновой кислоты-3,3' в присутствии ферроцена (ФЦ) [1, 2].

Известен также метод арилирования ФЦ путем взаимодействия последнего с диазотированными производными ароматических аминов в среде уксусной кислоты [3, 4]. При этом наряду сmono- получены также и диарилированные продукты.

Цель настоящей работы – изучение реакции ферроценилирования ароматических полиаминов, предварительно синтезированных из полиариленов линейного и разветвленного строения. Полученные ферроценсодержащие полиарилены могут представить интерес для получения редокс-систем.

Следует отметить, что имеется лишь одно краткое сообщение по ферроценилированию фенильных ядер полимерных молекул, а именно ПС, в котором основное внимание удалено вопросам практического использования полученных продуктов [5].

В качестве исходных полимерных матриц использовали олиго- и полиарилены как линейного (поли-n-фенилен Ковачика) [6] (Ia), так и разветвленного строения (разветвленный полифенилен) [7] (Ib), которые предварительно нитровали, а затем восстанавливали до полиаминов. Ферроценсодержащие полиарилены получали путем диазотирования полиаминов и последующего разложения образующихся полимерных солей диазония в присутствии ФЦ [1 - 4] по схеме



где $R = \text{C}_6\text{H}_5-$ (a), $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3-$ (б);

$R_1 = \text{H}$ (IVa, IVb), C_2H_5 (Vb).

Нитрование полиариленов проводили смесью азотной и серной кислот по методике [8] при 5 - 10°C и соотношении азотная кислота : полимер = 10 : 1 и 2 : 1. При этих условиях образуются с практической количественным выходом (табл. 1) нитропроизводные полифенилена Ковачика (Па и II'a) и разветвленного полифенилена (Пб и II'b), содержащие от 5.4 до 9.9% азота в зависимости от количества нитрующего агента и продолжительности процесса нитрования. Синтезированные нитрополифенилены представляют собой мелкодисперсные порошкообразные продукты коричневого цвета, растворимые в ДМФА.

Восстановление нитрополифениленов до солянокислых аминополимеров осуществляли с помощью гранулированного олова и соляной кислоты при 110 - 120°C [8], при этом полученные аминополифенилены тщательно очищали от возможных примесей SnCl_2 путем кипячения соли

Таблица 1. Результаты синтеза нитрополифениленов в различных условиях

Нитрополимер	Условия получения		Элементный анализ, % (найдено/вычислено)			Соотношение числа групп NO ₂ и C ₆ H ₅ в нитрополимере	
	продолжительность, ч	соотношение HNO ₃ и полимера	Выход, %	C	H		
IIa	6.5	10 : 1	97	58.0/59.0	3.2/3.6	9.9/11.4	1 : 1
II'a	4.0	2 : 1	95	73.7/73.1	4.4/3.5	6.4/7.1	1 : 2
IIб	6.5	10 : 1	99	59.2/59.0	3.2/3.6	9.9/11.4	1 : 1
II'б	4.0	2 : 1	90	78.4/79.1	4.2/4.0	5.4/5.2	1 : 3

полиамина с 10%-ным раствором щелочи в течение 2 ч и последующей промывки водой до отрицательной реакции на Sn²⁺ (проба с Bi(NO₃)₃). Выделены растворимые в ДМФА порошки коричневого цвета с выходом 95% и содержанием в них азота до 6%.

Диазотирование синтезированных полиаминов проводили в среде серной или соляной кислоты. Взаимодействие диазотированных производных с ФЦ осуществляли в среде уксусной кислоты при эквимолярном соотношении ФЦ и аминогрупп в исходном полиамине [1 - 4].

Исследования показали, что при проведении реакции диазотирования в среде серной кислоты с последующим разложением диазосоединения в присутствии ФЦ в среде уксусной кислоты выход железосодержащих полимеров достигает лишь 70%, при этом содержание металла в них не превышает 3%. И только в случае диазотирования солянокислого полиамина в среде соляной кислоты удается достичь практически количественного выхода данного продукта (табл. 2). В результате выделены нерастворимые в обычных органических растворителях порошки с содержанием железа 3% для производного поли-*n*-фенилена Кова-

чика (IVa) и 5.9% для производного разветвленного полифенилена (IVб), что, вероятно, может соответствовать примерному содержанию одной ФЦ-группы на 20 и 10 фенильных ядер полимерной цепи соответственно. Результаты элементного анализа на C (87.4 и 84.9%) и H (5.3 и 5.1%) не противоречат данному предположению (табл. 2).

Следует отметить, что ни в одном из полученных продуктов не достигнуто полного отщепления диазогрупп: по данным анализа синтезированные полимеры содержат до 2% азота, что может соответствовать примерному содержанию одной азогруппы на 20 фенильных ядер макромолекуллярной цепи.

Сравнение ИК-спектров исходных олиго- и полиариленов, их нитро- и аминопроизводных, а также полученных железосодержащих полимеров показало, что в случае нитрополиариленов появляются две четкие полосы 1340 и 1520 см⁻¹ группы NO₂ [8], которые полностью исчезают у восстановленных продуктов (ср. спектры 2 и 3 на рисунке). При этом в последних появляется полоса 1610 см⁻¹ (спектр 3), связанная с NH-деформационными колебаниями аминогруппы, что может свидетельствовать о полноте восстановления нитропроизводного до аминополимера [8]. В случае получения железосодержащих полимеров, как это видно из спектра 4, наблюдается полная конверсия диазотированных ароматических полиаминов в процессе взаимодействия с ФЦ. Вместе с тем по результатам анализа (содержание железа) можно предположить, что только 20 - 30% диазогрупп участвуют в реакции ферроценирования; при этом возможно образование структуры, сшитой через 1,1'- положения цикlopентадиенильных колец ФЦ, о чем свидетельствует наличие в спектре железосодержащего полимера широкой полосы 3100 см⁻¹, характерной для 1,1'-дизамещенных ферроценов [9].

Остальные диазогруппы (большая их часть) в процессе разложения с последующей рекомбинацией ответственны за образование связей C-C. В результате происходит сшивка макромолекуллярной цепи, как это представлено на приведенной выше схеме.

Таблица 2. Отработка методики синтеза ферроценилполифениленов. (Соотношение ферроцена и полиамина 1 : 1; диазотирование полиамина в среде соляной кислоты, разложение полимерной соли диазония в присутствии ферроцена в уксусной кислоте)

Ферроцен-содержащий полимер	Выход, %	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)					Соотношение числа ферроценильных и фенильных групп в полимере
		C	H	Fe	N	Cl	
IVa	98	87.4/89.0	5.3/5.0	3.0/3.3	2.0/1.6	1.4/1.0	1 : 20
IVб	98	84.9/85.3	5.1/5.0	5.9/5.8	2.3/2.8	Следы/1.0	1 : 10

Следует отметить, что в спектрах синтезированных железосодержащих полимеров не наблюдается полос 1001 и 1108 см^{-1} , относящихся к колебаниям свободных цикlopентадиенильных колец ФЦ [10], что указывает на отсутствие моноарилированных звеньев.

Следовало ожидать, что использование в реакции ферроценилирования более высокого исходного соотношения ФЦ к количеству диазотированных аминогрупп (от 2 : 1 до 15 : 1) может привести к образованию монозамещенных несшитых ферроценсодержащих полифениленов. Используя очищенные соли полиаминов с конкретным заданным числом аминогрупп (1 аминогруппа на 2 - 4 фенильных ядра полимерной цепи), через соответствующие диазосоединения синтезированы ферроцинилполифенилены при указанном более высоком соотношении исходных компонентов, однако они также не растворялись ни в одном из обычных органических растворителей. При этом необходимо отметить, что соотношение исходных компонентов влияет только на глубину ферроценилирования. Так, увеличение количества ФЦ в 2 и 15 раз приводит к повышению степени ферроценилирования с 30 до 50 и 80% соответственно (табл. 3).

Можно было также предполагать, что использование в реакции ферроценилирования вместо ферроцена его монозамещенного производного, например этилферроцена, позволит получить моноарилированный и, следовательно, растворимый полимер, однако нерастворимым оказался и синтезированный этилферроцинилполифенилен (Vб), имеющий, по-видимому, также сшитую структуру. В ИК-спектре полученного полимера по-прежнему отсутствуют полосы 1001 и 1108 см^{-1} , характерные для монозамещенных производных ФЦ, и имеет место широкая полоса 3100 см^{-1} , относящаяся к колебаниям 1,1'-дизамещенных цикlopентадиенильных колец ФЦ.

Попытка синтезировать растворимые ферроценсодержащие полиирилены путем частичного блокирования одного из положений цикlopентадиенильных колец ФЦ за счет введения в смесь исходных компонентов диазотированного моноамина (анилина) не привела к образованию растворимого полимера, хотя и позволила увеличить степень ферроценилирования до 55%. Полученный ферроценсодержащий полимер (IV*б) лишь набухал в ДМФА, ТГФ и N-метилпирролидоне.

Таким образом, при разложении полимерных солей диазония в присутствии ФЦ в уксусной кислоте при эквимолярном соотношении исходных компонентов преобладают процессы рекомбинации образующихся при разложении радикалов с возникновением связи C-C. Доля ферроценилирования при этом составляет 20 - 30% от теоретически рассчитанного, и только увеличение коли-

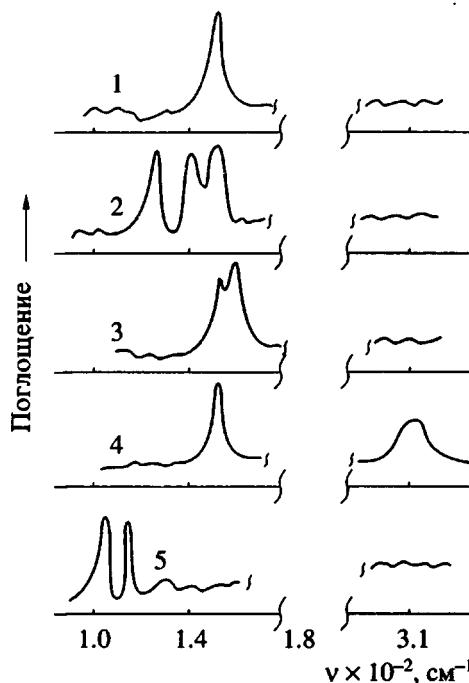


Рисунок. ИК-спектры разветвленного полифенилена (1), его нитро- (2), амино- (3), ферроцинил-производных (4) и монозамещенного ферроцена (5).

чества ферроцена позволяет увеличить глубину ферроценилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Поли-*n*-фенилен Ковачика (Iа) синтезировали по методике [6].

Вычислено, %: С 94.73; Н 5.25.

Найдено, %: С 93.85; Н 5.06.

Разветвленный полифенилен (Iб) получали по методике [7].

Вычислено, %: С 94.73; Н 5.25.

Найдено, %: С 93.87; Н 5.58.
M = 950.

Нитрополифенилены IIа и IIб синтезировали по методике [8].

Вычислено, %: С 59.0; Н 3.6; Н 11.4.

Найдено, %: IIа С 58.0; Н 3.2; Н 9.9.

IIб С 59.2; Н 3.2; Н 9.9.

Аминополифенилены IIIа и IIIб синтезировали по методике [8].

Вычислено, %: С 77.3; Н 5.0; Н 5.0; Н 12.7.

Найдено, %: IIIа 77.0; Н 4.9; Н 5.1; Н 12.0.

IIIб С 77.6; Н 5.1; Н 4.7; Н 12.4.

Таблица 3. Результаты синтеза ферроценсодержащих полифениленов

Ферроценсодержащий полимер	Содержание азота в исходном полиамине, %	Соотношение числа амино- и фенильных групп в аминополимере	Молярное соотношение ФЦ : полиамин	Выход, %	Соотношение числа ферроценильных и фенильных групп в полимере	Глубина ферроцилирования, %
IVa	5.0	1 : 3	1 : 1	98	1 : 20	20
IVб	4.7	1 : 3	1 : 1	98	1 : 10	30
IV'б	6.0	1 : 2	2 : 1	96	1 : 6	50
IV"б	5.3	1 : 3	15 : 1	85	1 : 4	80
IV*б	5.3	1 : 3	4 : 1	90	1 : 6	55
Vб	4.4	1 : 4	15 : 1	85	1 : 6	78

Синтез ферроценсодержащих полифениленов IVa и IVб

5 г соединения IIIa или IIIб обрабатывали 30 мл концентрированной соляной кислоты, смесь охлаждали, добавив в колбу 30 г льда, и диазотировали, прибавляя к реакционной массе 2.4 г твердого нитрата натрия при 5 - 10°C. Затем реакционную массу перемешивали 1 ч при 5 - 10°C, раствор отфильтровывали и избыток нитрита натрия нейтрализовали 0.3 г мочевины. Диазораствор быстро добавляли при перемешивании в токе аргона к раствору 3.7 г ферроцена в 60 мл уксусной кислоты. Реакционную массу оставляли на ночь в токе аргона, затем осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции 10%-ным раствором соды для перевода солей феррициния в ферроцен, затем вновь водой до нейтральной реакции и бензолом для отмычки ферроцена. Полученные полимеры сушили в вакууме при 40°C.

IVa. Выход 98%.

Вычислено, %: C 89.0; H 5.0; Fe 3.3;
N 1.6; Cl 1.0.
Найдено, %: C 87.4; H 5.3; Fe 3.0;
N 2.0; Cl 1.4.

IVб. Выход 98%.

Вычислено, %: C 85.3; H 5.0; Fe 5.8;
N 2.9; Cl 1.0.
Найдено, %: C 84.9; H 5.1; Fe 5.0;
N 2.3; Cl следы.

Этилферроцилполифенилен Vб получали аналогично IVa и IVб, за исключением того что вместо ферроцена использовали этилферроцен.

Выход 85%.

Вычислено, %: C 82.7; H 5.0; Fe 9.0;
N 2.3; Cl 1.0.
Найдено, %: C 81.6; H 5.4; Fe 8.7;
N 2.9; Cl следы.

Фенилферроцилполифенилен IV*б синтезировали аналогично IVa и IVб, за исключением того что в качестве исходных компонентов использовали полиамин в смеси с анилином в соотношении 1 : 3.

Выход 90%.

Вычислено, %: C 84.2; H 5.0; Fe 7.5;
N 2.3; Cl 1.0.
Найдено, %: C 83.2; H 5.3; Fe 7.4;
N 1.7; Cl 1.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котрелев В.Н., Калинина С.П., Кузнецова Г.И. // Пласт. массы. 1961. № 3. С. 24.
2. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Парини В.П. // Металлоорганическая химия. 1963. Т. 5. № 3. С. 330.
3. Несмеянов А.Н., Кочешкова К.А. Методы элементоорганической химии (ферроцен). М.: Наука, 1983. С. 109.
4. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.А. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. № 3. С. 459.
5. Sansoni B., Sigmund O. // Angew. Chem. 1961. B. 73. No. 9. S. 299.
6. Kovacic P., Oziomek J. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. No. 1. P. 100.
7. Вдовина Л.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972.
8. Kovacic P., Marchionna V.J., Koch F.W., Oziomek J. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. No. 8. P. 2467.
9. Kishore K., Kannan P., Ivanar K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. No. 7. P. 1039.
10. Несмеянов А.Н., Казицина Л.А., Локшин Б.В., Крицкая И.И. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117. № 3. С. 433.

Synthesis of Ferrocene-Containing Polyarylenes

V. A. Sergeev, L. I. Vdovina, and L. N. Machulenko

*Nesmeyanov Institute of Organometal Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Ferrocenylation of oligo- and polyarylenes by reaction of ferrocene with diazotized aromatic polyamines in acetic acid was studied. Linear and branched aminopolyphenylenes, synthesized preliminarily from polyphenylenes by their nitration and subsequent reduction of nitropolymers, were used as polymer matrices. A method for preparing and purifying aminopolyphenylenes has been developed.