

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 11, с. 1925–1931

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:537.8:547.257.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА

© 2005 г. Р. А. Дворикова, Б. Г. Антипов, З. С. Клеменкова, В. А. Шандицев,
А. И. Прокофьев, П. В. Петровский, А. Л. Русанов, Ю. В. Коршак

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 17.11.2004 г.

Принята в печать 02.05.2005 г.

Методом тримеризационной поликлоконденсации 1,1'-диацетилферроцена синтезированы и охарактеризованы растворимые ферроценсодержащие полифенилены. Изучено регулирующее влияние монозамещенного ацетильного производного ферроцена на свойства конечных продуктов. Термообработка полученных полимеров в интервале 150–350°C приводит к образованию сетчатых структур и возникновению магнитного порядка. Исследованы магнитные и электрические свойства полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Ферроценсодержащие полимеры являются объектами пристального внимания исследователей. Ферроцен отличается высокой термостойкостью, малой токсичностью и высоким коэффициентом

поглощения УФ-лучей и γ -излучения. Он может служить эффективным сенсибилизатором фотохимических реакций [1]. Полимеры на основе ферроцена с системой γ -сопряжения представляют собой высокоомные полупроводники [2, 3] и в ряде случаев проявляют ферромагнитные свойства [4–6].

Таблица 1. Выход и состав ФПР, полученных на основе 1,1'-диацетилферроцена

| ФПР | Растворитель | Продолжительность синтеза, мин | Выход, * % | $\eta_{\text{пр}}$ (CH_2Cl_2), дL/g | Найдено для растворимой части, ** % | | |
|------|--------------------------|--------------------------------|------------|---|-------------------------------------|------|-------|
| | | | | | C | H | Fe |
| I | Бензол | 3 | 9/0 | — | 64.46 | 4.69 | 20.87 |
| II | » | 5 | 3/87 | — | 64.59 | 4.49 | 20.87 |
| III | » | 45 | 7/91 | — | 63.77 | 4.64 | 20.12 |
| IV | CH_2Cl_2 | 15 | 24/0 | 0.02 | 63.42 | 4.37 | 21.50 |
| V | » | 60 | 24/0 | 0.12 | 63.41 | 4.37 | 21.50 |
| VI | » | 230 | 28/0 | 0.10 | 60.71 | 4.73 | 22.98 |
| VII | ТГФ | 10 | 3/44 | — | 64.58 | 4.90 | 19.31 |
| VIII | » | 15 | 2/51 | — | 64.20 | 4.63 | 19.74 |
| IX | » | 30 | 2/61 | — | 59.47 | 4.32 | 21.23 |
| X | Без растворителя | 3 | 46/11 | 0.10 | 65.25 | 4.92 | 21.31 |
| XI | То же | 3.5 | 67/0.5 | 0.12 | 65.28 | 4.92 | 21.41 |
| XII | » | 10 | 8/45 | 0.14 | 65.85 | 4.56 | 20.72 |
| XIII | » | 55 | 11/79 | — | 65.33 | 4.82 | 21.31 |

* Здесь и в табл. 2 в числителе – для растворимой части, в знаменателе – для нерастворимой.

** Для $\text{C}_{126}\text{H}_{102}\text{Fe}_9\text{O}_6$ рассчитано %: C 66.88; H 4.54; Fe 22.21; в образцах найдено 2.0–4.6% Cl.

E-mail: rad@ineos.ru (Дворикова Раиса Алексеевна).

Тримеризация полициклоонденсация диацетильных производных ферроцена представляет собой оригинальный метод получения ферроценсодержащих полимеров с развитой системой сопряжения. Попытка синтеза полимеров по этой реакции была предпринята ранее [7], причем был получен неплавкий и не растворимый в обычных растворителях продукт.

В настоящей работе проведено детальное исследование тримеризационной полициклоонденсации 1,1'-диацетилферроцена, а также изучено регулирующее влияние монозамещенного ацетильного производного ферроцена на свойства конечных продуктов.

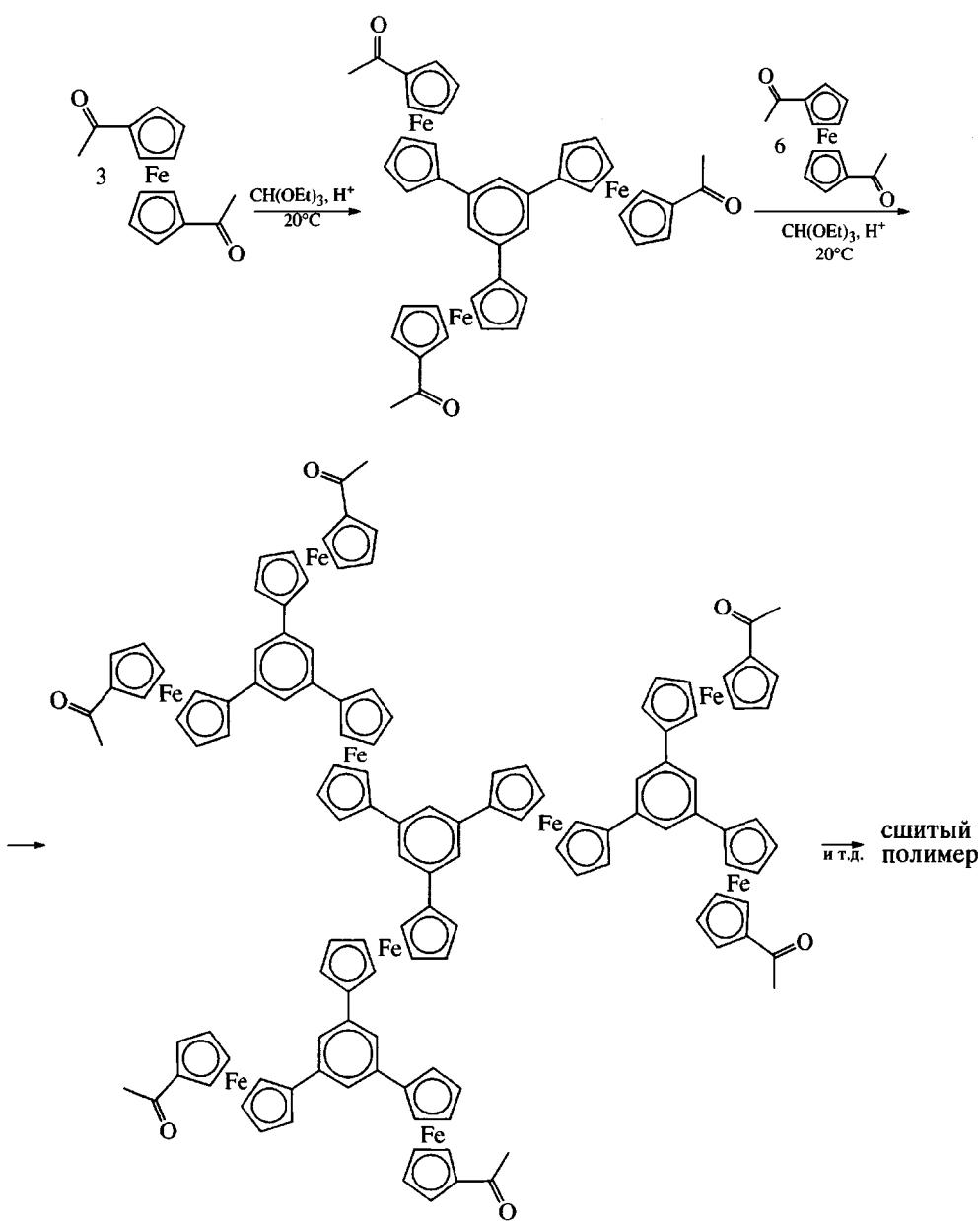
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тримеризационная полициклоонденсация 1,1'-диацетилферроцена протекает как реакция

циклотримеризации с образованием 1,3,5-замещенных бензольных колец, при этом не учитывается образование дефектных фрагментов [8].

Процесс проводили в растворах в бензоле, хлористом метилене, ТГФ и без растворителя в присутствии триэтилортотормиата в качестве агента кетализации, при комнатной температуре с максимально возможной продолжительностью до момента гелеобразования; через реакционную смесь пропускал сухой хлористый водород со скоростью 40–70 мл/мин. Полимер осаждали в этанол и тщательно отмывали от следов катализатора.

Синтезированные ферроценсодержащие полифенилены высокоразветвленной структуры (**ФПР**)



анализировали методом элементного анализа, протонного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, γ -резонанса и методом измерения статических электромагнитных параметров. Некоторые характеристики синтезированных ФПР приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Сложность синтеза растворимых полимеров заключается в контролируемом проведении реакции до момента гелеобразования с целью выделения растворимого ФПР с максимальной вязкостью. Из табл. 1 следует, что гелеобразование в бензole наблюдается через 5 мин после начала реакции. Увеличение продолжительности реакции практически не влияет на выход и вязкостные характеристики растворимого полимера. Такую же картину наблюдали при проведении реакции в ТГФ, тогда как в растворе хлористого метилена выход растворимого полимера и его приведенная вязкость растут во времени. В отсутствие растворителя гелеобразование происходит практически с такой же скоростью, как и в растворе в бензole, но выход растворимого полимера значительно выше (до 67%), а приведенная вязкость возрастает до 0.14 дL/g.

Следует заметить, что низкие значения вязкости полученных полимеров не исключают присутствия высокомолекулярных фракций в этих образцах, как было установлено ранее для реакции тримеризации полициклизации различных диацетилариленов [8]. По данным элементного анализа, во всех образцах полифениленов присутствует химически связанный хлор в количестве до 5%, что объясняет заниженные значения содержания углерода и водорода.

Для подтверждения строения полимеров было синтезировано модельное соединение 1,3,5-триферроценилбензол [7, 9].

В ИК-спектре 1,3,5-триферроценилбензола (рис. 1а) наблюдается характерная для 1,3,5-замещенного бензольного кольца интенсивная полоса при 1595 cm^{-1} [10]. Ферроценовый фрагмент может быть идентифицирован по следующим полосам, характерным для молекулы ферроцена: полоса валентных C–H колебаний 3090 cm^{-1} средней интенсивности, интенсивные полосы 1105 cm^{-1} (полносимметричное валентное колебание углерод–углеродных связей незамещенного Ср-кольца), 820 cm^{-1} (неплоское деформационное колеба-

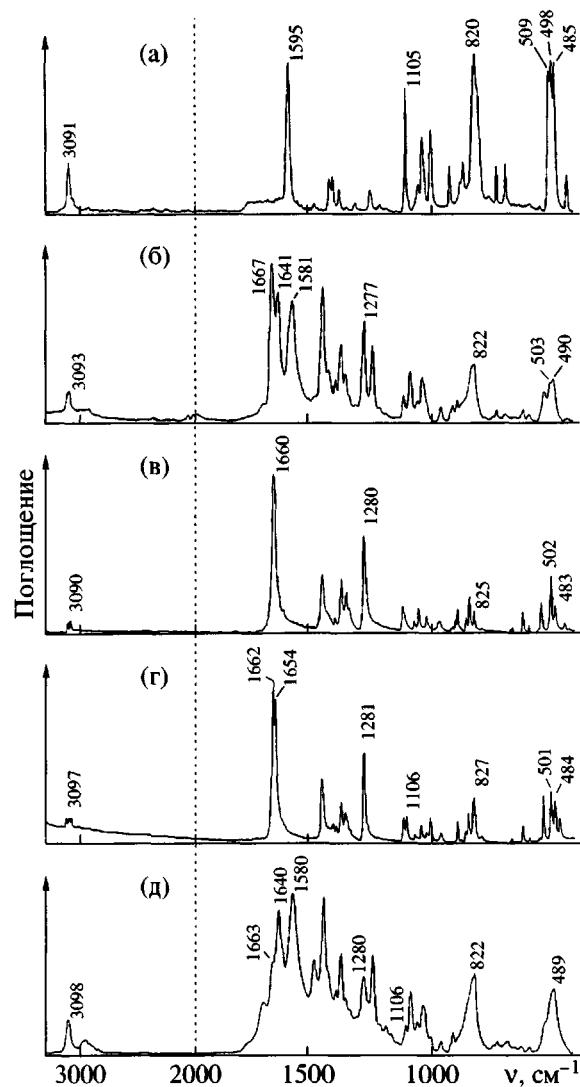


Рис. 1. ИК-спектры 1,3,5-триферроценилбензола (а), ФПР V (б), 1,1'-диацетилферроцена (в), 1-ацетилферроцена (г) и ФПЛ XV (д).

ние СН-связей незамещенного Ср-кольца), 508 cm^{-1} (антисимметричное маятниковое колебание Fe–Cp), 498 и 484 cm^{-1} (две компоненты дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания Fe–Cp) [11].

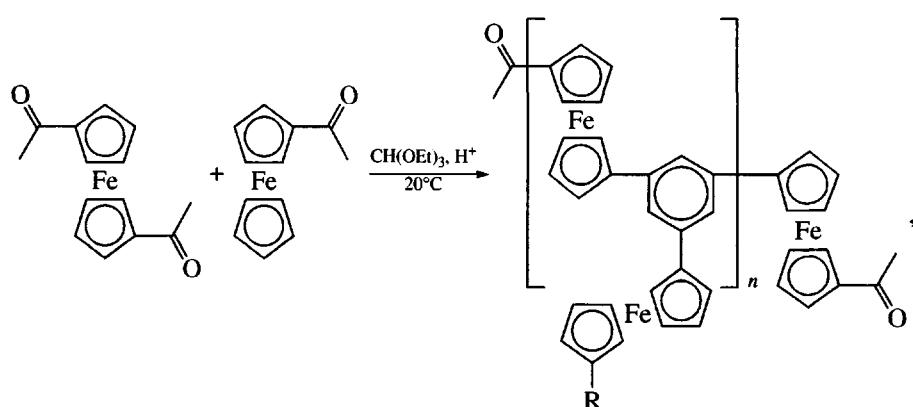
В ИК-спектре ФПР (рис. 1б) видно уширение полос валентных и деформационных колебаний СН-связей в Ср-кольце (3090 и 820 cm^{-1}), а также в области “скелетных колебаний” (490 cm^{-1}) по сравнению со спектрами исходных мономеров. Интенсивная полоса в области 1591 cm^{-1} в ИК-спектре ФПР (рис. 1б) свидетельствует об образовании 1,3,5-замещенных бензольных колец. По аналогии со спектрами ди- и моноацетилфер-

роценов (рис. 1в, 1г) интенсивную полосу 1667 см^{-1} можно отнести к валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ -связей концевых ацетильных групп, полосу 1277 см^{-1} – к симметричному валентному колебанию замещенного Ср-кольца, а полосу 1640 см^{-1} – к колебаниям карбонильной группы дефектных дипноновых фрагментов [8].

Из сравнения спектров 1,3,5-триферроцилбензола и ферроценсодержащих полимеров следует, что основные характеристические полосы модельного соединения присутствуют также и в полимерных образцах, как правило, в уширенном виде, обусловленном полимерной природой материала.

В ПМР-спектрах ферроценсодержащих полифениленов α - и β -протоны циклопентадиенильных колец проявляются в области 3.71 и 4.65 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей циклопентадиенильных протонов и протонов бензольных колец соответствует расчетному значению (24/3).

С целью уменьшения процессов гелеобразования и получения ферроценсодержащих полифениленов линейной структуры (ФПЛ) тримеризационную полициклоконденсацию 1,1'-диацетилферроцена проводили в равномольной смеси с 1-ацетилферроценом



где $\text{R} = \text{H}$ или COCH_3 .

В табл. 2 приведены свойства синтезированных ФПЛ. Видно, что в растворе в бензоле после 22 ч реакции не происходит гелеобразования, а выход растворимых полимеров с невысокой вяз-

костью достигает 64%. При осуществлении синтеза в хлористом метилене гель образуется через 22 ч, а значения вязкости ФПЛ несколько увеличиваются (до 0.08 дл/г). Без растворителя через 40 мин в основном получен растворимый ФПЛ с приведенной вязкостью 0.07–0.09 дл/г.

Таблица 2. Свойства ФПЛ, полученных на основе 1-ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена

| ФПР | Растворитель | Продолжительность синтеза, мин | Выход, % | $\eta_{\text{пп}} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, дл/г | Найдено для растворимой части*, % | | |
|-------|--------------------------|--------------------------------|----------|--|-----------------------------------|------|-------|
| | | | | | C | H | Fe |
| XIV | Бензол | 60 | 38/0 | 0.05 | 65.17 | 4.92 | 22.58 |
| XV | » | 240 | 52/0 | 0.06 | 65.48 | 4.79 | 22.63 |
| XVI | » | 240 + 1080** | 59/0 | 0.04 | 65.00 | 4.88 | 20.25 |
| XVII | » | 600 + 1080** | 64/0 | 0.04 | 65.13 | 4.74 | 20.17 |
| XVIII | CH_2Cl_2 | 60 | 19/0 | 0.06 | 65.14 | 4.93 | 22.17 |
| XIX | » | 240 | 35/0 | 0.06 | 65.80 | 4.86 | 22.01 |
| XX | » | 600 + 1080** | 24/18 | 0.08 | 68.42 | 5.17 | 18.64 |
| XXI | Без растворителя | 25 | 53/0 | 0.09 | 63.14 | 4.59 | 21.70 |
| XXII | То же | 40 | 57/0.5 | 0.07 | 63.22 | 5.30 | 22.23 |
| XXIII | » | 60 | 8/0.9 | 0.10 | 64.51 | 5.09 | 23.41 |

* Для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}$ рассчитано %: C 69.17; H 4.56; Fe 22.97; в образцах найдено 3.2–5.5% Cl.

** Время выдержки перед осаждением.

Присутствие хлора в образцах полифениленов (до 5.5%) обусловлено, по-видимому, химическим связыванием HCl (катализатор) с полимером и, как и в предыдущих случаях, занижает содержание углерода и водорода.

В ИК-спектре ФПЛ (рис. 1д) проявляется интенсивная полоса 1,3,5-замещенных колец в области 1580 cm^{-1} , а также присутствуют уширенные по сравнению с модельным соединением полосы в области 489, 822 и 3098 cm^{-1} , характерные для ферроцена. Интенсивность полосы, относящейся к концевым группам, заметно уменьшается и совпадает с плечом полосы дефектных фрагментов в области 1640 cm^{-1} .

Ферроценсодержащие полимеры представляют значительный интерес с точки зрения исследования особенностей электронных взаимодействий их макромолекул, поскольку железосодержащие органические соединения доступны для изучения методом γ -резонанса, который достаточно объективно дает информацию о валентном состоянии металла.

В табл. 3 сопоставлены данные ЯГР-резонанса ФПР и ФПЛ. Величины изомерного сдвига 0.67–0.69 мм/с и квадрупольного расщепления 2.16–2.20 мм/с приведены относительно нитропруссида натрия. При комнатной температуре они незначительно отличаются от таковых для ферроцена и диацетилферроцена, что исключает заметное влияние деструкции.

В спектрах ЯГР-резонанса не обнаружено каких-либо линий, обусловленных неорганическими примесями железа или его оксидов, что свидетельствует об отсутствии процессов окисления (или деструкции) ферроценовых фрагментов.

В спектрах ЭПР ферроценсодержащих полифениленов наблюдается уширение сигнала с g -фактором, равным двум (свободный электрон), что обусловлено делокализацией электронной плотности по ферроценовым фрагментам. При охлаждении образца до 77 К происходит резкое уширение сигнала без изменения $g_{\text{эф}}$. Объяснением данного эффекта, на наш взгляд, может являться резкое увеличение времени релаксации возбужденного состояния атома железа.

Процесс гелеобразования сопровождается определенными структурными перестройками, что находит свое отражение в спектрах ЭПР, в кото-

Таблица 3. Данные γ -резонанса ФПР и ФПЛ при 300 К

| Соединение | Изомерный сдвиг, мм/с | Квадрупольное расщепление, мм/с |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Ферроцен [16] | 0.66 | 2.40 |
| Диацетилферроцен [16] | 0.60 | 2.20 |
| ФПР III | 0.683 | 2.20 |
| ФПР X | 0.678 | 2.16 |
| ФПЛ XV | 0.697 | 2.20 |
| ФПР XIX | 0.678 | 2.17 |

рых обнаруживается сигнал ферромагнитного резонанса, в виде широкой, слегка асимметричной одиночной линии с $\Delta H \approx 900\text{ Э}$ и $g \approx 2.16$ (300 К). Кроме того, при комнатной температуре в спектре наблюдается относительно широкая линия в районе g -фактора, равного двум, с концентрацией $\sim 10^{18}$ спин/г. При охлаждении до 77 К значение g -фактора изменяется до 2.32 при ширине $\Delta H \approx 900\text{ Э}$. В жидком азоте происходит резкое уширение линий ($\Delta H = 3500\text{ Э}$), что может быть связано с влиянием асимметричного окружения на локализованный фрагмент атома железа.

Было проведено исследование механизма возникновения магнитного порядка методом ЭПР в процессах термообработки исходного полимера в условиях прессования. В спектрах образцов ферроценсодержащих полифениленов при 150°C наблюдается широкий неинтенсивный сигнал с g -фактором ~ 2 , что указывает на наличие делокализации электронной плотности на небольших расстояниях. При повышении температуры термообработки до 250 и 300°C закономерно увеличивается число неспаренных электронов при неизменном g -факторе, равном 2.003, с концентрацией $\sim 10^{18}$ спин/г ($\sim 10^{-3}$ м/м) и ширине сигнала $\Delta H \approx 800\text{ Э}$ (300 К). Сканирование образцов при 77 К приводит к уширению линии до $\Delta H \approx 1250$ и 3500 Э для образцов, термообработанных при 250 и 300°C соответственно, и наблюдается рост g -фактора ($g \approx 2.3$). Отсутствие других сигналов в спектре ЭПР свидетельствует в пользу того, что ферроценовые фрагменты не подвергаются деструкции в процессах термообработки в указанных температурных интервалах.

Возникновение магнитного порядка в процессах термообработки ФПР было исследовано с помощью вибрационного магнитометра типа

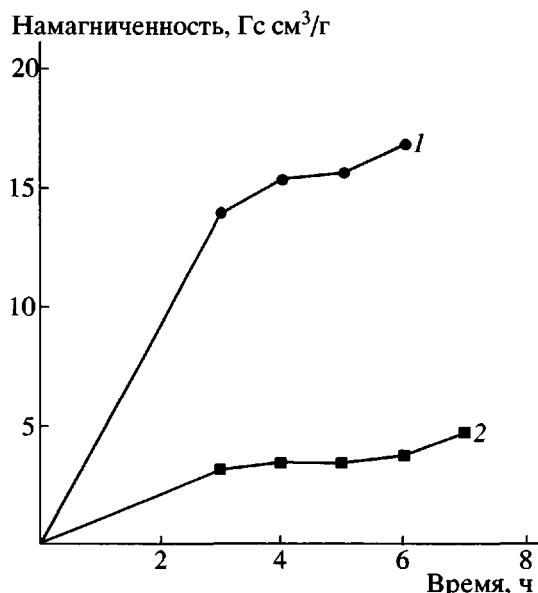


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности насыщения ФПР XI от продолжительности нагревания при 300°С (1) и 200°С (2).

Фонера. Прогревание образцов проводили в кварцевых ампулах в измерительной ячейке магнитометра. Из рис. 2 видно, что удельная намагниченность насыщения растет при увеличении времени прогревания и достигает своего предельного значения через 6–7 ч (5 Гс см³/г при 200°С и 18 Гс см³/г при 300°С).

При исследовании одновременного воздействия давления (200 МПа) и температуры (350–400°С) на сшитые ферроценсодержащие полифенилены было обнаружено, что в образце ФПР при 350°С возникает магнитная фаза с удельной намагниченностью насыщения $\sigma = 8.6 \pm 0.5$ Гс см³/г, а при 400°С — с $\sigma = 16.0 \pm 0.5$ Гс см³/г. Для сшитого полимера, полученного отверждением ФПЛ при 400°С и давлении 200 МПа, удельная намагниченность насыщения $\sigma = 22.6 \pm 0.5$ Гс см³/г. Этот образец имеет удельное сопротивление $\rho = 2 \times 10^7$ Ом см и энергию активации проводимости $\Delta E = 0.45$ Эв.

Одновременное проявление магнетизма и проводимости в исследованных образцах свидетельствует в пользу дальнодействия локализованных на атомах железа магнитных моментов ферроценовых фрагментов через формируемую зону проводимости, которая возникает при сшивании полимера.

Представлялось интересным получить ферроценсодержащие полифенилены непосредственно в процессе высокотемпературного прессования 1,1'-диацетилферроцена при нагревании в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора по аналогии с синтезом трифенилбензола из ацетофенона [12].

При температуре 300°С были приготовлены образцы в виде брусков размером 4 × 4 × 15 мм. После дополнительного их прогревания при 500, 600 и 700°С они сохраняли первоначальную форму и приобретали металлический блеск с одновременным возникновением магнитной упорядоченной фазы.

Измеренные значения удельной намагниченности насыщения для образцов, термообработанных при 500, 600 и 700°С, составляли 28.8, 32.1 и 35.3 Гс см³/г соответственно. Найденная величина температуры Кюри равна 545 К; это существенно отличается от температуры Кюри для α -железа (1042 К), оксидов, например Fe_3O_4 (858 К) и карбида железа Fe_2C (653 К), что исключает протекание пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Ацетилферроцен перекристаллизовывали из октана, $T_{пл} = 85$ –86°С [13], 1,1'-диацетилферроцен [14] — из этанола, $T_{пл} = 130$ –131°С; 1,3,5-триферроцилбензол получали по методике [9]. Спектр ЯМР ¹Н (400.13 Гц, CDCl_3); δ, м.д.: 4.09 (с, 15H, C_5H_5), 4.35 (т 6H, C_5H_4 , $J = 1.6$), 4.72 (т 6H, C_5H_4 , $J = 1.6$), 7.43 (с 3H, C_6H_3).

ФПР и ФПЛ синтезировали по методике [15]. Сшитые полимеры получали при нагревании порошков в твердой фазе в токе аргона или их прессованием при удельном давлении 100 МПа при 150, 200, 250 и 300°С. Пиролиз образцов в виде брусков размером 4 × 10 × 15 мм проводили при нагревании при 500, 600 и 700°С.

Спектры ЯМР ¹Н записывали на спектрометрах “Bruker AMX-400” и “Bruker WP-200-SY” с рабочей частотой 400.13 и 200.13 МГц, используя CDCl_3 в качестве растворителя.

ИК-Фурье спектры регистрировали на спектрометре Nicolet “Magna-750” фирмы “Bruker” в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

ЭПР-спектры получали на спектрометре "Varian-12" в твердой фазе в интервале 77–273 К.

Мессбауэровские измерения проводили в температурном интервале 5–300 К. Для сбора данных использовали многоканальный анализатор NTA-1024. В качестве γ -источника применяли ^{57}Co в Cu. Обработку γ -резонансных спектров проводили на ЭВМ по методу наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линии. Калибровку диапазона скоростей осуществляли по стандартному образцу α -Fe. Изомерные сдвиги приведены относительно нитропруссида натрия.

Удельную намагниченность насыщения и температуру Кюри определяли на вибрационном магнитометре типа Фонера.

Авторы выражают благодарность В.В. Сергееву (Институт биофизики Минздрава РФ, Москва) за снятие мессбауэровских спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1980.
2. Neef C.J., Glatzhofer D.T., Nicholas K.N. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1997. V. 35. № 16. P. 3365.
3. Morikina T., Maruyama T., Yamamoto T., Kubota K., Katada M. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 269. № 2. P. 310.
4. Hmyene M., Yassar A., Escorne M., Percheron-Guedan A., Garnier F. // Adv. Mater. 1994. № 6. P. 564.
5. Yanai M., Ricon K. Pat. 05267042 Jpn. 1993.
6. Posselt D., Badur W., Steiner M., Baumgarten M. // Synth. Met. 1994.V. 56. № 6. P. 564.
7. Schlogl K., Soukup H. // Monatsh. Chem. 1968. V. 99. № 3. P. 927.
8. Тепляков М.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
9. Sasaki Yu., Pittman Ch.U. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 21. P. 3723.
10. Varsanyi G. Vibrational spectra of benzene derivatives. Budapest: Akademiai Kiado, 1969. P. 142.
11. Алексанян В.Т., Локшин Б.В. Колебательные спектры π -комплексов переходных элементов. М.: ВИНИТИ, 1976. С. 74.
12. Wirth H.O., Kern W., Schmitz E. // Makromol. Chem. 1963. B. 68. S. 69.
13. Weinmayr V. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 11. P. 3009.
14. Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3458.
15. Тепляков М.М., Дворикова Р.А., Ковалев А.И., Петровский П.В., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1438.
16. Стукан Р.А., Губин С.П., Несмейанов А.Н., Гольданский В.И., Макаров Е.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. № 6. С. 805.

Synthesis and Investigation of Electromagnetic Properties of New Ferrocene-Containing Polyphenylenes

R. A. Dvorikova, B. G. Antipov, Z. S. Klemenkova, V. A. Shanditsev,
A. I. Prokof'ev, P. V. Petrovskii, A. L. Rusanov, and Yu. V. Korshak

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Soluble ferrocene-containing polyphenylenes were synthesized by the trimerization polycondensation of 1,1'-diacetylferrocene and characterized. The regulating effect of a monosubstituted acetyl derivative of ferrocene on the properties of the final products was studied. The thermal treatment of the polymers at 150–350°C led to the formation of network structures and the appearance of magnetic order. Magnetic and electrical properties of the polymers were investigated.