

Синтез и свойства ферроценосодержащих полимеров Полимеризация 1-хлор-1'-этинилферроцена

К. СИМИОНЕСКУ, Т. ЛИКСАНДРУ, И. МАЗИЛУ, Л. ТЭТАРУ, К. ГИРВУ

*Политехнический институт Яссы,
Румыния*

Поступила в редакцию 29 декабря 1973 г.

В окончательной редакции 28 мая 1974 г.

В настоящей работе исследуется действие хлора на реакционную способность этинилферроцена в реакциях полимеризации, а также его воздействия на свойства полученных полимеров.

Экспериментальные данные совпадают с теоретическими заключениями, полученными при расчётах молекулярных орбиталей по теории Хюккеля, и свидетельствуют об уменьшении реакционной способности галогенпроизводного продукта по сравнению с незамещённым.

Термическим способом в присутствии инициатора осуществили радикальную полимеризацию 1-хлор-1'-этинилферроцена. Была установлена структура полученных полимеров.

Полученные электрофизические данные свидетельствуют о полупроводниковых свойствах этих полимеров.

The influence of chlorine both on the polymerization ability of the ethynylferrocene and on the properties of the synthesized polymers is studied.

The experimental results are in good agreement with the data obtained by Hückel molecular orbital calculations and show that the reactivity of the halogenated monomer decreases in comparison with that of the unsubstituted one.

The radical polymerization of 1-chloro-1'-ethynylferrocene was carried out and the structure of the obtained polymers was determined.

The electrophysical properties of these polymers rank them among the organic semiconductors.

Хорошо известно влияние заместителей на полимеризацию ацетиленовых производных, а также и на свойства полученных полимеров. Полимеризация этинилферроцена стала изучаться недавно.

Первые попытки термической полимеризации и полимеризации в присутствии катализаторов Шлогля и Сукупа [1] привели к получению циклического тримера. Симионеску с сотрудниками [2, 3] удалось впервые получить линейные полимеры путем полимеризации ферроценилацетилена.

Позднее Сосин и Коршак [4] и группа японских исследователей [5] синтезировали линейные полимеры наряду с циклическим тримером.

Изучая влияние заместителей на полимеризацию ацетиленовых производных, мы

задались целью исследовать в настоящей работе полимеризацию 1-хлор-1'-этинилферроцена, желая установить, передаются ли и в какой степени электронные эффекты галогена через ядро ферроцена.

Экспериментальная часть

1-Хлор-1'-этинилферроцен был синтезирован из 1-хлор-1'-ацетилферроцена с промежуточным продуктом 1-хлор-1'-(α -хлор- β -формилвинил)-ферроцен по методам, описанным в литературе [6, 7].

Полимеризацию 1-хлор-1'-этинилферроцена производили блочным методом в инертной среде, используя стеклянные запаянные ампулы.

Молекулярные веса определялись криоскопическим методом в бензоле.

ИК-спектры и УФ-спектры регистрировались на спектрофотометре УНИКАМ СП-200 и соответственно на спектрофотометре УНИКАМ СП-100. Термогравиметрический анализ был проведен в аппарате Ф. Паулик, Ж. Паулик, Л. Эрдей, MOM, Будапешт.

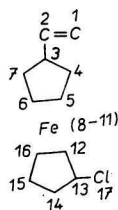
Для характеристики молекул 1-хлор-1'-этинилферроцена, МО-расчёты по Хюккелю производились на счётной машине ИРИС-50.

РЕС-спектры регистрировались на японском приборе ИЕС-2Б.

Результаты и дискуссия

Реакционная способность 1-хлор-1'-этинилферроцена

Влияние галогена, расположенного гетероаннулярно по отношению к этинильному радикалу, оценивалось по Хюккелю методом исчисления молекулярных орбиталей. Параметры, использованные в исчислении, были выбраны по данным, опубликованным в литературе [8—11] (схема 1).



$$\begin{aligned} \alpha_{17} &= \alpha + 2,5 \beta, \\ \alpha_1 &= \alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_7 = \alpha_{12} = \dots = \alpha_{16} = \alpha, \\ \alpha_8 &= \alpha_9 = \dots = \alpha_{11} = \alpha + 2 \beta, \\ \beta_{8-5} &= \beta_{8-13} = \dots = 0,1 \beta, \\ \beta_{9-5} &= \beta_{9-13} = \dots = 0,2 \beta, \\ \beta_{10-5} &= \beta_{10-13} = \dots = 0,15 \beta, \\ \beta_{11-5} &= \beta_{11-13} = \dots = 0,5 \beta, \\ \beta_{1-2} &= 1,5 \beta, \\ \beta_{2-3} &= \beta, \\ \beta_{13-17} &= 0,6 \beta. \end{aligned}$$

Схема 1

Значения параметров α и β используя в расчётах МО Хюккеля

В табл. 1 представлены характеристики молекулы 1-хлор-1'-этинилферроцена в сравнении с характеристиками этинилферроцена, фенилацетилен и хлорфенилацетилен [12].

Таблица 1

Молекулярные характеристики некоторых ацетиленовых полимеров

№	Мономер	Полная энергия (β)	Энергия резонанса (β)	F	p^*
1	Этинилферроцен	20 α + 31,1949	1,6519	0,6323	0,8791
2	1-Хлор-1'-этинилферроцен	22 α + 37,0054	4,0054	0,6251	0,9222
3	Фенилацетилен	—	2,4242	0,6176	0,9334
4	<i>n</i> -Хлорфенилацетилен	—	—	—	0,9318

p^* — порядок электронной π связи,
 F — индекс свободной валентности.

Таблица 2

Сравнительные данные полимеризации этинилферроцена и 1-хлор-1'-этинилферроцена

№	Мономер	Перекись (1%)	Температура [°C]	Продолжительность реакции [ч]	Степень превращения [%]	\bar{p}	Лит.
1	Этинилферроцен	—	140	16	—	—	—
2	Этинилферроцен	—	170—180	16	90	—	[1]
3	Этинилферроцен	ПБ	140	1/2	6,8	—	[2]
4	Этинилферроцен	ПБ	140	1	8,47	—	[2]
5	Этинилферроцен	ПБ	140	3	11,61	—	[2]
6	Этинилферроцен	ПБ	140	51/2	12,21	—	[2]
7	Этинилферроцен	ПБ	140	8	14,83 ^a	—	[2]
8	Хлорэтинилферроцен	ПБ	140	8	11,46 ^a	6	—
9	Этинилферроцен	ПБ	190	8	91,67 ^b	4	[2]
10	Хлорэтинилферроцен	ПБ	190	8	41,50 ^b	—	—
11	Этинилферроцен	ПЛ	140	8	12,51 ^a	—	[3]
12	Хлорэтинилферроцен	ПЛ	140	8	10,95 ^a	7	—

\bar{p} — средняя степень полимеризации растворимой фракции,
 ПБ — перекись бензоила,
 ПЛ — перекись лауроила,
^a — растворимая фракция в бензоле,
^b — нерастворимая фракция в бензоле.

Принимая во внимание энергию резонанса и индексы свободной валентности этинилферроцена и его хлоргетероанулярного производного, можно сказать, что галоген способствует увеличению устойчивости мономера и, следовательно, уменьшению его реакционной способности. Тот же самый эффект наблюдался и в случае *n*-хлорфенилацетиленов [12].

При сравнении реакционной способности ферроценилацетиленов с фенилацетиленом наблюдается более высокое значение у ферроценилацетиленов, вызванное сильным электродонорным характером ферроценильного остатка. Это соответствует средним степеням полимеризации, которые выше у полифенилацетиленов [13, 14].

Отрицательный индукционный эффект хлора уменьшает электронный отталкивающий эффект ферроценила, что ведет к уменьшению реакционной способности 1-хлор-1'-этинилферроцена.

Полимеризация 1-хлор-1'-этинилферроцена проводилась в присутствии перекиси бензоила, а также перекиси лауроила, сохраняя условия, в которых производили полимеризацию этинилферроцена [2, 3] с целью определить влияние галогена в реакции полимеризации.

В табл. 2 приводятся данные о полимеризации этинилферроцена и 1-хлор-1'-этинилферроцена.

В общем наблюдается, что превращение галогенпроизводного меньше в случае использования выше приведенных перекисей. Этот факт указывает на меньшую реакционную способность 1-хлор-1'-этинилферроцена, что вытекает из расчётов молекулярных орбиталей Хюккеля.

При температуре 140°C получают почти исключительно растворимые в бензоле полимеры (нерастворимая фракция очень незначительна) в то время, как полимер, полученный при 190°C, совсем нерастворим. Как и в случае этинилферроцена, температура благоприятствует образованию полимера с сетчатой структурой [2]. Растворимые полимеры очищались переосаждением из бензола с прибавлением метанола. Значения молекулярных весов указывают на то, что растворимая часть состоит из олигомеров со средней степенью полимеризации 6—7 и с температурой плавления 159—160°C. Средняя степень полимеризации растворимых полиферроценилацетиленов указывает также на более высокую реакционную способность этинилферроцена по сравнению с хлорэтинилферроценом.

Далее изучалось термическое воздействие на 1-хлор-1'-этинилферроцен с целью установить, способствует ли увеличение температуры образованию циклического тримера, как это имеет место в случае незамещённого производного. Был проведен опыт при 200°C в течение 8 часов, в результате чего получилось совершенно нерастворимое вещество с большим молекулярным весом и сетчатой структурой.

Молекулярная структура и свойства полихлорэтинилферроценов

Структура полимеров изучалась с помощью ИК-спектроскопии и с помощью элементного анализа.

Спектры растворимых полимеров идентичны. Они соответствуют поглощениям, характерным для ядра ферроцена. Характерные поглощения для связи $C\equiv C$ и $\equiv CH$ (2120, 3320 cm^{-1}) из спектра мономера исчезали одновременно с появлением широкой полосы при 1600—1660 cm^{-1} , определяемой, очевидно, колебаниями валентности $\bar{\nu}(C=C)$ в открытой сопряжённой системе [15]. Мы предлагаем для этих полимеров линейную структуру (схема 2).

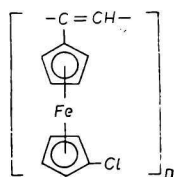


Схема 2

Молекулярная структура — растворимые полимеры

Нерастворимые в бензоле полимеры проявляют также идентичные поглощения в ИК-области. Следует отметить, что в этом случае полосы менее интенсивны, они более широкие и плоские по сравнению с полосами спектров растворимых полимеров. Это, очевидно, объясняется разветвлённой структурой полимеров [2, 3, 16] (схема 3).

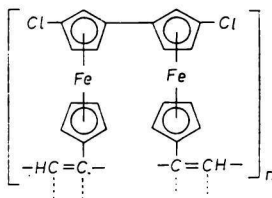


Схема 3

Молекулярная структура — нерастворимые полимеры

Вещество, получаемое посредством термической полимеризации характеризуется большим основным поглощением в ИК-спектре, а также почти полным исчезновением полос поглощения. Это характеризует полимеры с полииспрямлённой структурой. Ясной является полоса поглощения только при $1610-1630 \text{ см}^{-1}$, определяемая по-

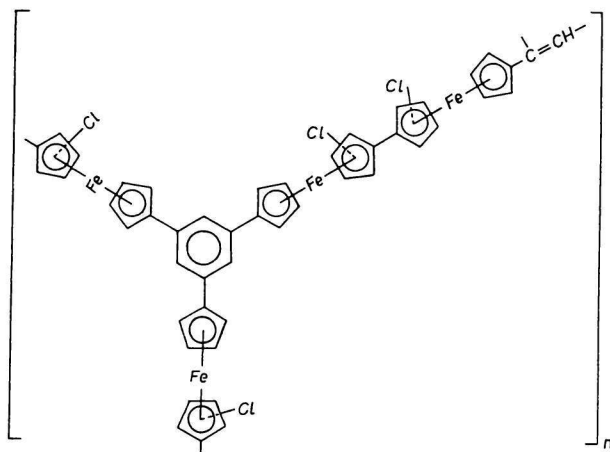


Схема 4

Молекулярная структура — термические полимеры

явлением ароматических ядер, образованных при циклотримеризации, или сопряжённой системой, которая возникает при полимеризации мономера. Спектральные данные, а также и другие свойства свидетельствуют о полимерах с высоким молекулярным весом, обладающих сетчатой структурой (схема 4).

Если взять во внимание и данные элементарного анализа, то можно утверждать, что температура благоприятствует частичному разложению полимера.

Термогравиметрический анализ

Термическая устойчивость полимеров оценивалась с помощью термодифференциального анализа, который проводился при 20—900°C со скоростью нагревания 9,8°C/мин. на воздухе.

Таблица 3

Термическая устойчивость полимеров

№	Полимер	Температура [°C]	Продолжительность, Деструкция [мин]	Потеря в весе [%]	Инициатор
1	Полихлорэтинилферроцен	170—530	17—54	59	ПБ
2	Полихлорэтинилферроцен	175—515	18—52	65	ПЛ

Таблица 4

Электрические и магнитные свойства полимеров

№	Полимер	Инициатор	Электропроводность [ом ⁻¹ см ⁻¹]	E _A [эВ]	N [спин/г]	Лит.
1	ПФА	—	3 · 10 ⁻¹⁹	1,1	2,4 · 10 ¹⁷	[17, 18]
2	ПФА	—	10 ⁻¹³ ÷ 10 ⁻¹⁰	0,189	10 ¹⁶ ÷ 10 ¹⁷	—
3	ПЭФер.	ZnCl ₂ (200°C)	10 ⁻¹⁰	—	—	[19, 20]
4	ПЭФер.	B (изо-C ₃ H ₇) ₃	10 ⁻¹² ÷ 10 ⁻¹⁰	1,12—0,967	10 ¹⁸ —10 ¹⁹	[3]
5	ПЭФер.	ПБ	10 ⁻¹¹ ÷ 10 ⁻¹⁰	2,01 ÷ 1,38	—	[2]
6	П-ClЭФер.	ПБ	10 ⁻¹⁵	1,436	2,55 · 10 ¹⁷	a
7	П-ClЭФер.	ПЛ	10 ⁻¹⁴	0,7775	2,14 · 10 ¹⁷	a

ПФА — полифенилацетилен,
 ПЭФер. — полиэтинилферроцен,
 П-ClЭФер. — полихлорэтинилферроцен,
 a — настоящая работа.

Полимеры, полученные при температуре 140°C в присутствии перекиси бензоила (А) и перекиси лауроила (В), стабильны до температуры 170°C (А) и соответственно до температуры 175°C (В). При этих температурах начинается уже термическое разложение. Данные термодифференциального анализа приведены в табл. 3.

Электрофизические свойства обсуждаются на основе изучения электропроводности и парамагнетизма. В табл. 4 приводятся данные для полифенилацетиленов и полиферроценилацетиленов. Значения электропроводности и парамагнетизма указывают на то, что эти полимеры являются органическими полупроводниками.

Литература

- Schlögl, K., Soukup, H., *Monatsh. Chem.* **99**, 927 (1968).
- Simionescu, Cr., Lixandru, T., Mazilu, I., Tătaru, L., *Makromol. Chem.* **147**, 69 (1971).
- Simionescu, Cr., Lixandru, T., Negulescu, I., Mazilu, I., Tătaru, L., *Makromol. Chem.* **163**, 59 (1973).
- Юрлова, Г. А., Чумаков, В. Ю., Эжова, М. Т., Джанин, В. Л., Сосин, С. Л., Коршак, В. В., *Высокомолекуляр. Соедин.* **13**, 2761 (1971).
- Nakashima, T., Kunitake, T., Aso, Ch., *Makromol. Chem.* **157**, 73 (1972).
- Rosenblum, M., Brown, N., Popenmeier, J., Applebaum, M., *J. Organometal. Chem.* **6**, 173 (1966).
- Ликсандру, Т., *Ж. Общ. Хим.* **42**, 1991 (1972).
- Purcell, P. W., Singer, A. J., *J. Chem. Eng. Data* **12**, 235 (1967).
- Streitwieser, A., Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*. (Russian translation.) Izd. Mir, Moscow, 1965.
- Higasi, K., Baba, H., Rembaum, A., *Quantum Organic Chemistry*. (Russian translation.) Izd. Mir, Moscow, 1967.
- Dahl, P. J., Ballhausen, J. C., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33**, 1 (1961).
- Simionescu, Cr., Dumitrescu, Sv., Lixandru, T., Sahini, V., Dăringă, M., Weinberg, J., Simionescu, B., Viță, M., *Высокомолекуляр. Соедин.*, в печати.
- Simionescu, Cr., Dumitrescu, Sv., *Rev. Roum. Chim.* **12**, 407 (1967).
- Simionescu, Cr., Dumitrescu, Sv., *Eur. Polym. J.* **6**, 635 (1970).
- Avram, M., Mateeescu, Gh., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*, Ed. Tehn. București, 1966.
- Московский, Ш. Ю., Кострова, Д. Н., Берлин, А. А., *Высокомолекуляр. Соедин.* **3**, 1669 (1961).
- Берлин, А. А., *Высокомолекуляр. Соедин.* **1**, 1361 (1959).
- Берлин, А. А., *Высокомолекуляр. Соедин.* **1**, 1817 (1959).
- Паушкин, М. И., Полак, К. Л., Вишнякова, П. Т., Паталах, И. И., Мачус, Ф. Ф., Соколинская, А. Т., *Высокомолекуляр. Соедин.* **6**, 545 (1964).
- Paushkin, M. Y., Polak, L. C., Vishnyakova, T. T., Patalah, I. I., Macius, F.F., Sokolinskaya, A. T., *J. Polym. Sci., C-4, II*, 1481 (1964).