

УДК 541.6 : 547.257.2

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева и Т. А. Соколинская

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2136
II. Полимеры ферроцена, полученные по реакции полимеризации	2136
III. Полимеры ферроцена, полученные по реакции полирекомбинации	2141
IV. Полимеры ферроцена, полученные по реакции поликонденсации	2143
V. Области применения ферроценсодержащих полимеров	2161

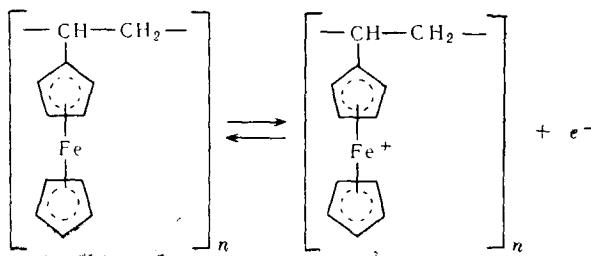
I. ВВЕДЕНИЕ

Ферроцен является наиболее доступным и устойчивым, а потому наиболее изученным представителем нового типа металлоорганических соединений. Ферроцену и его производным посвящено несколько обстоятельных обзоров¹⁻³. Ароматический характер ферроцена, особенности его строения, высокая реакционная способность и необычная для металлоорганических соединений термостабильность привлекают к нему внимание многочисленных исследователей и объясняют попытки использовать различные его производные для синтеза полимеров.

Известно уже около ста различных ферроценсодержащих полимеров, однако обстоятельный обзор, охватывающий эту новую и довольно обширную область полимерной химии еще не было. Лишь в обзораХайдука⁴, Коршака⁵ и Брауна⁶, в которых рассматривались координационные⁴ и элементоорганические^{5,6} высокомолекулярные соединения, упоминалось о некоторых полимерах ферроцена. В 1966 г. появились обзоры Зимаковой⁷ и Зеленецкого⁸, которые, однако, неполностью охватывают обширный материал по химии ферроценовых полимеров. Ферроценсодержащие полимеры можно разделить на 3 группы в зависимости от того, получены ли они в результате реакции полимеризации, полирекомбинации или поликонденсации.

II. ПОЛИМЕРЫ ФЕРРОЦЕНА,
ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Первый полимер этого типа — поливинилферроцен был получен в 1955 г. Аримото и Хавеном⁹ из винилферроцена. В присутствии 85%-ной фосфорной кислоты или персульфата калия образуется продукт в виде вязкого масла, растворимого в бензоле. При использовании азо-бис-изобутиронитрила винилферроцен полимеризовался при 80° с образованием твердого, растворимого в бензоле, продукта с т. пл. 280—285°. Были получены также сополимеры винилферроцена с метилметакрилатом, стиролом и хлоропреном^{9,10}. Все полимеры растворимы в бензоле и нерастворимы в метаноле. Из растворов твердых полимеров можно получить светлые хрупкие пленки. В табл. 1 приведены некоторые свойства гомо- и сополимеров винилферроцена. При обработке сополимеров формальдегидом образуются сшитые продукты, имеющие окислительно-восстановительные свойства:



Твердые полимеры винилферроцена также обладают окислительно-восстановительными свойствами. Правда, поливинилферроцен нерастворим в обычных растворителях, употребляемых для потенциометрического титрования.

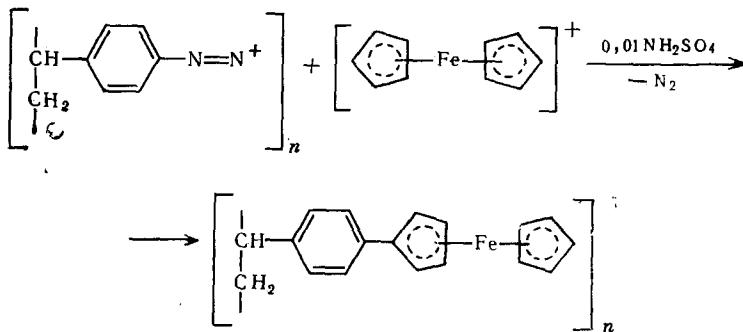
ТАБЛИЦА 1

Гомо- и сополимеры винилферроцена

Катализатор	Сомономер	Продукт	Т. пл., °С
85%-ная H_3PO_4 Персульфат калия	—	вязкое масло масло	—
Азо-бис-изобутиронитрил	метилметакрилат	твердый	280—285
Персульфат калия	стирол хлорпропен	то же то же эластомер	190—210 158—165 —

Для изучения электронообменных свойств поливинилферроцен сульфирировали в кольцо¹¹. Анализы показали, что две сульфогруппы входят в кольцо, соединенное полимерной цепочкой, и одна — во второе кольцо. Сульфирированные поливинилферроцены растворимы, однако они не могут быть оттитрованы вследствие их быстрого разложения.

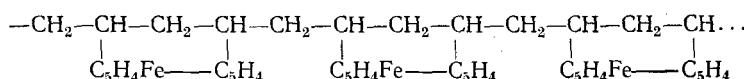
На основе ферроцена была получена еще одна электронообменная смола — ферроценполистиролредоксит¹²:



Рауш и Колеман¹³ описали различные сополимеры на основе β -стирилферроценкетона, синтезированного с 81,5%-ным выходом из хлорангидрида коричной кислоты и ферроцена по реакции Фриделя — Крафтса. Сам β -стирилферроценкетон не полимеризуется, но образует сополимеры со многими винильными и диеновыми соединениями: стиролом, акрилонитрилом, акрилатами, дивинилом и изопреном^{14, 15}. Сополимеры с винильными мономерами были получены блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, полимеризацией в растворе бензола

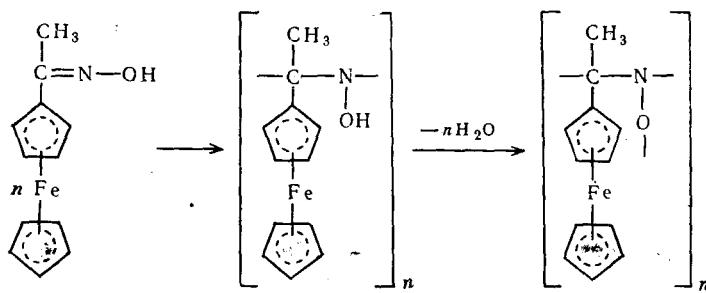
(без тиофена) или диметилформамида с нитрилом азодизомасляной кислоты в качестве инициатора. Сополимеры с диенами получались методом эмульсионной полимеризации с использованием додецилмеркаптана в качестве модификатора. Перечисленные сополимеры представляли собой окрашенные порошки, эластичные материалы или твердые вещества с т. пл. 130—275°.

Нокс и Посон¹⁶ при попытках получить дивинил- и дибутидиенилферроцены через фульвены не смогли выделить эти производные, так как протекала их быстрая полимеризация. Образующийся из дивинил- и дибутидиенилферроцена полимер может иметь структуру:

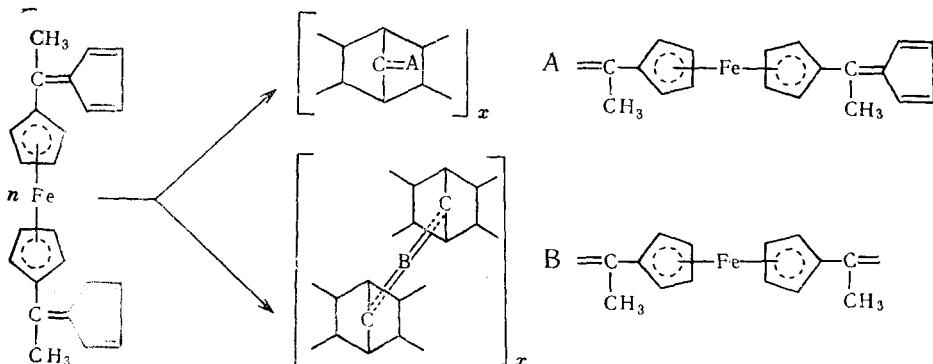


Ферроценсодержащие полимеры образуются также при полимеризации оксима ацетилферроцена и дифульвена 1,1'-дикацетилферроцена.

Полимеризация оксима ацетилферроцена протекает при температурах не ниже температуры плавления оксима и приводит к образованию нерастворимых полимеров почти с количественным выходом¹⁷:



Термическая, каталитическая и радиационная полимеризация дифульвена 1,1'-дикацетилферроцена протекает по следующей схеме¹⁷:



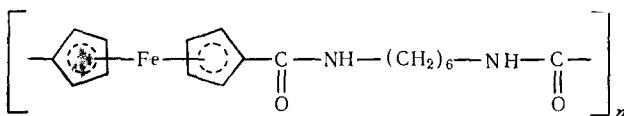
Термическую полимеризацию проводили в запаянных ампулах при различных температурах в течение 1—8 часов. При температуре выше 150° образовывались нерастворимые и неплавкие полимеры.

При полимеризации дифульвена 1,1'-дикацетилферроцена в растворе диоксана в присутствии перекиси бензоила через 8 ч. наблюдалось образование полимеров с линейной (28,2%) и сшитой (9,1%) структурой (при 65° и 2% перекиси бензоила). При 100° и 3% перекиси выход полимеров почти количественный.

Сополимеризацией ферроцена с гексаметилендиизоцианатом был получен нерастворимый в обычных органических растворителях неплавкий сополимер — полиферроцениленполиамид с выходом 73%¹⁷.

Этот сополимер образуется в результате присоединения к изоцианатным группам атомов водорода ферроцена, что говорит о большой подвижности последних по сравнению с атомами водорода в бензole, который не вступает в реакцию с дизоцианатами.

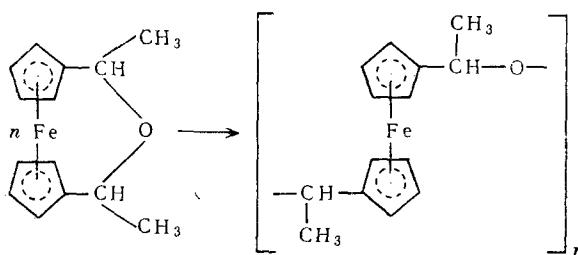
На основании элементарного состава и ИК спектров сополимер имеет следующую структуру:



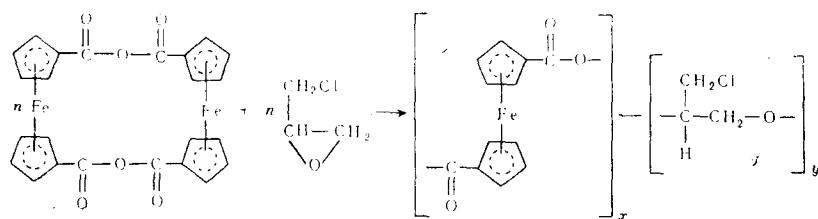
В табл. 2 представлена характеристика перечисленных выше ферроценсодержащих полимеров, полученных по реакции полимеризации оксима ацетилферроцена, дифульвена 1,1'-дикацетилферроцена и по реакции сополимеризации ферроцена с гексаметилендиизоцианатом.

Недавно была опубликована работа¹⁸, посвященная синтезу полимеров с ферроценом в главной цепи полимеризации с раскрытием кольца производных ферроцена, содержащих реакционноспособные мостиевые цепочки между двумя циклопентадиенильными кольцами. При обработке 1,1'-(1,1'-эпоксидаэтил)ферроцена некоторыми кислотами Льюиса, применяемыми в качестве катализаторов, был получен желто-оранжевый полимерный продукт. Полимерный продукт, полученный полимеризацией при комнатной температуре, как было доказано ИК спектроскопией, содержал эфирные цепи, а полученный при 75° не имел их.

Реакция протекает по следующей схеме:



Была проведена также¹⁸ реакция сополимеризации ангидрида ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты с эпихлоргидрином, в результате чего были получены темно-коричневые эфиры, нерастворимые в обычных органических растворителях:



Была изучена полимеризация акрилоилферроцена в присутствии различных инициаторов, а также сополимеризация акрилоилферроцена с акрилонитрилом¹⁹.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика некоторых ферроценсодержащих полимеров, полученных по реакции полимеризации

Структура полимера	Метод полимеризации	Элементарный состав, вес %								Характерные полосы поглощения, cm^{-1}	
		С		Н		Fe		N			
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
	термический	59,17	59,25	4,99	5,3	24,01	23	4,69	5,75	818, 1000, 1100, 1426, 1603	
	термический	77,85	78,6	6,14	6,01	15,1	15,3	—	—	820, 1370, 1436	
	катализитический	77,91	78,6	6,16	6,01	14,9	15,3	—	—	1586—1700	
	радиационный	77,18	78,6	6,18	6,01	14,55	15,3	—	—		
	термический	61,5	61,1	6,72	6,20	15,25	15,8	7,2	7,9	814, 1000, 1100, 1360, 1450, 1670	

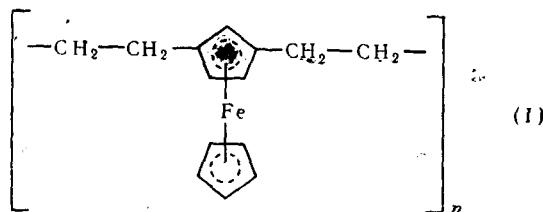
III. ПОЛИМЕРЫ ФЕРРОЦЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ

Реакция полирекомбинации принципиально отличается от реакции полимеризации тем, что исходные продукты являются насыщенными соединениями, и хотя она протекает по радикальному механизму, характер ее ступенчатый, а не цепной. Реакция полирекомбинации заключается в обработке углеводорода перекисью, например трет.-бутила при 200° в атмосфере азота.

Возникающие при распаде перекисей третичные бутоксильные и метильные радикалы отрывают водород от ферроцена (или α -водород от его алкильного заместителя), и получившиеся при этом радикалы рекомбинируют между собой с образованием полимера²⁰.

В 1958 г. Коршак, Сосин и Чистякова впервые использовали реакцию полирекомбинации для получения ферроценсодержащего полимера на основе гомоанниулярного дизопропилферроцена²¹. Позднее они подробно исследовали полимер²². Синтез его проводили при 170° и молярном соотношении перекиси к мономеру 1:1. Полимер представлял собой красноватый порошок, растворимый в бензоле и хлороформе, с $M=8200$ и т. пл. 155—180°.

Реакцию полирекомбинации применяли для получения полимеров из самого ферроцена — полиферроциленов^{20, 23, 24, 25}. Одновременно с линейным, легко растворимым в бензоле полиферроценом, получался нерастворимый полимер, обладающий, по-видимому, щитовой структурой. Обе эти полимерные формы разделялись при обработке реакционной массы бензолом. Растворимые полиферроцилены имели $M=370—7000$ и температуру размягчения 290—300°. Нерастворимый полиферроцилен размягчался при 400°, что свидетельствует, по-видимому, о сравнительно редких сшивках между цепями. Строение полиферроциленов, а также полимеров, полученных полирекомбинацией дизопропилферроцена, подтверждено ИК спектрами, в которых имеются максимумы поглощения, характерные для свободного цикlopентадиенильного кольца в области 820, 1000 и 1100 cm^{-1} . На основании этого растворимые полимеры имеют, вероятно, следующее строение:



Уточнение строения полимера (I) позволяет рассматривать его как цепь, состоящую из ферроценовых структур, связанных метиленовыми мостиками, образующимися в результате предварительного метилирования ферроцена.

Работы Коршака, Сосина и других советских авторов по приготовлению полиферроциленов реакцией полирекомбинации в присутствии перекиси трет.-бутила были повторены другими авторами²⁶, которые при тщательно контролируемых условиях реакции получили растворимые полимерные соединения, молекулярный вес и физические свойства которых сравнимы с ранее полученными. Элементарный состав полученных продуктов отличается, однако, от вычисленного для полифер-

роцениленов. Спектроскопические исследования и определение элементарного состава, подтвержденные выделением не только би- и терферроцена, но также диферроцилметана и диферроцилметил-*трет.*-бутилового эфира, доказали данные советских авторов, что полученные соединения представляют собой полимерные цепочки, образованные полиферроценовыми сегментами, соединенные метиленовыми и другими алифатическими группами. Эти мостиковые группы появляются за счет метиленовых и *трет.*-бутильных радикалов.

Была изучена полирекомбинация различных алкильных производных ферроцена²⁷. Получены полимеры на основе изобутилферроцена, дизобутилферроцена, изоамилферроцена и цианферроцена, а также сополимеры ферроцена с изобутилферроценом, со стилемоном и диметиловым эфирем декаметилендикарбоновой кислоты. Полирекомбинацию проводили при 200°; молярное соотношение перекиси третичного бутила к исходному соединению составляло 1,2:1. Полимеры алкилферроценов представляли собой темно-желтые и бурье порошки $M=3000-9000$. В ИК спектрах растворимых полимеров во всех случаях обнаружены максимумы поглощения в области 1000 и 1100 см^{-1} , характерные для свободных цикlopентадиенильных колец. Следовательно, в образовании полимеров в перечисленных случаях принимало участие лишь одно цикlopентадиенильное кольцо.

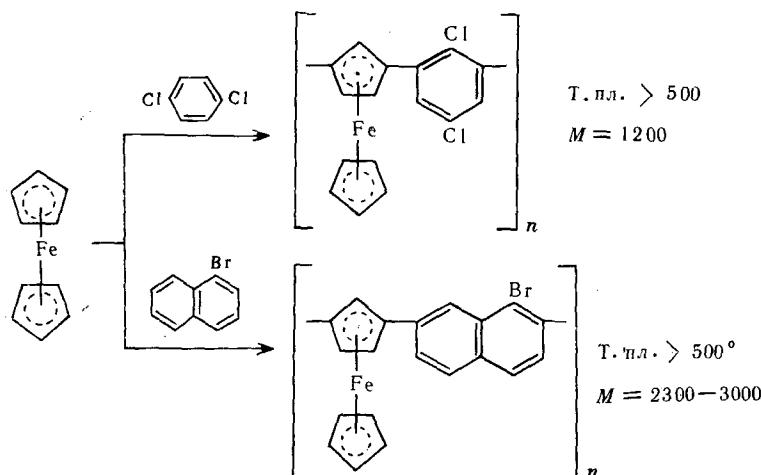
Для этих полимеров были обнаружены сигналы ЭПР и положительная статическая магнитная восприимчивость^{20, 28}. Однако дальнейшие исследования²⁹ показали, что аномальные магнитные свойства полимеров ферроцена были целиком обусловлены наличием параметрических и ферромагнитных примесей. В специально очищенных образцах перечисленных выше полимеров ферроцена сигнал ЭПР отсутствует.

Были изучены электрические и магнитные свойства полиферроциленов, полученных по реакции полирекомбинации после предварительного прогрева их в вакууме при 200 и 270°³⁰.

Прогрев полимеров в вакууме при 270° приводит к существенному изменению их физических свойств. Электрическое сопротивление и энергия активации E_a заметно уменьшаются, на прямых температурной зависимости электропроводности появляется излом. Магнитная восприимчивость полимеров, прогретых в вакууме при 270°, резко возрастает по сравнению с восприимчивостью непрогретых полимеров (на два-три порядка). Появляется сильная зависимость χ от напряженности магнитного поля H , характерная для ферромагнитных веществ, причем удельная намагниченность $\sigma_m = \chi \cdot H$ при использованных полях обнаруживает эффект насыщения. Заметный ферромагнетизм спрессованных и прогретых в вакууме полимеров ферроцена обусловлен ферромагнитными свойствами металлоорганических соединений железа, хотя для изученных препаратов нельзя полностью исключить возможность термического разложения полимера с образованием обычных ферромагнитных соединений ферроцена.

Паушкин и Вишнякова с сотрудниками³¹⁻³⁴ исследовали полирекомбинацию различных алкилферроценов и совместную полирекомбинацию ферроцена с *α*-бромнафталином, *n*-дихлорбензолом, бензонитрилом, салициловой кислотой, салициловым альдегидом, бензальдегидом, фталевым ангидридом и другими ароматическими соединениями. Реакцию проводили при 175—200° в присутствии различных количеств перекиси *трет.*-бутила.

В результате реакций совместной полирекомбинации образуются продукты следующих типов:



Были получены растворимые (темно-коричневые) и нерастворимые (черные) твердые полимеры. Данные экспериментов и характеристика полученных продуктов приведены в табл. 3. Все образцы имеют положительный температурный коэффициент проводимости, а зависимость проводимости от температуры носит экспоненциальный характер.

IV. ПОЛИМЕРЫ ФЕРРОЦЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Несмейнов и Кочеткова получили полимеры яслиалкенилированием ферроцена 1,2-дихлорэтаном и хлористым метиленом в присутствии хлористого алюминия при температуре кипения дихлорэтана^{20, 28, 35, 36}. При взаимодействии ферроцена с большим избытком 1,2-дихлорэтана без постороннего растворителя в жестких условиях вместо полученных ранее³⁷ диферроцинилэтана и относительно высокомолекулярных смол, в которых несколько ферроценовых ядер были связаны мостиками CH_2-CH_2 , наблюдалось образование ряда не содержащих галоида «пентаэтанополиферроценов», растворимых в хлороформе и бензоле и нерастворимых в метаноле. Полученные продукты реакции различались между собой по растворимости в эфире. Это обстоятельство было использовано для их разделения. На основании элементарного анализа, веществу с наименьшим молекулярным весом, имеющему $T_{\text{пл.}} 130^\circ$, была приписана структура пентаэтанодиферроцена, содержащего 2 ферроценовых ядра и 5 этиловых мостиков. Менее растворимые в эфире продукты с $M=1000-2000$ содержали 4-8 ферроценовых остатков. По анализу они близки к предыдущему веществу. Это позволило предположить, что они имеют аналогичное строение.

Несмейновым и сотрудниками³⁸ были получены ацетильные производные «пентаэтанодиферроцена». Ацилирование «пентаэтанодиферроцена» уксусным ангидрилом в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты даетmonoацетильное производное. Ацилирование хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия в хлористом метилене (растворитель) дает «диацетилпентаэтанодиферроцен» и другие «полиацетилпентаэтанодиферроцены». Получение диацетильного продукта подтверждало наличие двух ацилируемых циклопентадиенилов.

В кратком сообщении Голдберга³⁹ указано на возможность получения вещества с теми же свойствами, что и «пентаэтанодиферроцен»

ТАБЛИЦА 3

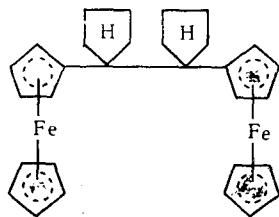
Характеристика ферроценсодержащих полимеров, полученных по реакции полирекомбинации

Исходное соединение	Молярное отношение перекись : ис- ходное соединение	Выход полимеров на исходн. соед., вес. %		Молекуляр- ный вес растворимого полимера	Т. пл., °C		ΔE , eV	σ^* $50^\circ, \text{ см}^{-1}$
		растворим.	нераство- рим.		растворим.	нерастворим.		
Фц + α -бромнафталин	1,36:1	5,4	23,0	2300—3000	>500	>500	0,54	$2,5 \cdot 10^{-13}$
то же	3:1	6,6	26,0	—	—	—	0,54	$1,7 \cdot 10^{-13}$
Фц + <i>n</i> -дихлорбензол	1, 6:1	5,2	23,0	1200	>500	>500	0,47	$2,83 \cdot 10^{-10}$
то же	3:1	4,2	32,9	—	—	—	0,58	$2,5 \cdot 10^{-12}$
Фц + бензонитрил	2:1	нет	27,0	—	—	>500	—	—
Фц + салициловая кислота	1, 8:1	нет	77,0	—	—	>500	0,33	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Фц + салициловый альдегид	1, 5:1	3,3	35,7	—	—	>500	0,45	$3,7 \cdot 10^{-12}$
Фц + бензальдегид	2 :1	нет	34,8	—	—	>500	—	—
Моноизобутилферроцен	2 :1	39,0	нет	2300	300	—	—	—
Моноизоамилферроцен	2 :1	35,5	нет	1300	290—295	—	—	—
Моноизооктилферроцен	2 :1	34,0	нет	2000	290	—	—	—
Фц + нафталин	2 :1	15,35	18,25	3000	260—270	310—320	—	—
Фц + бензофенон	1,64:1	7,0	23,0	1100	180—190	320—330	—	—
Фц + азобензол	2 :1	13,7	нет	—	>500	—	—	—
Фц + бензойная кислота	1,76:1	6,55	71,3	—	темпер. выше 260	>500	—	—
Фц + фталевый ангидрид	1,66:1	нет	30,7	—	—	>500	0,036	—

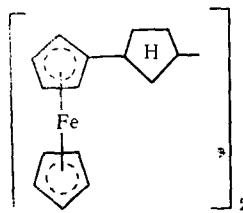
* Электрофизические свойства приведены для нерастворимых полимеров.

при действии хлористого алюминия на ферроцен в растворе бензола в отсутствие дихлорэтана.

Дальнейшие исследования Несмейнова и Кочетковой⁴⁰ действия хлористого алюминия на ферроцен, сравнение его с действием на ферроцен безводного фтористого водорода⁴¹, попытка гидрировать полученный «пентаэтанодиферроцен» привели авторов⁴⁰ к выводу, что полученное ими соединение представляет собой дициклопентенилдиферроцен:

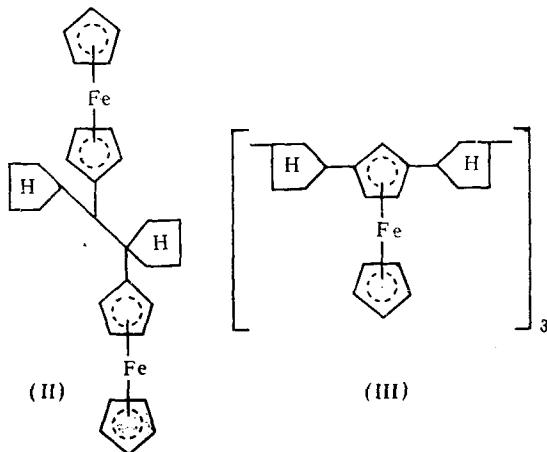


Возможно также присутствие в небольших количествах других изомеров:



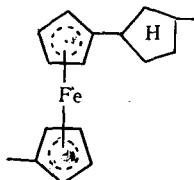
Вещества же с $M=1000$ и 2000 , описанные ранее, вероятно являлись полимерами циклопентенилферроцена.

Коттису и Розенбергу⁴² удалось разделить соединение, описанное ранее как «пентаэтанодиферроцен», на две части: красно-оранжевое резиноподобное вещество, растворимое в эфире и частично растворимое в метаноле (II), и желтое твердое вещество (III):



Другими авторами⁴³ было изучено действие на ферроцен $ZnCl_2-H_2O$ в отсутствие какого-либо растворителя. Реакцию проводили в расплаве (при 180°) при соотношении ферроцен : $ZnCl_2 : H_2O = 1 : 0,3 : 0,01$. В результате реакции были получены продукты, растворимые в гексане, которые были разделены хроматографически и согласно анализам, пред-

ставляли собой 1,1'-(1,3-цикlopентилен)-ферроцен и два изомера диферроценилцикlopентана. Продукт, нерастворимый в гексане, но растворимый в диоксане, бензоле и хлоруглеводородах имел т. пл. 125—135°, $M=2030$ и, согласно анализам, представлял собой олигомер, содержащий в качестве элементарного звена:



В 1961 г. Кноблох и Раушер сообщили о получении методом межфазной поликонденсации полиамидов и полиэфиров, содержащих ферроцен, исходя из хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты, и некоторых диолов (4,4'-изопропилиденди phenol, гидрохинон, этиленгликоль) и диаминов (этилендиамин, гексаметилендиамин, пиперазин, *n*-фенилендиамин)⁴⁴. Свойства полиэфиров и полиамидов приведены в

ТАБЛИЦА 4

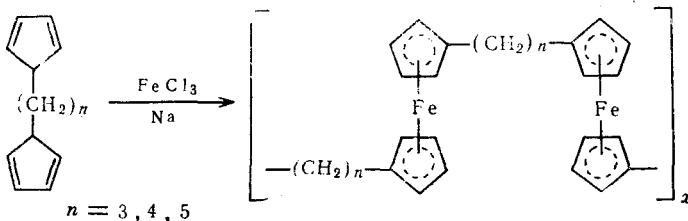
Свойства полиамидов и полиэфиров, полученных на основе хлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты

Диамин или диол	Органическая фаза	Основание	Длительность реакции, мин.	Выход, %	[η]	Свойства полимера
Этилендиамин	толуол	избыток амина	1,0	—	—	—
Этилендиамин	бензол	избыток амина	2,0	79	0,14	желто-оранжевый порошок, темный при 180°, коричневый каучукоподобный при 225°
Гексаметилендиамин	бензол		2,0	87	0,21	желто-оранжевый порошок разлаг. при 110°, резиноподобный при 165°, темный при 220°
Пиперазин	бензол		3,0	80	0,22	желто-оранжевый порошок, разм. при 160°, прозрачный при 190°, оранжевый при 300°
<i>n</i> -Фенилендиамин	хлористый метилен		3,0	93	не раствор.	бурый порошок, темный при 230°, черный при 300°
4,4'-Изопропилиденди phenol	хлористый метилен		3,0	70	0,10	оранжевый порошок, т. пл. 165°
Гидрохинон	хлористый метилен		3,0	63	не раствор.	коричневый порошок, темный при 200°

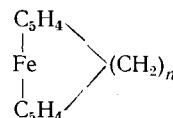
табл. 4. Все они, за исключением полимера, полученного на основе *n*-фенилендиамина, растворяются в обычных для полиамидов растворителях: *m*-крезоле и 90%-ной муравьиной кислоте и набухают в 1,1,2,2-тетрахлорэтане, ацетоне, пиридине, 1,4-диоксане и тетрагидрофуране. Полимеры, полученные из гексаметилендиамина, растворяются в диметилформамиде, а полиамид на основе пиперазина легко растворяется в 1,1,2,2-тетрахлорэтане. Полиамид, полученный из гексаметилендиамина, с заметной скоростью распадается в муравьиной кислоте. Молекулярные веса полимеров, рассчитанные по вязкостям, составляли 8300—12 000.

Поликонденсацией диизоцианата ферроцена с гликолями: этандиолом, гександиолом-1,6; декандиолом-1,10; терефталевым спиртом; ди(гидрокси)-1,1'-ферроценом и гидрохиноном были получены полиуретаны с т. пл. 91—225°. Полимеры частично растворимы в диметилформамиде и хорошо — в муравьиной кислоте⁴⁵.

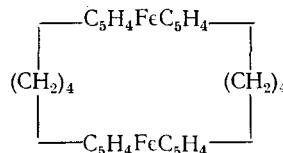
Существует принципиальная возможность синтеза полимеров, в структуре которых содержится ферроцен, из динатриевых производных α , ω -дициклопентадиенилалканов с хлорным железом в тетрагидрофуране^{46, 47}:



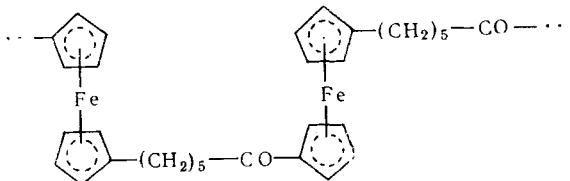
При проведении этой реакции наряду с полимерами были выделены мономерные анзаферроцены:



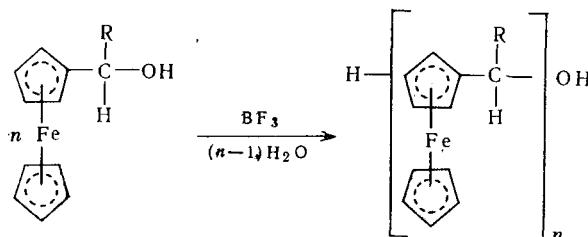
и небольшое количество циклических димеров, например:



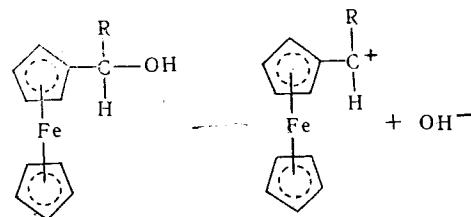
Описано также получение полимеров, имеющих следующее строение⁴⁸:



Поликонденсацией 2-оксиалкилферроценов синтезированы полимеры, в основной цепи которых чередуются ферроценовые и алкильные группы⁴⁹:



Образование связи C—C, очень легко протекающее с отщеплением воды, можно объяснить большой склонностью этих соединений к образованию ферроценилкарбониевых ионов:

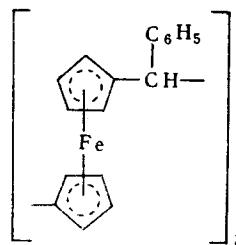


На стабильность ферроценилкарбониевых ионов указано и в других работах^{50, 51}. При обработке оксиметилферроцена кислым раствором Al₂O₃ в бензоле Шлегель и Мохар⁵² получили жидкие полимеры, которым была присдана приведенная выше структура (молекулярный вес продуктов не указан). Полимер из оксибензилферроцена, представляющий собой желто-зеленый порошок, растворим в обычных растворителях, из раствора в бензоле могут быть получены хрупкие пленки.

При поликонденсации 1,1'-бис-*a*-оксиэтилферроцена⁵² в бензольном растворе образуется нерастворимый вследствие возможного сшивания продукт (выход 3%). Он представляет собой неплавкий желто-зеленый порошок, нерастворимый в обычных растворителях, разлагающийся при 170—180°.

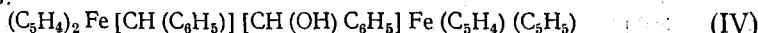
Неизе и Трифан⁵³ изучали поликонденсацию ферроценилкарбинолов
 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{ФcC}-\text{CHO} \end{array}$, где R = H, CH₃, C₆H₅. Поликонденсацию проводили в присутствии кислот Льюиса, лучшие результаты получены в присутствии ZnCl₂, выход полимера составил 96%.

Поликонденсация ферроценилфенилкарбинола⁵⁴ приводит к образованию низкомолекулярных, полимерных эфиров, которые в присутствии кислот Льюиса при повышенных температурах образуют более высокомолекулярные продукты, имеющие следующее строение:



Начиная с 1954 г. в литературе стали появляться сообщения о конденсации ферроцена с альдегидами в присутствии сильных кислот (H₂SO₄, HCl, HF) и кислот Льюиса, приводящей к образованию низкомолекулярных продуктов (*bis*-ферроценилметана и *bis*-ферроценилфенилметана) и ферроценодержащих полимеров с молекулярным весом до 5000. Несмейнов и Крицкая⁵⁵ установили, что ферроцен взаимодействует с водным раствором формальдегида и с бензальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты при 65—70° и молярном соотношении ферроцен: альдегид, равном 1 : 1. Общий выход продуктов конденсации достигал при этом 65—75% от теоретического. Был получен *bis*-ферроценилметан — вещество, растворимое в бензоле, хлороформе и диоксане, с т. пл. 191°, а также *bis*-ферроценилфенилметан, рас-

творимый в ацетоне, с т. пл. 218—220°. При взаимодействии ферроцена с бензальдегидом получено соединение с т. пл. 268—270°, имеющее следующий состав:



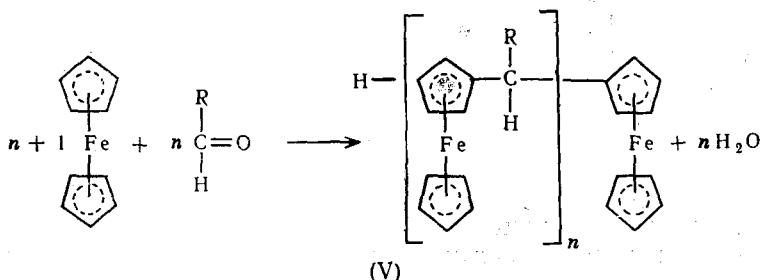
Вало⁵⁶ указывает, что при конденсации ферроцена с формальдегидом в серной кислоте, кроме диферроценилметана и следов диферроценил-1,2-этана, был получен также продукт поликонденсации, представляющий собой светло-коричневый порошок с $M=4800$, хорошо растворимый в бензоле, толуоле и пиридине, мало растворимый в диметилформамиде и нерастворимый в эфире и ацетоне. Этот продукт частично темнеет при 150°, а при 170° превращается в коричнево-красную вязкую массу. Предложено проводить конденсацию ферроцена с формальдегидом и бензальдегидом в присутствии большого количества безводной HF⁵⁷. Судя по данным анализа, полученное соединение образуется в результате конденсации двух молекул ферроцена с двумя молекулами альдегида, сопровождающейся выделением двух молекул воды. Следует отметить, что температура плавления этого соединения соответствует температуре плавления продукта, полученного Несмияновым с со трудниками (IV)⁵⁵.

При конденсации ферроцена с бензальдегидом и формальдегидом в присутствии H₂SO₄ и HF образовалось значительное количество нерастворимых продуктов, которые, однако, не были выделены и исследованы.

Конденсацию ферроцена с бензальдегидом проводили также в ледяной уксусной кислоте в присутствии 1 мл конц. соляной кислоты при комнатной температуре⁵⁸. Смесь стояла без перемешивания в течение недели, а затем подвергалась обработке. Был получен черный порошок с неопределенной точкой плавления, элементарный состав которого соответствовал эмпирической формуле C_{17,8}H_{15,3}FeO_{1,4}. Указано на возможность конденсации ферроцена с другими альдегидами, такими как уксусный, пропионовый, масляный, хлораль, *n*-нитробензальдегид и др., при соотношении ферроцен:альдегид от 1:1 до 1:10 и выше. В качестве катализаторов применяли сильные кислоты: фосфорную, серную, бромистоводородную, *n*-толуолсульфокислоту, соляную и трихлоруксусную. Количество катализатора не должно превышать 1 часть на 10—1000 частей ферроцена.

Была проведена также поликонденсация ферроцена с бензальдегидом в присутствии комплексного катализатора ZnCl₂—HCl (газ)⁵⁹ в широком диапазоне температур от —20 до +140°.

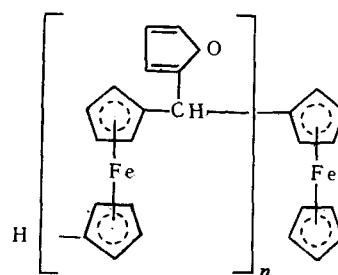
Нейзе и Трифан^{60, 61} изучили поликонденсацию ферроцена с альдегидами в присутствии кислот Льюиса (в основном ZnCl₂), количество которых составляло 3—30% от веса ферроцена. Авторы предполагают, что конденсация протекает через образование промежуточных ферроценилкарбинолов и соответствующих карбоний-ионов, а конечный продукт реакции имеет структуру (V):



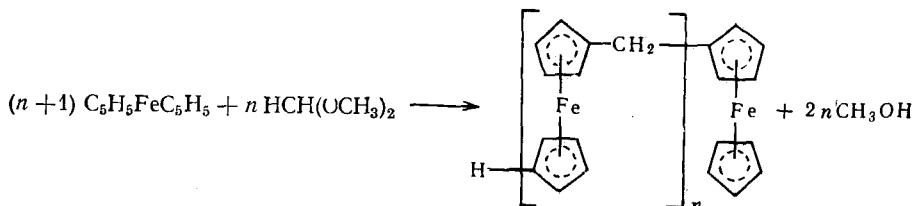
Конденсацию проводили в автоклаве в атмосфере азота, при 130—180°. Были получены растворимые, легкоплавкие полимеры с $M=2500$, имеющие структуру (V) при R=H, CH₃, C₆H₅; выход достигал 70%. В тех же условиях кротоновый альдегид также дает полимеры со структурой (V), однако из-за побочных реакций по двойным связям альдегида выход не превышает 20—30%.

При конденсации ферроцена с фурфуролом и *o*-метокси-, *n*-окси-, *n*-карбокси-, *n*-циано-производными бензальдегида при атмосферном давлении были получены растворимые полимеры с молекулярным весом до 5000. В этих случаях элементарный состав немного отличался от ожидаемого для структуры (V), что зависело от пространственных и электронных эффектов замещающих групп и их склонности к конкурирующим побочным реакциям.

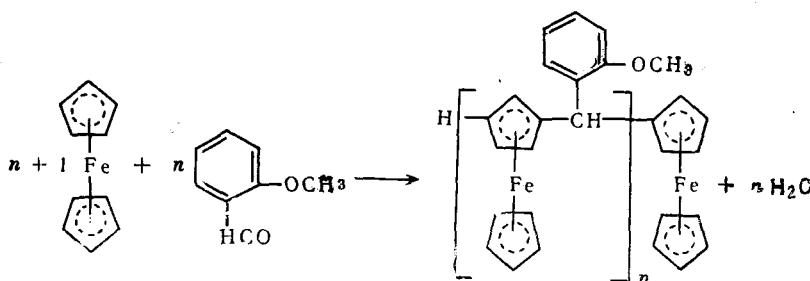
Позднее поликонденсация ферроцена с фурфуролом была изучена более подробно⁶². Реакцию проводили с применением в качестве катализаторов кислот Льюиса. Молекулярный вес полученных полимеров лежал в пределах 800—4500:



Поликонденсацией ферроцена с диметилацеталем формальдегида при 150—170° и 8—12 часах нагрева в присутствии хлористого цинка был получен полимер следующей структуры⁶³:



Была изучена также поликонденсация ферроцена с анисовым альдегидом⁶⁴:



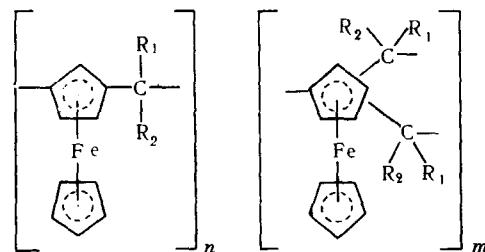
которая проводилась в присутствии ZnCl₂, при 135 и 165° в течение 0,9—13 час. и различных соотношениях исходных реагентов. Поликонденса-

цию ферроцена с *n*-карбоксибензальдегидом и *o*-карбоксибензальдегидом⁶⁵ проводили при 115—170°, продолжительности 0,4—1,7 час. и молярном соотношении ферроцен : альдегид, равном 0,9 : 3,0. Выход растворимых полимеров составил 54—78%.

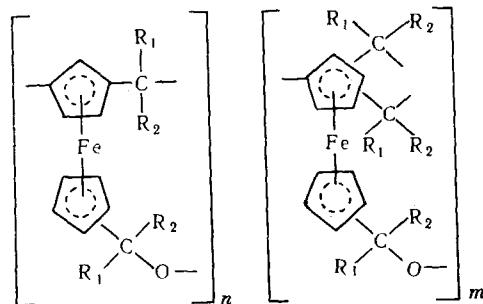
Котрелев, Калинина и Кузнецов⁶⁶ получили продукты поликонденсации ферроцена с диазотированным бензидином (при различных соотношениях исходных веществ) и 1,1'-диацетилферроцена с фурфуролом. Были определены термомеханические свойства полученных полимеров и их пресскомпозиций с каолином.

Была исследована реакция поликонденсации ферроцена с различными кетонами: ацетоном, метилэтилкетоном, циклогексаноном, ацетофеноном и бензофенононом в присутствии комплексного катализатора ZnCl₂ и HCl (газ). При соотношении ферроцен : кетон, равном 1 : 2, выход ферроценсодержащих полимеров составил от 29,1 до 76,5%⁶⁷. На основании изучения свойств полимеров предполагается, что поликонденсация ферроцена с кетонами при таком соотношении реагентов проходит с выделением воды, возможно, через стадию промежуточных ферроценилкарбинолов с образованием растворимых и нерастворимых полимеров. В растворимых полимерах на одну молекулу ферроцена приходится

1,5—2 группы $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ >C \\ | \\ R_2 \end{array}$, т. е. полимеры, по-видимому, имеют следующую структуру:

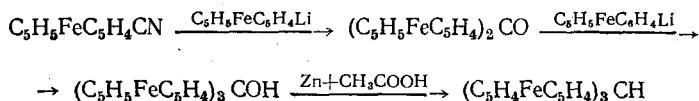


Нерастворимым полимерам на основании элементарного анализа, приписывают следующую структуру:

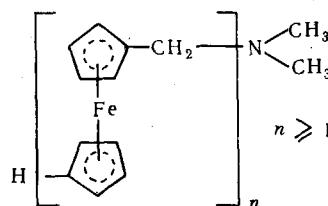


В отсутствие ферроцена конденсация кетонов с катализатором ZnCl₂+HCl происходит только до образования димеров и тримеров, прибавление к этой смеси 5 мол.% ферроцена повышает активность системы, в результате чего образуются жидкие и твердые полимеры, не содержащие железа, а также полимерные ферроценсодержащие продукты.

При взаимодействии нитрила ферроценкарбоновой кислоты с литий-ферроценом⁶⁸ был получен диферроценилкетон с выходом 55—60%, взаимодействие последнего с ферроцениллитием приводит к образованию триферроценилкарбинола (выход 60%). При восстановлении триферроценилкарбинола цинковой пылью в уксусной кислоте образуется триферроценилметан:

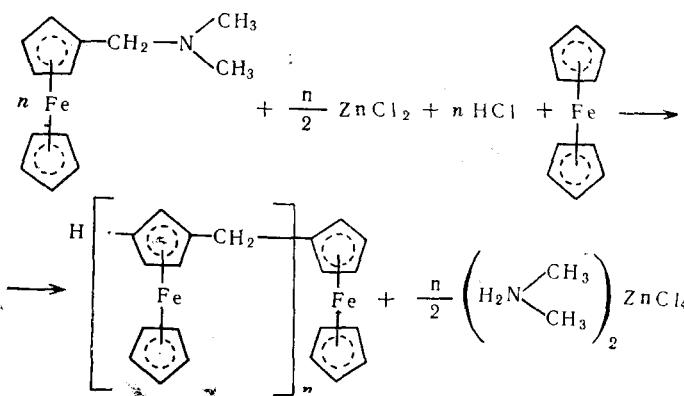


Изучалась также конденсация N,N-диметиламинометилферроцена^{69, 70} в присутствии каталитической системы ZnCl₂—HCl в расплаве. Были получены полимеры, содержащие ферроциленовые структуры, разделенные метиленовыми группами:



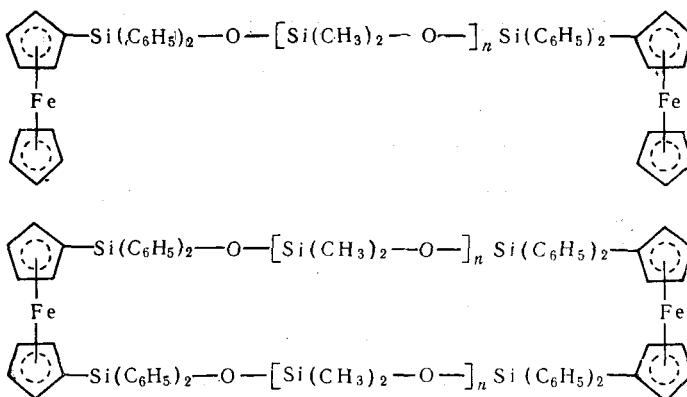
Молекулярные веса полученных полимеров лежат в пределах 4000—8000. Оптимальное молярное отношение основание Манниха : ZnCl₂ : HCl равно 2 : 1 : 2.

Была изучена также поликонденсация N,N-диметиламинометилферроцена с ферроценом⁷¹:



Структура полученного полимера подтверждена данными элементарного состава и ИК спектров.

Описан синтез некоторых кремнийсодержащих производных ферроцена⁷². Были получены различные соединения, содержащие две ферроценовые молекулы, соединенные между собой с помощью цепей, содержащих атомы кремния:

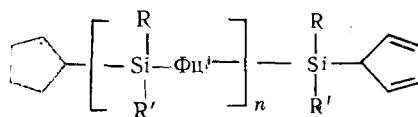


В патенте⁷² сказано, что эти соединения могут применяться в качестве смазок и агентов, уменьшающих вспенивание ряда органических веществ.

Получен ряд симметричных силанилферроценов: 1,1'-бис(3-фенилтетраметилдисилоксанил)ферроцен; 1,1'-бис(5-фенилгексаметилтрисилоксанил)ферроцен; 1,1'-бис(7-фенилоктаметилтетрасилоксанил)ферроцен и другие. Эти силанилферроцены обладают хорошими смазывающими свойствами и высокой термической стабильностью⁷³.

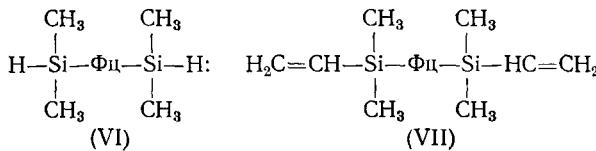
Были синтезированы также различные асимметричные производные силоксанилферроценов⁷⁴, полученные очень сложным многостадийным методом.

Описан синтез⁷⁵ поли-(1,1-дицикlopентадиенилжелезо)дизамещенных силанов:



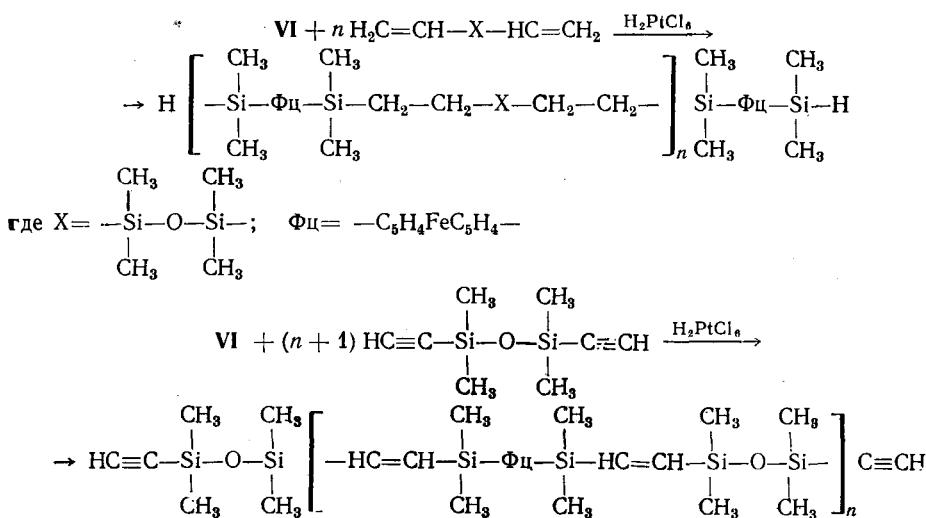
где Φ — остаток ферроцена; R, R' — углеводородные радикалы, содержащие алифатические, циклоалифатические, ароматические группы и галогенозамещенные производные; алcoxигруппы или галоиды. Эти полимеры сохраняют химическую и термическую стабильность в широком интервале температур.

При восстановлении 1,1'-бис(диметилэтоксисилил)ферроцена LiAlH_4 был получен (с выходом более 90%) 1,1'-бис(диметилгидросилил)ферроцен (VI), который, присоединяя ацетилен, образовал 1,1'-бис(диметилвинилсилил)ферроцен (VII):



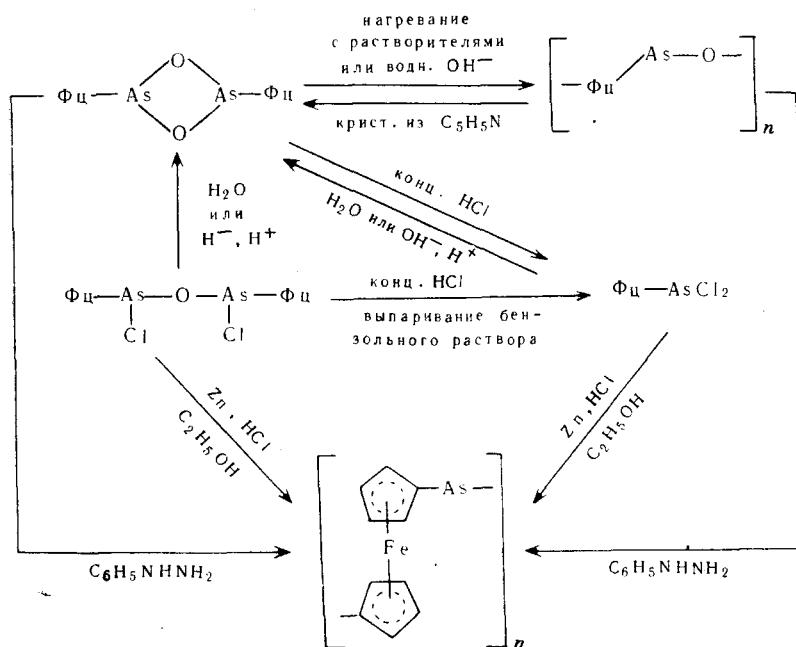
Полиприсоединение VI с VII или с другими кремнийорганическими соединениями, имеющими две ненасыщенные концевые группы, а также присоединение VII к кремнийорганическим соединениям, имеющим две $-\text{R}_2\text{SiH}$ концевые группы, приводит к образованию термостабильных полимеров с ферроценом в главной цепи. Изменяя соотношение компонентов можно получить макромолекулы, имеющие две $\text{H}-\text{Si}(\text{R}_2)$ или две ненасыщенные концевые группы⁷⁶.

Реакция проходит по следующей схеме:

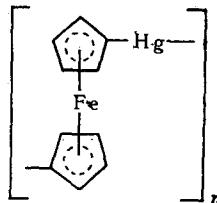


При взаимодействии ферроцена с треххлористым мышьяком⁷⁷ наряду с новыми моноферроценовыми производными мышьяка были получены высокомолекулярные соединения. Полимеры легко получались при нагревании димерного арсеноферроцена в водном растворе щелочи, что объясняется термическим гидролизом ферроценарсениевого аниона. Превращение димера в полимер в различных растворителях авторы объясняют сольволизом связи As—O— с растворителями.

Образование полимеров происходит по схеме:



Описан синтез высокомолекулярных ртутных соединений ферроцена типа⁷⁸:



Продукты состава $(C_{10}H_8FeHg)_x$ получены обработкой 1,1'-дихлорртутьферроцена раствором NaI в смеси эфира со спиртом или водным раствором тиосульфата натрия.

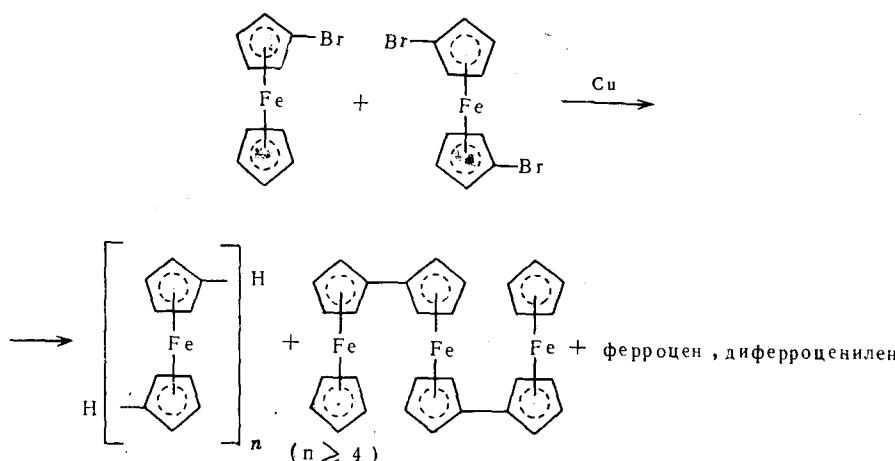
При поликонденсации ферроцена и его производных были получены полимеры с системой сопряженных двойных связей, обладающие полупроводниковыми свойствами.

За последнее время различными способами (помимо описанной выше реакции полирекомбинации) был синтезирован ряд полиферроцениленов.

Несмеянов и Перевалова⁷⁹ получили нерастворимые в органических растворителях ферроценовые полимеры и дифферроцинил при нагревании дифферроцинилртути с палладиевой чернью. Позднее Рауш⁸⁰ использовал в этой реакции серебро. Дифферроцинил выделен как побочный продукт при взаимодействии смеси литий- и 1,1'-дилитийферроценов с три-*n*-гексилбромомисланом⁸¹.

Несмеянов с сотрудниками нашли⁸², что при действии на ферроценилборную кислоту аммиачного раствора окиси серебра или раствора медного купороса, наряду с ферроценом образуется дифферроцинил. По данным Переваловой и Несмеяновой⁸³, а также Рауша^{80, 84, 85}, галоидферроцены реагируют с медью по Ульману, образуя с высоким выходом дифферроцинил.

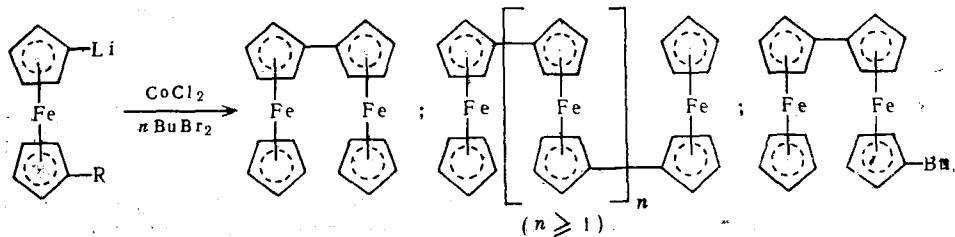
Рауш⁸⁰ и Несмеянов с сотрудниками⁸⁶ синтезировали различные производные дифферроцинила. При взаимодействии смеси бромферроцена и 1,1'-дигалогенферроцена с медью при 105—120° были получены и выделены с помощью хроматографии на окиси алюминия дифферроцинил, 1,1'-терферроцинил и высшие гомологии⁸⁶:



В случае использования только 1,1'-дibромферроцена 1,1'-терферроценил образуется с меньшим выходом.

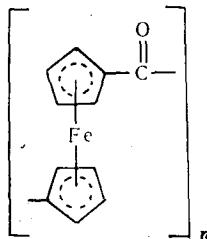
Был получен также дизамещенный терферроценил-1,1'-диферроценил-3,3'-диферроценилферроцен.

Описано получение полиферроценила непосредственно из ферроцениллития^{87, 88}. В присутствии или в отсутствие *n*-бутилбромида ферроцениллитий и хлорид кобальта реагируют, давая различные полиферроценилы и бутилированные полиферроценилы:



Были выделены многие полиферроценилы, бутилированные полиферроценилы, а также биферроценил, терферроценил и бутилированный биферроценил.

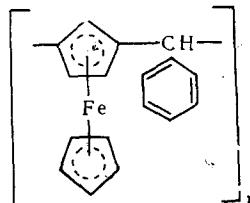
О полупроводниковых свойствах некоторых ферроценсодержащих полимеров сообщает Поль^{89, 90}. Полиферроценкетон, содержащий молекулы ферроцена, связанные между собой карбонильными группами



имеет проводимость 10^{-3} — $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Полимер с наиболее высокой проводимостью в присутствии электронной пары Ag—Pt обладает способностью выпрямлять ток.

Полимер, полученный конденсацией ферроцена с производными бензилидена:



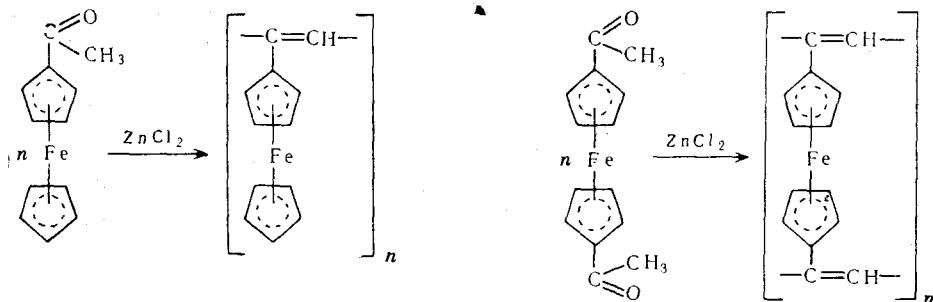
обладает проводимостью 10^{-7} — $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Некоторые из этих полимеров являются термопластичными материалами.

Ферроценсодержащие полимеры с системой сопряжения, обладающие полупроводниковыми свойствами, получили Паушкин и Вишнякова с сотрудниками^{31—33} поликонденсацией ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена.

Поликонденсацию ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена проводили в автоклаве при 200° в присутствии хлористого цинка. Полиферроценилвинилены получены с хорошими выходами; основная часть полимеров не-

растворима и не плавится до 500° , растворимая в бензоле фракция плавится при $260-270^\circ$.

Синтез полиферроцилвиниленов может быть представлен следующей схемой:

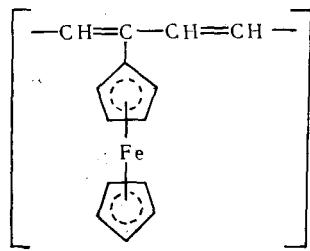


У всех этих полимеров обнаружены сигналы в спектре ЭПР и экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры, характерная для полупроводников. Интересна зависимость $\sigma = \sigma(T)$ у полимера, полученного поликонденсацией 1,1'-диацетилферроцена. Нагревание этого образца при $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ до 250° приводит к резкому возрастанию его электропроводности на 7 порядков, энергия активации равна 1,5 eV. Последующее нагревание и охлаждение образца при 10^{-4} мм не приводит к сколько-нибудь заметному изменению электропроводности. Энергия активации при таком процессе равна 0,05 eV, что лежит на границе точности измерений.

Полиферроцилвинилены, а также некоторые ферроценсодержащие полимеры, полученные полирекомбинацией, исследовались с помощью Мёссбауэровской спектроскопии, которая дает возможность получить информацию как об электронном состоянии атомов железа, содержащихся в полимерах, так и об общей структуре полимера⁹¹.

Разработан также метод синтеза полиферроцилвиниленов из ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена и карбида кальция⁹². Образование полимеров в этом случае объясняется следующим образом. Карбид кальция, отнимая у ацетилферроцена воду, гидролизуется ею; выделяющийся при этом ацетилен может дать с исходными веществами и первоначальными продуктами реакции полимеры с сопряженными двойными связями.

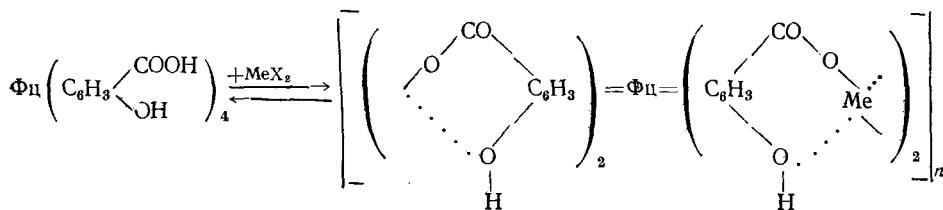
Полимер представляет собой неплавкий черный порошок, имеющий, на основании данных элементарного анализа, следующую структуру:



В последнее время опубликован ряд работ по синтезу и исследованию термостойкости и специфических свойств полимерных хелатных соединений^{93, 94}. Однако до недавнего времени не было никаких сведений о полимерных хелатах на основе ферроцена или каких-либо дру-

гих небензоидных ароматических соединений. Попытки синтезировать такие полимеры из соответствующих тетракетонов ферроценов оказались безрезультатными вследствие внутримолекулярной циклизации⁹⁵. Берлин и Кострома⁹⁶ получили полимерные хелатные соединения салицилопроизводных ферроцена, используя, в основном, дисалицилферроцен (ДСФ) и тетрасалицилферроцен (ТСФ)^{95, 97}, которые вступили во взаимодействие с ацетилацетонами металлов или с растворами соответствующих солей.

Были синтезированы (с выходом⁶⁴ 99%) хелатные соединения ДСФ с серебром и медью и полихелаты ТСФ с медью, магнием, алюминием, бериллием и трехвалентным железом, представляющие собой почти черные, нерастворимые в органических растворителях порошки, разлагающиеся водой и щелочами. Тетрасалицилферроцен, в отличие от дисалицилферроцена, весьма склонен к поликонденсации:

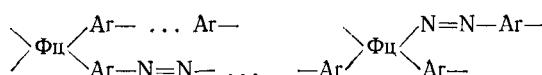


где $\Phi_{\text{Ц}}$ — остаток ферроцена.

Исследование термостабильности синтезированных полимерных хелатных соединений ТСФ при температурах от 150 до 300° показало, что наиболее устойчивы комплексы с бериллием, которые за 5 часов нагревания при 200° теряют менее 5% веса. Наличие в этих полимерных хелатах сопряженных связей, ядер ферроцена и атомов металлов переменной валентности обусловливают их специфические магнитные и электрические свойства. Мономерные ДСФ и ТСФ диамагнитны. При повышении температуры (165°) они приобретают парамагнитные свойства. Величина магнитной восприимчивости полимерных хелатных соединений в значительной степени определяется природой металла, входящего в состав металлоцикла.

Электрофизические свойства полимеров с сопряженными двойными связями могут быть улучшены включением в цепь сопряжения атомов азота, неподеленные электроны которых, как известно, принимают участие в коллективной системе π -электронов сопряженных двойных связей.

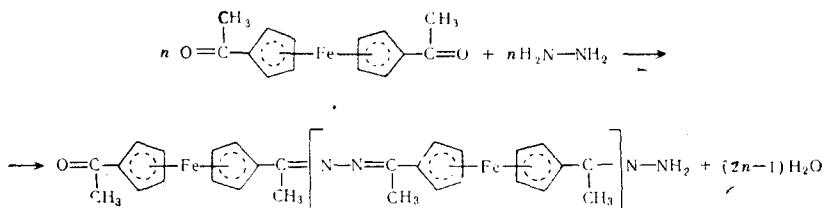
Берлин, Лиогонький и Парини получили ферроценазотсодержащие полимеры с системой сопряжения при взаимодействии дифенилбисдиазония-4,4' и дифенилбисдиазоний-4,4'-дикарбоновой-3,3'-кислоты с ферроценом⁹⁸. На основании элементарного анализа, исследований ИК спектров, растворимости и вязкости полученных полимеров авторы считают, что наиболее вероятна структура с параллельным расположением остатков дифенила или дифенилкарбоновой кислоты:



Нерастворимые в органических растворителях фракции полученных полимеров неплавки и термостойки в инертной атмосфере, теряя в весе при 700° ~ 8%; при доступе кислорода полимеры не термостойки. Полученные полиазофениленферроцены дают сигналы ЭПР и обладают ста-

тическим парамагнетизмом. Электропроводность их при комнатной температуре составляет 10^{-16} — $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Поликонденсацией 1,1'-дикаетилферроцена с гидразином был получен ферроценсодержащий полиазин, в котором атомы азота непосредственно связаны друг с другом⁹⁹:

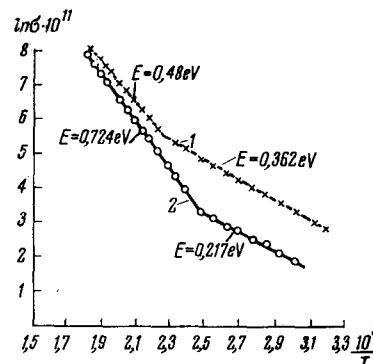


Проведена также поликонденсация 1,1'-дикаетилферроцена с диаминами: *n*-фенилендиамином, бензидином, гексаметилендиамином¹⁰⁰.

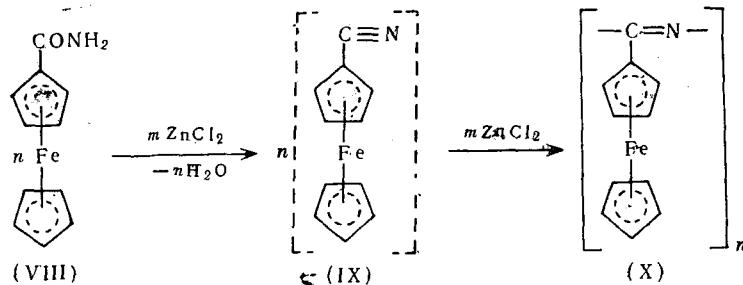
Ферроценазотсодержащие полимеры с сопряженными связями получены при поликонденсации ферроцена с солянокислым гидроксиламином в присутствии $ZnCl_2$ ¹⁰¹.

Поликонденсацией карбамилферроцена в присутствии хлористого цинка был получен полиферроциенилнитрил¹⁰².

Зависимость электропроводности полиферроциенилнитрила от температуры: 1 — $\sigma = \sigma(T)$ после тренировки до 50° ; 2 — $\sigma = \sigma(T)$ после тренировки до 50° и трех тренировок до 300°



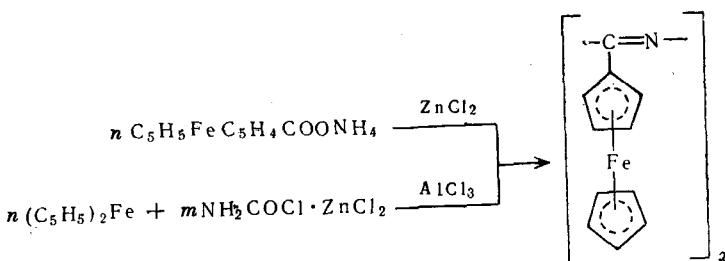
На первой стадии реакции имеет место образование ферроциенилнитрила (IX), затем комплексообразование и упорядочение его молекул с $ZnCl_2$ и в результате последующей полимеризации, по связи $C \equiv N$ образование полиферроциенилнитрила (X):



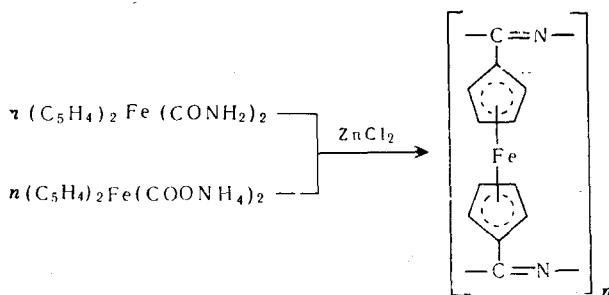
Реакцию проводили при температуре от 80 до 170° , в течение $1,5$ — 5 часов, при молярных соотношениях мономер:катализатор от $1:0,2$ до $1:1$. Все нерастворимые продукты не плавятся до 500° , растворимые в диметилформамиде — разлагаются в интервале от 420 до 500° и имеют $M=1200$. Полученный полиферроциенилнитрил дает сигнал ЭПР. Число электронов с неспаренными спинами составляет 10^{18} на 1 г . Зависимость

электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер (см. рисунок на стр. 2159).

Позднее полиферроценилнитрил был получен поликонденсацией аммонийной соли ферроценкарбоновой кислоты, а также непосредственно из ферроцена и карбамилхлорида (в виде комплекса с хлористым цинком)¹⁰³. ИК спектры и элементарный состав полимеров были такими же как и у полиферроценилнитрила, синтезированного поликонденсацией карбамилферроцена. Реакцию проводили в автоклаве при различных условиях.



При поликонденсации диамида и диаммонийной соли ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты в присутствии $ZnCl_2$ образуется полиферроценилдинитрил^{103, 104}:



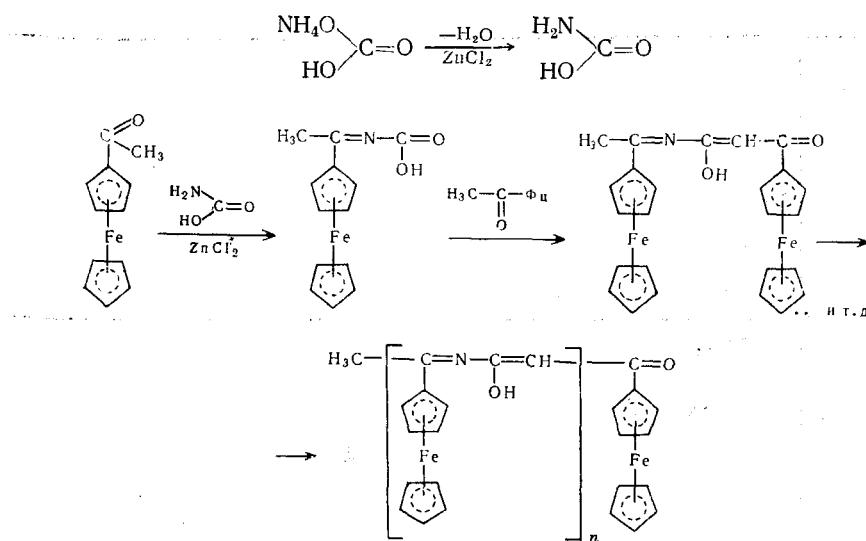
Полиферроценилнитрилы представляют собой темноокрашенные порошки. Нерастворимые фракции не плавятся до 500° , растворимые — меняют окраску при $350—500^\circ$. Молекулярный вес растворимых фракций, определенный изотиостатическим методом, лежит в пределах от 1200 до 1600. Все полимеры дают узкий сигнал в спектре ЭПР ($10^{17}—10^{20}$ спин/г). Удельная электропроводность образцов при 50° равна $10^{-8}—10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Также ферроценазотсодержащий полимер с системой сопряжения был получен при поликонденсации ацетилферроцена с мочевиной в присутствии хлористого цинка¹⁰⁵. Он дает одиночный симметричный сигнал в спектре ЭПР с интегральной интенсивностью 10^{18} спин/г и имеет удельную электропроводность $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

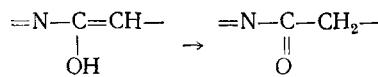
Исследована также поликонденсация ацетилферроцена с двууглеродным амmonием в присутствии хлористого цинка, в результате которой были получены новые ферроценазотсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями, содержащие в боковых цепях гидроксильные группы¹⁰⁶. Реакцию проводили в автоклаве и при атмосферном давлении в течение нескольких часов при $100—300^\circ$ и различных соотно-

шениях мономеров и катализатора. Выход продуктов реакции составлял 28—80% от теории.

В начальной стадии процесса, по-видимому, происходит превращение двууглекислого аммония в карбаминовую кислоту с последующим взаимодействием ее с ацетилферроценом по приведенной ниже схеме:



Возможно также сшивание полимерных цепей по гидроксильной группе с образованием эфирных связей. Нужно отметить, что перегруппировка:



по-видимому, не имеет места, так как анализы доказывают наличие в полимерах групп OH.

Ферроценазотсодержащие полимеры с системой сопряжения были получены также поликонденсацией карбамилферроцена с уксусным и масляным альдегидами¹⁰⁷. Реакцию проводили в интервале температур 100—350°, при 3—10 часах нагрева и различных соотношениях мономеров и катализатора. В качестве катализатора использовали хлористый цинк. Полученные полимеры — парамагнитны. Они дают одиночные симметричные сигналы ЭПР с g-фактором ~2, шириной 2,7—5,4 эрстед и интегральной интенсивностью 10¹⁶—10¹⁸ спинов/г. Величина проводимости при 50° составляет 10⁻¹⁰—10⁻¹¹ ом⁻¹ см⁻¹.

В табл. 5 приведены электрофизические свойства ферроценсодержащих полимеров с сопряженными двойными связями, полученных в результате реакции поликонденсации.

V. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

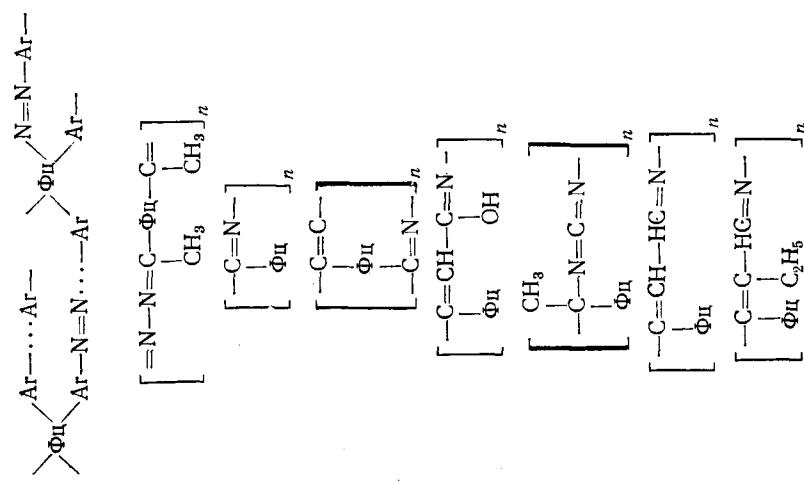
Ферроценсодержащие полимеры являются новыми и пока еще мало изученными макромолекулярными соединениями. Но уже сейчас показана возможность применения этих полимеров для различных целей.

Некоторые ферроценсодержащие полимеры проявляют свойства электронообменных смол^{9—12}, которые, как известно, можно применять

ТАБЛИЦА 5

Электрофизические свойства ферроценсодержащих полимеров с сопряженными двойными связями, полученных по реакции поликонденсации

Структура полимера	Концентрация неспаренных электронов, N/g	Электропроводность, σ_{40} , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Энергия активации ΔE , eV
$\left[-\text{ФЦ}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}- \right]_n$	—	$10^{-8}-10^{-12}$	—
$\left[-\text{ФЦ}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\right]_n$	—	$10^{-7}-10^{-8}$	—
$\left[-\overset{\text{C}=\text{CH}}{\underset{\text{ФЦ}}{\text{C}}} - \right]_n$	10^{17}	10^{-10}	1,45
$\left[-\overset{\text{C}=\text{CH}}{\underset{\text{ФЦ}}{\text{C}}} - \text{CH}- \right]_n$	10^{17}	10^{-11}	0,42
$\left[-\text{HC}=\overset{\text{ФЦ}}{\text{C}}-\text{HC}=\text{CH}- \right]_n$	10^{16}	—	—
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \cdot \quad \cdot \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 = \text{ФЦ} = \left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \cdot \quad \cdot \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \right]$	есть сигнал в спектре ЭПР	$10^{-6}-10^{-10}$	—



	To же	$10^{-16}-10^{-10}$
	10^{15}	—
	$10^{17}-10^{19}$	$1,48-2,78$
	$10^{-10}-10^{-12}$	$0,190-0,620$
	$10^{-11}-10^{-12}$	$0,145-0,630$
	10^{17}	$0,05-0,350$
	10^{20}	10^{-8}
	10^{18}	$0,070-0,455$
	10^{-10}	$0,047-0,271$
	10^{18}	$0,158-0,230$

для получения перекиси водорода, очистки воды от растворенного в ней кислорода, получения свободного иода, для восстановления благородных металлов из растворов их солей и т. д.

Различные кремнийсодержащие полимеры ферроцена⁷⁵ могут быть использованы как основные материалы или компоненты смазок, гидравлических жидкостей, эластомеров, пластиков и присадок. Возможно также приготовление на их основе ряда композиций, которые можно применять в качестве промежуточных продуктов для синтеза смол, эластичных материалов и органических носителей металлов.

Ферроценсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями, например полиферроценкетон^{89, 90}, обладают свойствами органических полупроводников.

Показана возможность применения ферроценсодержащих полимеров с системой сопряжения^{102–107} в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции каучуков и полимеризации стирола¹⁰⁸. Ферроценазотсодержащие полимеры с системой сопряжения способны образовывать комплексы с солями благородных металлов, что дает возможность использовать их для извлечения последних из растворов.

Полимеры ферроцена с сопряженными двойными связями являются катализаторами полупроводникового типа для реакций разложения спиртов и синтеза аммиака.

Некоторые ферроценсодержащие полимеры, например продукты поликонденсации ферроцена с альдегидами и кетонами⁶⁷, могут быть использованы в качестве катализаторов окисления.

Разнообразные области применения ферроценсодержащих полимеров объясняют все возрастающий интерес к этим соединениям и позволяют выразить уверенность, что исследования в этом направлении приведут к важным практическим результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Усп. химии, 27, 3 (1958).
2. А. Н. Несмеянов, ЖВХО им. Менделеева, 7, 249 (1962).
3. Небензоидные ароматические соединения, под ред. Гинсбурга, ИЛ, М., 1963, стр. 119–142.
4. И. Хайдук, Усп. химии, 30, 1154 (1961).
5. В. В. Коршак, ЖВХО им. Менделеева, 7, 129 (1962).
6. D. B. Brown, Angew. Chem., 73, 197 (1961).
7. Е. А. Зимакова, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 212–223.
8. А. Зеленецкий, Химия и технол. полим., 1966, № 8, 21.
9. F. S. Agimoto, A. C. Haven, J. Am. Chem. Soc., 77, 6295 (1955).
10. A. C. Haven Ам. пат. 2821512 (1958).
11. Y. H. Chen, M. F. Refojo, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., 40, 433 (1959).
12. B. Sansoni, O. Sig mund, Angew. Chem., 73, 299 (1961).
13. M. D. Rausch, L. E. Coleman, J. Org. Chem., 23, 107 (1958).
14. L. E. Coleman, M. D. Rausch, J. Polymer Sci., 28, 207 (1958).
15. L. E. Coleman, N. A. Meinhart, Fortschr. Hochpolymer-Forsch., 1, 172 (1959).
16. S. R. Klop, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1961, 4610.
17. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, И. А. Голубева, Тезисы докл. на междун. симп. по макромол. химии, Прага, 1965 г.
18. K. Ban, T. Saecusa, S. Fugikawa, Kogyo, Kagaku Zasshi, 69, 148 (1966); Index Chemicus., 221, № 63287 (1966).
19. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Т. М. Фрунзе, И. И. Твердохлебова, Тезисы докл. на междун. симп. по макромол. химии, Брюссель, 1967 г.
20. А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин, Р. Б. Материкова, Т. Н. Болотникова, В. М. Чибрикин, Н. М. Бажин, ДАН, 137, 1370 (1961).

21. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомол. соед., **1**, 931 (1959).
22. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Там же, **1**, 937 (1959).
23. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, ДАН, **132**, 360 (1960).
24. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомол. соед., **3**, 1332 (1961).
25. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Сб. междунар. симп. по макромол. химии, М., 1960 г., сек. 1, стр. 141—149.
26. H. Rosenberg, E. W. Neuse, J. Organomet. Chem., **6**, 76 (1966).
27. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева, ДАН, **149**, 327 (1963).
28. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, Г. Л. Слонимский, А. А. Слинкин, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, **138**, 125 (1961).
29. Ю. С. Каимов, И. Ф. Щеголев. ДАН, **146**, 1370 (1962).
30. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., **5**, 1441 (1963).
31. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Т. А. Соколинская, Ф. Ф. Мачус, ДАН, **149**, 856 (1963).
32. Ia. M. Paushkin, L. S. Polak, T. P. Vishniakova, I. I. Patalach, T. A. Sokolinskaya, F. F. Machus, J. Polymer Sci., Part C. Polymer Symposia, **4**, 1481—1494 (1964).
33. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, Высокомол. соед., **6**, 545 (1964).
34. Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Там же, **B9**, 237 (1967).
35. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **126**, 307 (1959).
36. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 242.
37. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **109**, 543 (1956).
38. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, **136**, 1096 (1961).
39. S. I. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3022 (1960).
40. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Н. В. Петровский, Э. И. Федин, ДАН, **152**, 875 (1963).
41. V. Weintraub, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3009 (1955).
42. G. Cottis, H. Rosenberg, J. Polymer Sci., **2**, 295 (1964).
43. E. W. Neuse, R. K. Grossland, K. Koda, J. Org. Chem., **31**, 2409 (1966).
44. F. W. Knobloch, W. H. Rausher, Там же, **54**, 651 (1961).
45. P. Petrovitch, H. Valot, C. r., **C**, **263**, 214 (1966).
46. A. Luttinghaus, W. Kullich, Makromolek. Chem., **46**, 669 (1961).
47. A. Luttinghaus, W. Kullich, Angew. Chem., **70**, 438 (1958).
48. K. Schlägl, H. Seiler, Monatsh. Chem., **91**, 78 (1960).
49. A. Wendt, H. Lorkowski, Plaste Kautschuk, **10**, 22 (1963).
50. J. H. Richardes, E. A. Hill, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3484 (1959).
51. A. Berger, E. A. Kleinberg, W. F. McEwen, Chem. a. Ind., 1960, 204.
52. K. Schiogé, A. Mohar, Monatsh. Chem., **92**, 219 (1961).
53. E. W. Neuse, K. Trifan, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1952 (1963).
54. E. W. Neuse, E. Quo, Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, 931 (1965).
55. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 253.
56. H. Valot, C. r., **258**, 5870 (1964).
57. P. J. Graham, Ам. пат. 2709175 (1955).
58. V. Weintraub, Ам. пат. 2694721 (1954).
59. Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Тематические и аналитические образцы, ЦНИИТЭнефтехим, Полупроводниковые полимеры с со-пряженными связями, 1966, стр. 84.
60. E. W. Neuse, K. Trifan, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1952 (1963).
61. E. W. Neuse, Nature, **204**, 178 (1964).
62. E. W. Neuse, K. Koda, E. Carter, Makromol. Chem., **84**, 213 (1965).
63. E. W. Neuse, E. Quo, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 15028 (1966).
64. E. W. Neuse, K. Koda, J. Organomet. Chem., **4**, 475 (1965).
65. E. W. Neuse, K. Koda, J. Polymer Sci., Pt. AI, **4**, 2145 (1966).
66. В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Т. И. Кузнецова, Пласт. массы, **1961**, № 3, 24.
67. Т. П. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Я. А. Попова, Высокомол. соед., **3**, 677 (1967).
68. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перепалова, Л. П. Юрьева, Л. И. Денисович, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2241.
69. E. W. Neuse, E. Quo, Nature, **205**, 494 (1965).
70. E. W. Neuse, E. Quo, J. Polymer Sci., **A3**, 1499 (1965).
71. E. W. Neuse, K. Koda, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1502 (1966).
72. R. A. Benkeser, Ам. пат. 2831880 (1958).

73. R. L. Schaa f, C. T. Lenk, H. Rosenblum, Ам. пат. 3010982 (1961).
74. R. L. Schaa f, Ам. пат. 3036105 (1962).
75. H. Rosenblum, M. D. Rausch, Ам. пат. 3060215 (1962).
76. G. Greber, M. L. Hallensleber, Makromol. Chem., 83, 148 (1965).
77. G. P. Sollott, W. P. Peterson, J. Org. Chem., 30, 389 (1965).
78. M. D. Rausch, J. Org. Chem., 28, 3337 (1963).
79. О. А. Несмиянова, Э. Г. Перевалова, ДАН, 126, 1007 (1959).
80. M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc., 82, 2080 (1960).
81. S. Goldberg, D. W. Mayo, Chem. a. Ind., 1959, 671.
82. А. Н. Несмиянов, В. А. Сazonova, В. Н. Дрозд, ДАН, 126, 1007 (1959).
83. Э. Г. Перевалова, О. А. Несмиянова, ДАН, 132, 1093 (1960).
84. M. D. Rausch, Ам. пат. 3010981 (1961).
85. M. D. Rausch, J. Org. Chem., 26, 1802 (1961).
86. А. Н. Несмиянов, В. Н. Дрозд, В. А. Сazonova, В. И. Романенок, А. К. Прокофьев, Л. А. Никонова, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 667.
87. K. Hata, I. Motoyama, H. Watapable, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1719 (1964).
88. H. Watapable, I. Motoyama, H. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 790 (1966).
89. Полъ, Хим. и технол. полимеров, 1963, № 9, 22.
90. Органические полупроводники, под ред. Г. Ф. Дворко, «Мир», М., 1965, стр. 170.
91. В. Ф. Белов, Т. Г. Вишнякова, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, Р. А. Стукац, В. А. Трухтанов, ДАН, 159, 831 (1964).
92. Я. М. Паушкин, Б. В. Бочаров, А. П. Смирнов, Т. П. Вишнякова, Ф. Ф. Мачус, И. С. Паниди, Пласт. массы, 1964, № 9, 3.
93. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, 29, 277 (1960).
94. В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Там же, 33, 1488 (1963).
95. S. C. Trirathi, S. Prakush, J. Indian Chem. Soc., 35, 445 (1958).
96. А. А. Берлин, Т. В. Кострома, Высокомол. соед. Гетероцепные высокомол. соед., 1964, 53—58.
97. А. А. Берлин, Т. В. Кострома, Авт. свид. СССР 129018 (1959).
98. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., 5, 330 (1963).
99. Ю. В. Коршак, Автореф. канд. диссерт. ИНХС АН СССР им. Топчиева, 1964.
100. И. А. Голубева, Автореф. канд. диссерт. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1966.
101. П. М. Белащ, Я. М. Паушкин, В. Ф. Белов и др. Нефтехимия, Труды МИНХ и ГП, 1964, вып. 51, стр. 48.
102. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Высокомол. соед., 713 (1965).
103. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Там же, 8, 181 (1966).
104. И. А. Голубева, Т. П. Вишнякова, Нефтехимия и переработка нефти и газа. Гематические и аналитические обзоры, ЦНИИТЭнефтехим, 1966, стр. 36.
105. И. А. Голубева, Т. П. Вишнякова, Пласт. массы, 1965, № 12, 10.
106. И. А. Голубева, Т. П. Вишнякова, Сб. Полимеры с полупроводниковыми свойствами, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1966, стр. 87.
107. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Р. П. Шабашова, Высокомол. соед. А9, 144 (1967).
108. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, И. А. Голубева, А. Г. Лиакумович, Промышленность синтетического каучука, 1966, № 2, 16.

Институт нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина, Москва