

## 含二茂鐵核高分子

### I. 几种烯基二茂鐵单体的合成及其聚合\*

馬瑞德 叶宝珍 陆錦成 吳蓮芬\*\*

(上海科学技术大学化学系)

合成含二茂鐵核高分子是近年来元素有机高分子领域中受到人們注意的和感到兴趣的课题。自1955年以来, Arimoto<sup>[1]</sup> 首先报导了乙烯基二茂鐵的合成和它的聚合; 其后有人报导主鏈中含二茂鐵核的高分子, 并研究它們异常的磁性<sup>[2]</sup>; 还有人报导过将二茂鐵核引入硅有机高分子中得到具有耐高温和耐輻射的液体材料<sup>[3]</sup>。虽然有关这方面工作的文献为数不多, 它的实际用途尙未能肯定, 但把二茂鐵的特殊結構引进高分子中, 估計有可能得到具有优越性能的高分子材料。

为此, 我們合成了一些含烯基二茂鐵的单体, 通过聚合得到側鏈含二茂鐵核的高分子化合物, 并作了一些基本性能的初步測定, 本文拟着重报导这些单体的合成以及它們初步的聚合性能。它們是乙烯基二茂鐵(I), 丙烯酰基二茂鐵(II), 反式肉桂酰基二茂鐵(III), 及 $\alpha$ -呋喃丙烯酰基二茂鐵(IV), 它們的合成路綫如图(見下頁)。

我們用二茂鐵为起始原料通过 Friedel-Crafts 反应合成乙酰基二茂鐵, 然后利用乙酰基二茂鐵上甲基的活泼氫进行类似的 Claisen-Schmidt 縮合反应和 Mannich 反应, 分別制得反式肉桂酰基二茂鐵(III),  $\alpha$ -呋喃丙烯酰基二茂鐵(IV), 及丙烯酰基二茂鐵(II)。乙酰基二茂鐵用氫化鋁还原后, 脱水制得乙烯基二茂鐵(I)。其中(IV)文献上未报导过。(I)由于改进了实验操作, 将原来是把 $\alpha$ -羥乙基二茂鐵在減压下蒸餾到填有氧化铝的管中进行热解脫水, 改进为羥基物直接和氧化铝混合, 混合物装进管子的前半部, 后半部仍为氧化铝, 在氮气氛中減压, 管外加热进行热解脫水, 反应后用石油醚从反应柱上洗下产物, 这样得到的产率由文献上21%提高到47%。在加热温度不够、脱水不完全的情况下, 曾获得过熔点为80—81°的橙色晶体, 从有关文献<sup>[7]</sup>中看到的相仿例子, 可认为是双分子脱水产物,  $\alpha, \alpha'$ -双二茂鐵基乙醚。在提高管外加热温度, 及管中多加一段氧化铝填料后, 得到的产物中未分离出这一醚类化合物。

四种单体的初步聚合情况表明:(I)与(II)在偶氮二异丁腈存在下均能順利进行聚合, (II)比(I)較易聚合, (I)的聚合物为黄色透明固体, (II)的聚合物为深紅色透明固体, 均溶于苯, 在甲醇中沉淀, 有氧化还原性能, (II)的聚合物在文献上未見有过报导。(III)与(IV)和有取代基的 $\alpha, \beta$ 不饱和酮类相似, 由于空間位阻和电子效应不能自聚, 但能与其他烯类如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等进行共聚, 結果見表1及表2。

\* 1963年8月18日收到。

\*\* 刘文义参加部分实验工作。



表 1 丙烯酰基二茂鉄聚合情况

单 体	共聚单体	引发剂	聚 合 条 件				聚 合 物 性 质
			温 度	系 统	时 间 时	軟化点	
丙烯酰基二茂鉄	—	1% 偶氮二异丁腈	80°	空 气	5	160—180°	深紅色透明固体,溶于苯,在甲醇中沉淀。
丙烯酰基二茂鉄	苯乙烯	1% 偶氮二异丁腈	80°	空 气	5	175—195°	橙紅色透明固体,溶于苯,在甲醇中沉淀。
丙烯酰基二茂鉄	甲基丙烯酸甲酯	1% 偶氮二异丁腈	80°	空 气	2	235—245°	橙紅色透明固体,溶于苯,在甲醇中沉淀。
丙烯酰基二茂鉄	乙酸乙烯酯	1% 偶氮二异丁腈	80°	空 气	50	—	发粘紅色弹性体,溶于苯及甲醇

表 2 各种烯基二茂鉄聚合情况比較

单 体	共聚单体	引发剂	聚 合 条 件		聚 合 情 况
			温 度	系 统	
丙烯酰基二茂鉄	—	1%ABN	80°	空 气	半小时即成深紅色透明固体
乙烯基二茂鉄	—	1%ABN	80°	空 气	2小时后成橙色透明固体
反式肉桂酰二茂鉄	—	1%ABN	80°	空 气	不聚合
$\alpha$ -呋喃丙烯酰二茂鉄	—	1%ABN	80°	空 气	不聚合
反式肉桂酰二茂鉄	苯乙烯	1%ABN	90°	空 气	5小时内成紅色固体
反式肉桂酰二茂鉄	甲基丙烯酸甲酯	1%ABN	90°	空 气	10分钟即得紅色固体
$\alpha$ -呋喃丙烯酰二茂鉄	苯乙烯	1%ABN	90°	空 气	40小时后仍为紅色粘液
$\alpha$ -呋喃丙烯酰二茂鉄	甲基丙烯酸甲酯	1%ABN	90°	空 气	半小时后即得紅色固体

## 实 驗 部 分\*

## 乙 酰 基 二 茂 鉄

按 Graham 等<sup>[4]</sup>人的方法合成,反应物用无水碳酸鈉粉末中和,粗产品以 93—100° 的石油醚重結晶二次,得到橙色針状結晶,产率 56% 左右,熔点 83—84°C。

 $\alpha$ -羟乙基二茂鉄

在装有攪拌器,带氯化鈣干燥管的球型冷凝管的 250 毫升三頸瓶中,加入 5.7 克(0.025 克分子)乙酰基二茂鉄和 125 毫升处理过的石油醚,室温下慢慢攪拌,将 0.5 克氯化鋰鋁粉末小心地加到攪拌的溶液中,在热水浴中迴流二小时,反应物用 5 毫升乙酸乙酯来破坏过量的氯化鋰鋁,再加入 6.7 克氯化銨,25 毫升水溶液,在冰浴中攪拌半小时后,反应物用燒結玻璃漏斗过滤,用 10 毫升乙醚洗滌殘渣,分出有机液层,用一倍半体积的蒸餾水洗二次后,加入 5 克无水硫酸鈉干燥过夜,蒸干醚溶液,将此粗产品用乙醚-石油醚重結晶,得橙色棒状物 2.8 克,熔点为 73—75°。

## 乙 烯 基 二 茂 鉄

将 1.0 克  $\alpha$ -羟基乙基二茂鉄与氧化鋁混和后装在一 25×1.4 厘米的层析柱的前半部,其后半部为純的氧化鋁,从前半部通氮气下減压到 36 毫米汞柱,然后在柱外加热到 200°,

\* 熔点均未校正,元素分析由本校元素定量分析組代作。

維持約 10 分鐘，冷到室溫后用處理過的石油醚(30—65°)將產品從柱上沖洗下來，醚溶液減壓濃縮到干，得橙色具樟腦臭味的固體 0.43 克，產率 47%，熔點 50—51°。

### 丙烯酰基二茂鉄

按 Hauser 等<sup>[6]</sup>人的方法制得紅色閃光細針狀的丙烯酰基二茂鉄，產率 50%，熔點 71—72°。

### 反式肉桂酰基二茂鉄

按 Hauser 等<sup>[5]</sup>人的方法制得了紫紅色閃光針狀結晶，產率 70%，熔點 139.5—139.8°。

### $\alpha$ -呋喃丙烯酰基二茂鉄

在裝有攪拌器、冷凝管和溫度計的 250 毫升三頸瓶中，加入 2.18 克(0.055 克分子)氫氧化鈉的 20 毫升蒸餾水溶液和 10 毫升無水乙醇。在攪拌下加入 9.8 克(0.043 克分子)乙酰基二茂鉄和 3.6 毫升(0.043 克分子)新蒸餾的糠醛和 20 毫升無水乙醇的混合物，室溫下攪拌 2 小時，溶液顏色逐漸變為淡紅色粘稠液體，最後為玫瑰色糊狀物，冷卻後過濾，固體用蒸餾水洗至中性，粗產品乾燥後用無水乙醇重結晶，得紫紅色針狀結晶 10.5 克，產率 80%，重結晶後熔點為 157—158°，易溶于氯仿，溶于苯、甲醇、四氯化碳和丙酮，微溶于乙醚及石油醚。

分析： $C_{17}H_{14}O_2Fe$

計算值%：C, 66.69；H, 4.61

實驗值%：C, 66.87, 66.44；H, 4.67, 4.75

### 含烯基二茂鉄的聚合

1. 本体均聚合：单体中加入 1% 引发剂——偶氮二异丁腈均匀混合后，放在 1—2 毫升的小安瓿中，在空气下封管，在 60—80°C 水浴中加热数小时，即得聚合物。

2. 本体共聚合：单体中加入 1% 引发剂并加入一定量的其他烯类单体——苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯，得橙色或红色均匀溶液，在空气下小安瓿中封管，在 80°C 左右水浴上加热聚合。

聚合物的软化点系用粉末在較粗的毛細管中測定的。

## 参 考 文 献

[1] F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr., J. Am. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

[2] B. B. Коршак, ДАН. **137**, 1370 (1961); **138**, 125 (1961).

[3] Chem. Ing. News **15**, 40 (1959).

[4] P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3416 (1957).

[5] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, J. Org. Chem. **22**, 482 (1957).

[6] C. R. Hauser, R. L. Pruett, T. A. Machbum, Jr., J. Org. Chem. **26**, 1800 (1961).

## STUDIES ON THE POLYMERS CONTAINING FERROCENE NUCLEI

### I. SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME VINYL DERIVATIVES OF FERROCENE

MA ZUE-TEH, YE BAO-TSUNG, LU JIN-SHING AND WU LEH-FUN  
(*Chemistry Department, The Shanghai University of Science and Technology*)

#### ABSTRACT

Vinyl ferrocene (I), acryloyl ferrocene (ferrocenyl vinyl ketone) (II), *trans*-cinnamyl ferrocene (III), and furylacryloyl ferrocene (IV) were synthesized, among which (IV) was unknown in literature, (I) and (II) could be homopolymerized and copolymerized with styrene and methyl methacrylate using ABN as initiator, (III) and (IV) could not be homopolymerized, but could be copolymerized with styrene or methyl methacrylate.