

Л. А. АЛИЕВ, член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,  
Р. А. СТУКАН, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,  
Т. П. ВИШНЯКОВА, Т. А. СОКОЛИНСКАЯ

### ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СТРОЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Нами уже сообщалось об исследовании строения ферроценовых полимеров методом г.р.с. (<sup>1</sup>). Большую информацию на основе анализа г.р. спектров, благодаря исключительной избирательности г.р.с., можно получить о строении сложных систем, получающихся при разложении или модификации железосодержащих полимеров.

Нами был изучен состав продуктов, получающихся при термообработке ряда ферроценовых полимеров, в связи с их каталитической активностью в реакциях дегидратации диметилвинилкарбинола. Были исследованы сополимеры ферроцена с метилэтилкетонем (<sup>2</sup>), фталевым ангидридом (<sup>3</sup>), и пара-дихлорбензолом (<sup>4</sup>), а также поли- $\beta$ -ферроценилхлоракролеин (<sup>5</sup>). Нерастворимый сополимер ферроцена с *n*-дихлорбензолом проявлял каталитическую активность без предварительного прогрева, тогда как для проявления каталитических свойств поли- $\beta$ -ферроценилхлоракролеина и сополимера ферроцена с фталевым ангидридом требовался предварительный прогрев (нагревание проводилось в атмосфере аргона). Общим свойством исследованных сополимеров является образование окислов, которое наблюдалось для разных полимеров на различных стадиях термообработки.

Наименее термически устойчив оказался поли- $\beta$ -ферроценилхлоракролеин (<sup>5</sup>). Уже для исходного полимера в спектре при 80° К, наряду с обычно присутщими спектрами полимеров ферроцена (<sup>1</sup>) ферроценовой и феррициниевой формами, наблюдалось резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов в широком интервале скоростей (рис. 1), указывавшее на разложение ферроценового полимера с образованием, как будет показано ниже, окислов, видимо находящихся первоначально в мелкодисперсном состоянии. Эти окислы обладали суперпарамагнитными свойствами и не проявлялись в рентгенофазовом анализе. По мере повышения температуры и продолжительности термообработки интенсивность спектра окислов (их количество) росло и спектр становился более четким, так что полимеры, прогретые при 400° С в течение 3 час., давали спектры с хорошо разрешенной с.т.с. как при 80° К, так и при 300° К (рис. 1). Центральная часть спектра была плохо разрешена из-за наличия в структуре полимера неразложившихся ферроцено-феррициниевых групп. Параметры г.р. спектров атомов железа, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, близки к параметрам спектра синтетического Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2). Эти частички, достаточно крупные, чтобы проявиться на рентгенограммах и дать четкую с.т.с. спектра при 300° К, все же мелкодисперсны, ибо температурная зависимость интенсивности их г.р. спектра сильнее, чем в случае синтетического Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исходный мономер и полимер не являлись катализаторами дегидратации диметилвинилкарбинола. Каталитическими свойствами обладали только пирополимеры, причем наивысшей каталитической активностью обладал пирополимер, полученный нагреванием поли- $\beta$ -ферроценилхлоракролеина в токе аргона при 400° С в течение 3 час. Дальнейшее нагревание

приводило к падению каталитической активности, причем г.р. спектры полимера почти не изменились. Это может быть связано с дальнейшим укрупнением частичек  $Fe_2O_3$ , а также уменьшением размера пор в матрице обуглероженного пирополимера, затрудняющим доступ реагентов к частичкам окислов.

Сополимеры ферроцена с фталевым ангидридом имели квадруплетные спектры, указывающие на то, что в исходном сополимере, наряду с основной ферроценовой формой, содержалось 10–12% феррициниевой формы.

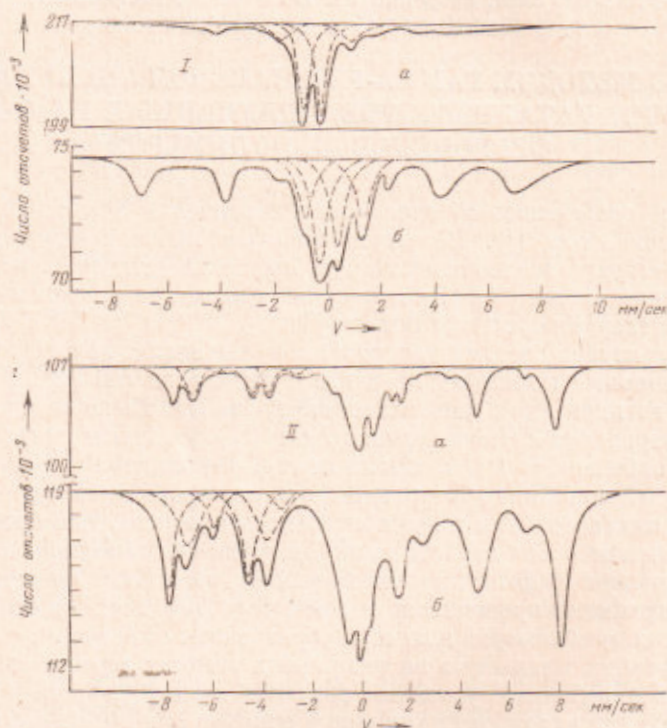


Рис. 1. Спектры поли-  $\beta$ -ферроцилхлоракролеина, полученного нагреванием мономера при  $100^\circ C$  в течение 5 мин. (I) и спектры поли-  $\beta$ -ферроцилхлоракролеина, подвергнутого пиролизу при  $400^\circ C$  в течение 3 час. (II)  $a$  —  $300^\circ K$ ,  $\delta$  —  $80^\circ K$

Прогрев при температуре  $400^\circ C$  в течение 2–3 час., необходимый для проявления полимером каталитических свойств, приводил лишь к некоторому увеличению содержания феррициниевой формы. В случае же наличия подвижного хлора при неполной отмывке сополимера от следов  $ZnCl_2$ , который являлся катализатором поликонденсации, при прогреве наблюдалось образование окислов.

Для сополимеров, тщательно отмытых от следов хлора, окислы получались лишь в процессе проведения каталитического процесса (температура  $300$ – $400^\circ C$ ). При этом каталитическая активность постепенно нарастала во времени и через 3 часа достигала постоянного значения. Содержание окислов тоже постепенно увеличивалось и после 3 час. проведения реакции менялось мало. Таким образом, и в этом случае каталитическая активность полимера, видимо, связана с образованием окислов.

Третью группу изученных полимеров составляли сополимеры ферроцена с *n*-дихлорбензолом. Исходные сополимеры по данным г.р. спектров содержали 60% феррициниевой формы. Эти полимеры не требовали предварительного прогрева для проявления каталитической активности,

причем во время проведения каталитического процесса активность катализатора падала.

Вместе с тем, при проведении каталитического процесса наблюдалось образование окислов, содержание которых росло во времени.

Таким образом, в данном случае каталитическая активность полимера падала по мере накопления окислов, и не может быть обусловлена образованием окислов. Она, по-видимому, связана с наличием ферроценового и феррицинииевого состояний уже имевшихся в исходном полимере. Для про-

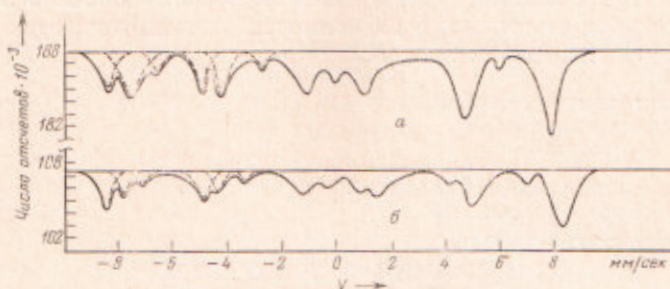


Рис. 2. Спектры  $Fe_2O_3$ , полученного разложением оксалаата железа при  $400^\circ C$ . а —  $300^\circ K$ , б —  $80^\circ K$

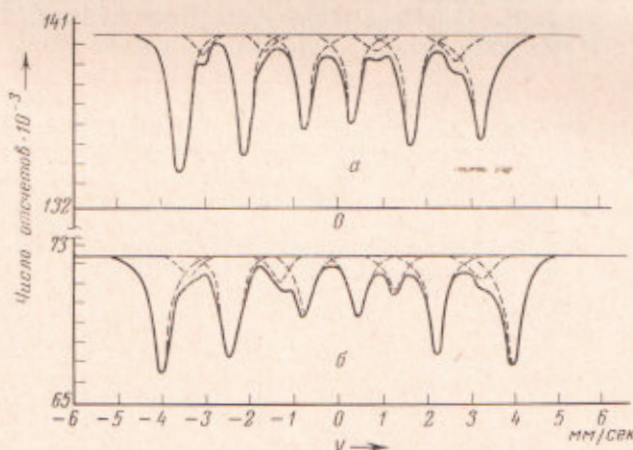


Рис. 3. Спектры сополимера ферроцена с метилэтилкетонном, подвергнутого пиролизу при  $500^\circ$  в течение 5 час. а —  $300^\circ K$ , б —  $80^\circ K$

явления каталитической активности большое значение имеет состояние матрицы полимерного полупроводника, видимо, обуславливающей взаимодействии ферроценовых и феррициниевых групп. При облучении гамма-лучами  $Co^{60}$  в течение 96 час. общей дозой  $1,1 \cdot 10^8 \text{ рад}$ , каталитическая активность полимера существенно возрастала (начальная степень конверсии спирта возрастала до 90% по сравнению с 40% для необлученного полимера), хотя г.р. спектры полимера, т. е. соотношение ферроцен — феррициний почти не менялось, т. е. при облучении лишь изменялась структура самой полимерной матрицы.

Все исходные исследованные полимеры содержали по данным элементарного анализа 5—10% кислорода, обеспечивавшего возможность образования окислов даже при пиролизе в токе аргона. Во время проведения каталитического процесса в образовании окислов может участвовать также вода, получающаяся при дегидратации спирта.

Нами были исследованы пиролиз и каталитическая активность сополимеров ферроцена с метилэтилкетонном, не содержащих по данным эле-

ментарного анализа кислорода. В этом случае не наблюдалось образования окислов и феррицинииевого состояния как при прогреве полимера в токе аргона, так и во время пропускания паров спирта над полимером. Было обнаружено при пиролизе лишь образование карбида железа  $Fe_3C$  (рис. 3). Эти продукты не являлись катализаторами в реакциях дегидратации диметилвинилкарбинола.

Таким образом, каталитическая активность исследованных пирополимеров, полученных на основе полимеров ферроцена, была связана с образованием в матрице полимера либо мелкодисперсных окислов железа, либо феррицинииевого состояния, в зависимости от типа полимера и условий проведения каталитического процесса.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
13 IV 1970

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова и др., ДАН, 159, 831 (1964). <sup>2</sup> Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова и др., Высокмолекул. соед. 1 А, 677 (1967).  
<sup>3</sup> Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Полупроводниковые сополимеры с сопряженными связями, М, 1966. <sup>4</sup> Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова и др., ДАН, 149, 856 (1963). <sup>5</sup> M. Rosenblum, N. Brawn, et al., J. Organomet., 6, 173 (1966).