

УДК 542.952.6

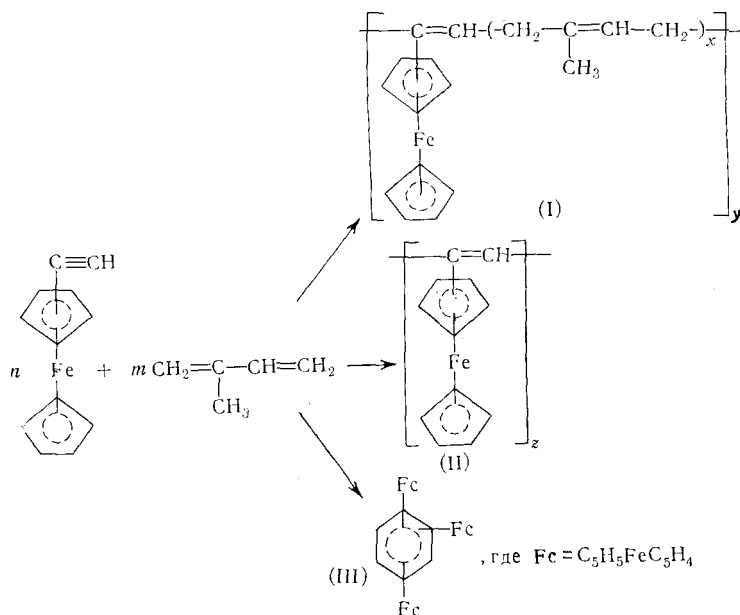
ХИМИЯ

Т. П. ВИШНЯКОВА, Л. И. ТОЛСТЫХ, Г. М. ИГНАТЬЕВА,
Б. Ф. СОКОЛОВ, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИНИЛФЕРРОЦЕНА С ИЗОПРЕНОМ

За последние годы наблюдается интерес к этинилферроцену и его превращениям. В печати имеется несколько сообщений о гомополимеризации этинилферроцена с образованием линейных полимеров (¹, ²), о циклотримеризации (³) и краткое сообщение о взрывном взаимодействии этинилферроцена с хлоропреном (⁴).

Авторами данного сообщения была исследована реакция сополимеризации этинилферроцена с изопреном в присутствии комплексного катализатора $Al(изо-C_4H_9)_3 - TiCl_4$. Как показали исследования, реакция протекает по трем основным направлениям: образование сополимера этинилферроцена с изопреном (I), линейного гомополимера этинилферроцена (II) и его циклотримера (III).



Этинилферроцен получали по известной методике (⁵). Изопрен для реакции очищался согласно методике (⁶). Реактор перед проведением реакции несколько раз вакуумировали при 80° для удаления следов кислорода и заполняли предварительно очищенным и осушенным азотом. Реакцию проводили при температуре 20° в растворе толуола и в токе азота. Продукты реакции разделялись методом многократного осаждения с применением различных осадителей. Сополимеры этинилферроцена с изопреном I очищались многократным переосаждением из толуола в метанол. Чистота продукта I контролировалась методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия марки ч.д.а. (элюент — бензол). Гомополимеры II очищались на колонке с окисью алюминия, а циклотример этинилферроцена дважды перекристаллизовывался из *n*-гексана.

Исследовалось влияние различных параметров на выход и состав продуктов реакции. Наиболее благоприятные условия с точки зрения выхода сополимера (I) (40% на сумму мономеров) и содержания в нем ферроценовой структуры (3,7%): концентрация мономеров в растворе 20%, молярное соотношение этинилферроцен:изопрен-1:10, концентрация катализатора (на сумму мономеров) 50%, соотношение компонентов катализа-

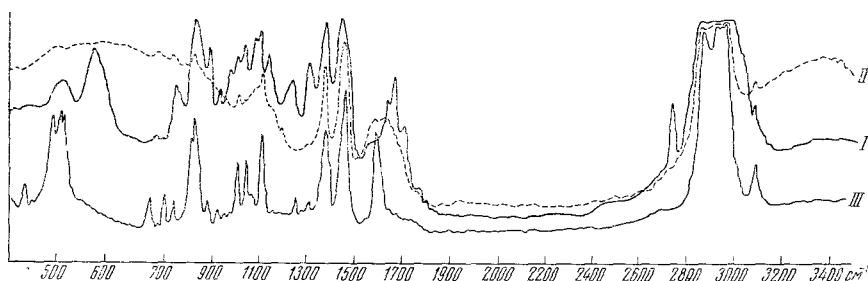


Рис. 1

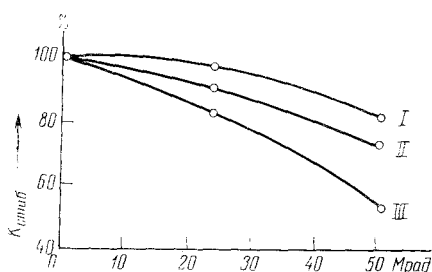


Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры продуктов взаимодействия этинилферроцена с изопреном: I — сополимер этинилферроцена с изопреном; II — линейный олигомер этинилферроцена; III — 1,2,4-триферроценилбензол

Рис. 2. Влияние дозы γ -облучения на коэффициент стабильности сополимеров этинилферроцена с изопреном. Сополимер, содержащий 3,7% (I) и 1,9% (II) ферроценовой структуры, и полиизопрен (III)

тора Al:Ti = 1:0,5, продолжительность реакции 3 часа. В этих условиях выход гомополимера и циклотримера составил 3,8 и 4,4% соответственно. Следует отметить, что образование сополимера I наблюдается только при высокой концентрации катализатора (не ниже 30%), в то время как при гомополимеризации изопрена концентрация катализатора составляет всего 2%. Этот факт можно объяснить ингибирующим действием этинилферроцена, отмеченным и для других ацетиленовых соединений (⁷⁻⁹). Сополимеры I представляли собой каучукообразные вещества от светло- до темно-коричневого цвета в зависимости от содержания в них ферроценовой структуры (от 1,5 до 3,7%). Молекулярный вес сополимеров I находили эбуллиоскопическим и вискозиметрическим методами, что позволило определить константы K и α в уравнении Марка — Куна, которые соответственно равны $3,974 \cdot 10^{-3}$ и 0,47 (50°, толуол). Молекулярные веса сополимеров находятся в пределах 11000—28000. Линейные гомополимеры этинилферроцена II фактически являются олигомерами с молекулярным весом 700—1400. Они представляют собой твердые вещества коричневого цвета, растворимые в большинстве органических растворителей, неплавкие, разлагающиеся при температуре $\sim 230^\circ$.

Линейная структура сополимеров I и гомополимеров этинилферроцена II подтверждена данными элементарного и эмиссионного анализов и и.-к. спектрами (рис. 1). Согласно полученным данным, в звене сополимера на одну ферроценовую структуру приходится 80—100 единиц изопрена, общее число звеньев в макроцепи (y) составляет ~ 4 .

Циклотример этинилферроцена (III) согласно и.-к. спектрам и спектрам я.м.р. представляет собой 1,2,4-триферроценилбензол с т. пл. 247—248°, что совпадает с данными, приведенными Шлеглем для спектров я.м.р. и

физико-химических свойств (т. пл. 248–250°) ⁽³⁾. Исследование стойкости полученных сополимеров к действию γ -излучения (рис. 2) показало, что с увеличением содержания ферроценовой структуры в сополимере I коэффициент стабильности ($K_{\text{стаб}}$) его возрастает. При содержании ферроценовой структуры 3,7% и дозе облучения 50 Мрад $K_{\text{стаб}}$ в $\sim 1,5$ раза выше, чем для полиизопрена.

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

Поступило
14 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. Simionescu et al., Makromol. Chem., **147**, 69 (1971). ² Б. Ф. Соколов, Сборн. Нефть и газ и их продукты, М., 1971. ³ K. Schlögl, H. Soukup, Monatsh. Chem., **99** (3) (1968). ⁴ В. В. Коршак, С. Л. Сосин и др., Высокомолек. соед., **Б14**, (3), 465 (1972). ⁵ M. Rosenblum et al., J. Organomet. Chem., **6**, 399 (1969). ⁶ W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lay, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5615 (1958). ⁷ K. W. Doak, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4681 (1950). ⁸ Р. Г. Каржубаева, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафигов, Высокомолек. соед., **Б9**, 453 (1968). ⁹ N. R. Byrd, F. D. Klein, J. Macromolek. Sci. Chem., **A1**, 627 (1967).