

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ: ФЕРРОЦЕНА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛМАРГАНЦА КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

**Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, И. Д. Власова,
Г. И. Бирюкова**

Известно, что хелатные комплексы металлов на основе ацетилацетона являются инициаторами полимеризации винильных соединений [1—6]. Наиболее активными оказались ацетилацетонаты металлов VII и VIII групп периодической системы, причем наибольший выход полимера наблюдается в присутствии ацетилацетонатов трехвалентного марганца и кобальта.

В данной работе изучались каталитические свойства хелатных комплексов металлов на основе β -дикетонов циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ) и ферроцена на примере полимеризации стирола.

Экспериментальная часть

Хелатные комплексы были получены взаимодействием β -дикетонов ферроцена и ЦТМ с солями соответствующих металлов в растворе в метиловом спирте при кипячении в течение 1 часа с выходами 80—90% от теоретич.

Исследование каталитических свойств хелатных соединений проводили по следующей методике: 10 г свежеперегнанного, не содержащего стабилизатора стирола, нагревали в атмосфере азота в течение 1 часа с 0,5 вес.% инициатора. По окончании реакции реакционную смесь разбавляли бензолом, полимер осаждали из бензольного раствора петролейным эфиром, сушили на воздухе, а затем в вакууме (100 мм) при 80°, взвешивали, определяли выход полистирола и эффективность действия инициатора, которую оценивали как отношение выхода полистирола в присутствии инициатора к выходу полистирола при той же температуре полимеризации, но без инициатора.

Результаты опытов и обсуждение результатов

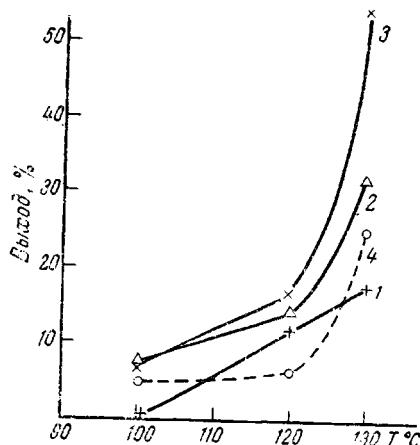
Результаты исследования хелатных комплексов металлов на основе β -дикетонов ферроцена и ЦТМ в качестве инициаторов полимеризации стирола при 130° приведены в таблице. Из данных, приведенных в таблице,

видно, что наиболее активными инициаторами из исследованных соединений являются хелатные комплексы железа (Fe^{3+}) и никеля (Ni^{2+}). Эффективность действия комплексов железа (Fe^{3+}) β -дикетонов ЦТМ и ферроцена равна 1,9 и 3,2 соответственно, а комплексов никеля (Ni^{2+}) — 1,4 и 1,5.

Активность хелатных комплексов трехвалентного железа, как видно из данных, приведенных в таблице и на рисунке, уменьшается в следующем ряду: хелат β -дикетона ферроцена > > хелат β -дикетона ЦТМ > ацетилацетоната железа (Fe^{3+}).

Хелатные комплексы на основе β -дикетонов ЦТМ и ферроцена таких металлов, как Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , слабо инициируют полимеризацию стирола.

На рисунке показана зависимость выхода полистирола от температуры полимеризации в присутствии хелатных комплексов железа (Fe^{3+}) β -дикетонов:



Влияние температуры реакции и характера инициатора на выход полистирола:

1 — без инициатора, 2 — 0,5 вес.% хелатного комплекса железа (Fe^{3+}) β -дикетона ЦТМ, 3 — 0,5 вес.% хелатного комплекса железа (Fe^{3+}) β -дикетона ферроцена, 4 — 0,5 вес.% ацетилацетоната железа (Fe^{3+})

ферроцена и ЦТМ и без инициатора при продолжительности реакции, равной одному часу.

В присутствии инициаторов наблюдается гораздо большее увеличение выхода полистирола с повышением температуры, чем без инициаторов. Так, при повышении температуры со 120 до 130° выход полистирола повышается в присутствии хелатов железа (Fe^{3+}) β -дикетонов ферроцена и ЦТМ

**Полимеризация стирола в присутствии хелатных комплексов металлов на основе β -дикетонов ферроцена и ЦТМ
(130°, 1 час, 0,5 вес. % инициатора)**

Инициатор	Выход полистирола, %	Эффективность действия инициатора (выход с инициатором / выход без инициатора)
Без инициатора	17,1	1
Хелат Fe^{3+} β -дикетона ферроцена	54,0	3,2
Хелат Ni^{3+} β -дикетона ЦТМ	32,1	1,9
Хелат Ni^{2+} β -дикетона ферроцена	25,2	1,5
Хелат Ni^{2+} β -дикетона ЦТМ	24,0	1,4
Хелат Co^{2+} β -дикетона ферроцена	21,2	1,25
Хелат Co^{2+} β -дикетона ЦТМ	18,9	1,1
Хелат Cr^{3+} β -дикетона ферроцена	18,9	1,1
Хелат Cr^{3+} β -дикетона ЦТМ	18,1	1,05
Хелат Mn^{2+} β -дикетона ЦТМ	19,5	1,13
Хелат Al^{3+} β -дикетона ЦТМ	18,5	1,1
Хелат Pb^{2+} β -дикетона ЦТМ	17,7	1,03
Ацетилацетонат Fe^{3+}	25,0	1,5

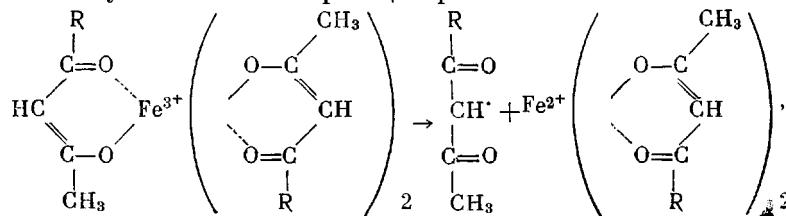
на 38 и 18% соответственно, а в отсутствие инициатора — только на 5,4%.

Ниже показана зависимость выхода полистирола от концентрации инициатора (хелат железа β -дикетона ЦТМ) при полимеризации при 130° и продолжительности реакции один час. При увеличении концентрации от 0 до 1,5 вес. % выход полистирола повышается с 17,8 до 49,2%.

Концентрация инициатора, вес. %	0	0,25	0,5	1,0	1,25	1,5
Выход полистирола, %	17,8	20,7	32,1	35,2	41,0	49,2

О механизме действия хелатных комплексов металлов имеется предположение [5], что свободные радикалы, инициирующие полимеризацию винильных соединений, образуются в результате мономолекулярного разложения хелатов. Особенно легко могут разлагаться комплексы металла высшей валентности, поэтому их активность выше.

Вероятно, комплексы железа (Fe^{3+}) β -дикетонов ЦТМ и ферроцена при нагревании в условиях полимеризации разлагаются по схеме:



где $R = \text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ или $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$.

При полимеризации стирола в присутствии одновременно перекиси бензоила и хелатных комплексов железа (Fe^{3+}) β -дикетонов ферроцена и ЦТМ (общее количество 0,5 вес. %, весовое отношение перекись бензоила: инициатор = 94:6) при 130° и продолжительности один час выход полистирола (83%) почти в 2 раза выше, чем в аналогичных условиях в присутствии перекиси бензоила (44,5%). Видимо, перекись бензоила является активатором разложения хелатов.

Выводы

Изучена полимеризация стирола в присутствии хелатных комплексов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} на основе β -дикетонов ферроцена и циклопентадиенилтрикарбонилмарганца. Оказалось, что наиболее активными являются комплексы железа (Fe^{3+}).

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

Поступила в редакцию
12 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Kasting, H. Naarmann, H. Reis, Ch. Berding, Химия и технол. полимеров, 1966, № 1, 3.
2. Пат. ФРГ 1 180 522, 1964; Chem. Abstrs, 62, 4131f, 1965.
3. Франц. пат. 1 360 001, 1964; Chem. Abstrs, 62, 6588, 1965.
4. Y. Uchida, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1575, 1965.
5. C. H. Bamford, D. Y. Lind, Chem. and Industr., 1965, 1627.
6. Пат. ФРГ 1 181 913, 1964; Chem. Abstrs, 62, 5355e, 1965.

УДК 678.743:678.01:54

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИБУТИЛОЛОВА

*К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Т. Б. Заварова,
И. П. Малышева*

Производные триалкилолова (ТАО) обладают биоцидным действием и их часто вводят в состав пластмасс для повышения микробостойкости. В частности, хорошо изучены фунгицидные свойства оксида [1] и карбоксилатов [2] трибутилолова. В то же время оловоорганические соединения, преимущественно карбоксилаты диалкилолова, известны как стабилизаторы поливинилхлорида (ПВХ) [3]. О стабилизирующй эффективности ТАО известно мало [3; 5]. Естественно, представляло интерес изучить действие некоторых ТАО на процесс термического и термоокислительного разложения ПВХ. В качестве стабилизаторов использовали соединения общей формулы $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnX}$, где X— $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ (I), Cl (II), $\text{OSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (III) и C_4H_9 (IV) (см. таблицу).

Синтез II—IV проводили по [2, 4]. И получали из III и лауриновой кислоты в мольном отношении 1:2 нагреванием смеси в течение 7 час. при 95 — 100° с последующей отгонкой.

Найдено, %: С 58,83; 58,94; Н 10,31; 10,40;
 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Sn}$. Вычислено, %: С 58,93; Н 10,23.

Содержание кислотных групп по кислотно-щелочному титрованию 100%.

Выбор соединений обусловлен возможными превращениями ТАО с HCl и влагой по схеме (1), контакт с которыми вероятен при переработке