

5. Э. М. Аковбян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **Б10**, 428, 1968.
6. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, изд-во «Химия», 1965.
7. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1962, стр. 542.
8. Справочник химика, Химиздат, 1952, стр. 493.
9. З. А. Роговин, Н. П. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 224.
10. F. Ellefson, N. Nogata, J. Polymer Sci., **58**, 769, 1962.
11. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомолек. соед., **6**, 1458, 1964.

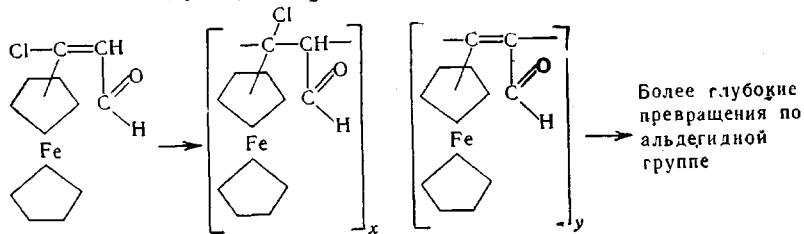
УДК 541.64:678.86

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*М. А. Воронина, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин,
М. А. Божилова, Л. Н. Алиев*

В работах [1—3] показано, что полимеры с сопряженными связями проявляют катализическую активность в различных реакциях.

Настоящая работа посвящена исследованию катализической активности пирополимеров, полученных на основе β -ферроценилхлоракролеина, в реакции дегидратации диметилвинилкарбинола (ДМВК). Применяемые в качестве катализаторов дегидратации пирополимеры получали термической полимеризацией β -ферроценилхлоракролеина (т. пл. 75—77°) в автоклаве без соприкосновения с металлом с частичной откачкой воздуха. Затем в аппарате Сокслета извлекали бензолом непрореагировавший мономер и низкомолекулярные продукты, а полученный полимер (бруттоформула $C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$) подвергали термообработке при 200° в течение 3 час. и при 400° в течение 3 и 6 час. Схему получения пирополимеров можно записать следующим образом:



Условия получения различных пирополимеров и их характеристика даны в таблице.

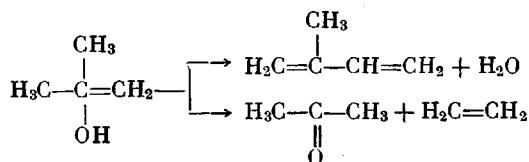
Пирополимеры на основе ферроцена в литературе неизвестны, хотя легко получаемы и являются интересной группой полупроводниковых ма-

Характеристика пирополимеров на основе β -ферроценилхлоракролеина

Поли- мер, №	Исходное вещество	Условия реакции		Элементарный состав, %				Брутто-формула пирополимера
		температура, °C	время часы,	C	H	Fe	Cl	
1	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\ \\ \text{ФД} \end{array}$	100	0,08	53,50	4,08	20,00	11,21	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$
2	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	200	3	53,43	4,04	20,80	11,18	$C_{99}H_{89}Fe_8Cl_4$
3	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	400	3	53,70	2,69	21,00	10,81	$C_{132}H_{80}Fe_{11}Cl_9$
4	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	400	6	54,10	2,45	21,19	10,55	$C_{106}H_{57}Fe_9Cl_7$

териалов. Пирополимеры β -ферроценилхлоракролеина представляют собой черные, неплавкие до 500° , порошки, теряющие в весе при 300° 3—7%; электропроводность их при 50° — 10^{-7} — $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация неспаренных спинов — 10^{18} — 10^{19} г^{-1} .

Каталитическую активность пирополимеров изучали на проточной установке с загрузкой катализатора $1,5 \text{ см}^3$, в интервале температур 180 — 300° и при объемной скорости подачи спирта 1 час^{-1} . Продукты реакции анализировали хроматографически; направления превращения спирта следующие:



В редких случаях кроме указанных продуктов реакции были найдены метан и более высокомолекулярные продукты, чем исходные; последние, видимо, являются вторичными продуктами конденсации изопрена с исходными соединениями. Процесс дегидратации с образованием диена протекал с избирательностью не ниже 70—99%.

Выход изопрена в зависимости от температуры в присутствии пирополимеров β -ферроценилхлоракролеина в качестве катализаторов приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, каталитическая активность исследуемых образцов различна. На пирополимере 1 выход изопрена и конверсия спирта увеличиваются с повышением температуры, на пирополимере 2 конверсия спирта практически постоянная, а на пирополимере 3 выход изопрена наибольший — 78,0% при 260° . Полимер 4 обладает, по сравнению с полимером 3, меньшей каталитической активностью, что, видимо, связано с разрушением структуры полимера, так как он получен в более жестких условиях.

Из литературы известно [4], что состав и структуру ферроценодержащих полимеров можно оценить по мессбауэровским спектрам (ГР-спектрам). Исходный β -ферроценилхлоракролеин содержит только ферроценовые звенья. Наличие хлора в элементарном звене пирополимеров уменьшает их стабильность и поэтому полимер, полученный при 100° в течение 5 мин, имеет сложный ГР-спектр. При более длительном воздействии температуры наблюдается углубление распада полимеров и образование магнито-упорядоченных форм железа (полимеры 3 и 4). На рис. 2, а приведен ГР-спектр пирополимера, полученного при 400° в течение 3 час. Первый секстет (I) характеризуется следующими параметрами ГР-спектра: локальное поле на ядре $H_{\text{лок}} = 505 \text{ кое}$, величина химического сдвига относительно Fe_2O_3 $\delta = 0$, величина квадрупольного расщепления $\Delta = 0$. Эти параметры соответствуют трехвалентному железу. Второй секстет (II) соответствует двухвалентному железу и имеет параметры спектра: $H_{\text{лок}} = 470 \text{ кое}$, $\delta = 0,45 \text{ м.м./сек}$, $\Delta = 0$. Третий секстет (III) характеризует третье магнито-упорядоченное состояние железа, для которого магнитное поле на ядре равно 400 кое . В центральной уширенной области спектра лежат внутренние линии всех ранее указанных состояний железа, а также

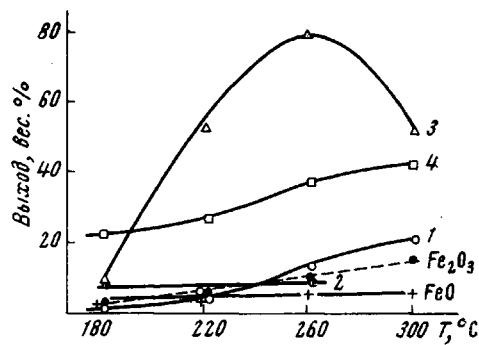


Рис. 1. Зависимость выхода изопрена от температуры реакции дегидратации

Пирополимеры получены: 1 — 100° , 5 мин; 2 — 200° , 3 часа; 3 — 400° , 3 часа; 4 — 400° , 6 час.

спектры ферроцена и феррициния (IV); соотношение форм железа 39 : 28 : 4 : 29 (I : II : III : IV).

Рис. 2, б характеризует состав пирополимера, полученного при 400° в течение 6 час. Параметры секстетов: I — $H_{\text{лок}} = 510 \text{ кое}$, $\Delta = 0$, $\delta = 0$; II — $H_{\text{лок}} = 485 \text{ кое}$, $\delta = 0,45 \text{ мм/сек}$, $\Delta = 0,15 \text{ мм/сек}$. В спектре также найдены ферроцен-феррициниевое (IV) состояние железа. Соотношение форм железа 41 : 32 : 27 (I : II : IV).

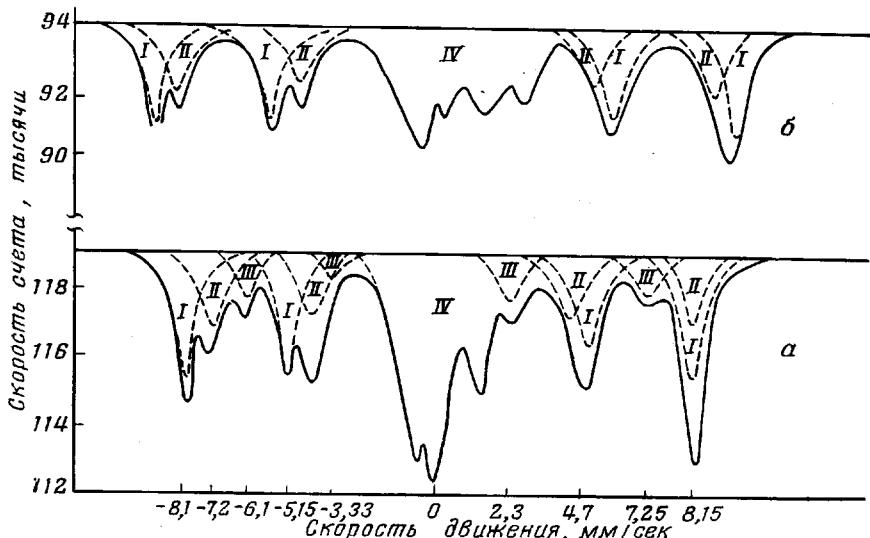


Рис. 2. Гамма-резонансные спектры пирополимеров 3 (a) и 4(б) при 80°K
Формы железа: I — Fe^{3+} , II — Fe^{2+} , III — третья магнито-упорядоченная форма,
IV — ферроцен-феррициниевое железо

Из приведенного выше обсуждения видно, что спектры образцов мало отличаются по содержанию двухвалентного и трехвалентного железа, но образец 3 содержит еще одну магнито-упорядоченную форму железа, которой не обнаружено в образце 4. Исследование каталитической активности окислов железа FeO (образец 5, марка «чистый») и Fe_2O_3 (образец 6, марка «химически чистый») в реакции дегидратации ДМВК показывает, что максимальный выход изопрена соответственно равен 5,4 и 15,8%, и объяснить каталитическую активность пирополимеров только накоплением неорганических окислов двухвалентного и трехвалентного железа невозможно.

Видимо, высокая каталитическая активность образца 3 обусловлена особой магнито-упорядоченной формой железа, связанной с органической частью молекулы и системой сопряжения.

Выводы

- Синтезированы ферроценсодержащие пирополимеры термообработкой β -ферроценилхлоракролеина.
- Изучены каталитические свойства ферроценсодержащих пирополимеров в реакции дегидратации диметилвинилкарбинала.

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

Поступила в редакцию
27 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- К. Н. Кейер, И. В. Астафьев, Кинетика и катализ, 3, 364, 1962.
- А. А. Слиникин, А. А. Дулов, И. М. Гланцева, Л. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 8, 136, 1967.
- J. M. Passe, J. Wallach, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2671, 1961.
- В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, 1963.