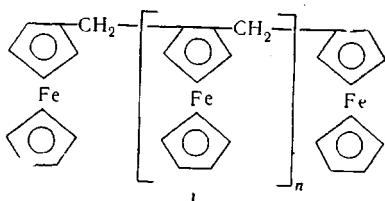


АМИНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТИЛЕНФЕРРОЦЕНИЛЕНА

Е. А. Калеников, Т. П. Вишнякова

Химическая модификация высокомолекулярных соединений, позволяющая изменять их физико-химические свойства, представляет теоретический и практический интерес. Известен ряд работ [1, 2] и монографий [3], посвященных этому вопросу. Однако в литературе практически отсутствуют данные о химической модификации высокомолекулярных соединений ферроцена.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности аминирования полиметиленферроценилена (I) [4] с молекулярным весом ~ 5000 путем



введения третичной аминогруппы $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. В качестве аминирующих реагентов в работе использовали $\text{N}, \text{N}, \text{N}, \text{N}'$ -тетраметилдиаминометан

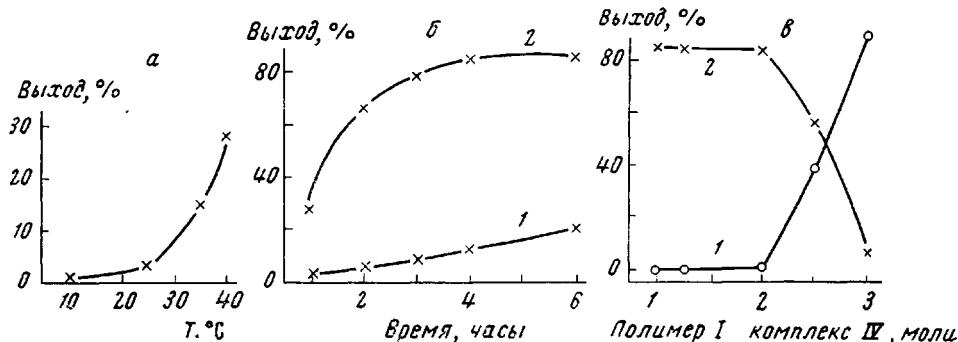


Рис. 1. Влияние условий реакции на выход продуктов аминирования полиметиленферроценилена:

а — зависимость выхода растворимого аминированного полимера от температуры; б — от продолжительности реакции (1 — 25°; 2 — 40°); в — влияние мольного соотношения полимер I : комплекс IV на выход растворимого аминированного (1) и нерастворимого полимера (2).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (II) [5], солянокислый диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (III) в присутствии паравормальдегида и аминирующими комплексом $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ (IV) в растворе хлористого метиленса.

Исследование аминирования полимера реагентом II при 100° в растворе уксусной кислоты по описанной для ферроцена методике [6] и реагентом III в присутствии паравормальдегида при 80° в растворе бензола показало, что выход растворимого аминированного полимера не превышал 7,3% на исходный полимер.

Вероятно, причиной низкого выхода являлась гетерогенность процесса, поэтому дальнейшее исследование реакции аминирования полимера проводили в гомогенной среде аминирующим комплексом IV в растворе хлористого метиленса.

Было изучено влияние температуры, продолжительности реакции и мольного соотношения реагентов на выход продуктов реакции аминирования (рис. 1) и влияние мольного соотношения реагентов на содержание азота в аминированном полимере.

Из данных рис. 1, а и б видно, что с повышением температуры реакции от 10 до 40° (продолжительность реакции 1 час, мольное соотношение полимер I : комплекс IV 1 : 1) выход повышается до 28%. При оптимальных условиях (продолжительности реакции 4 часа, температуре реакции 40° и мольном соотношении полимер I : комплекс IV 1 : 1) выход растворимого

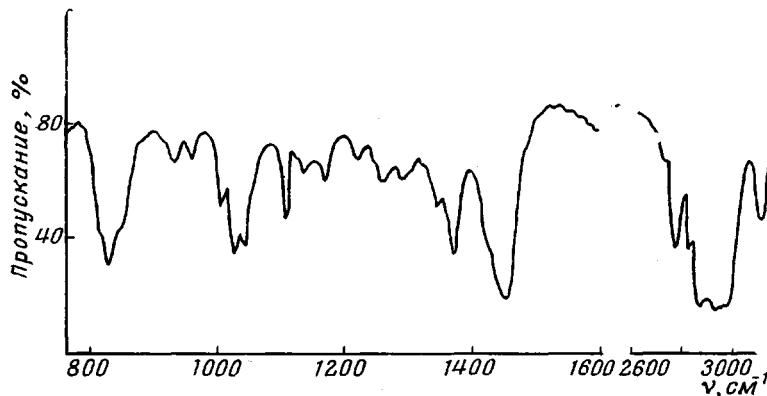


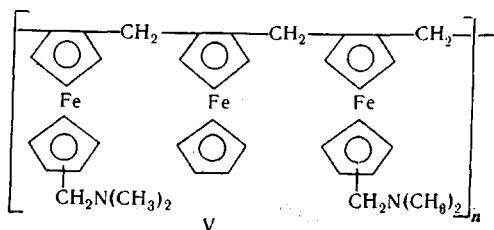
Рис. 2. ИК-спектр растворимого аминированного полимера

аминированного полимера составил 85%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводило к увеличению выхода (рис. 1, б).

Данные элементарного состава показали, что независимо от условий реакции найденный элементарный состав практически оставался постоянным и мало отличался от вычисленного.

Найдено, %: C 66,6; H 6,06; Fe 23,1; N 3,49.
C₃₉H₄₄Fe₃N₂. Вычислено, %: C 66,18; H 6,27; Fe 23,68; N 3,96.

Пространственные затруднения, очевидно, явились причиной того, что изменение мольного соотношения полимер I : комплекс IV от 1 : 1 до 1 : 3 (температура реакции 40°, продолжительность 4 часа) не привело к повышению содержания азота в полимере более 3,69% и соответствовало следующей структуре аминированного полимера (V),



т. е. на три элементарных звена исходного полимера приходится две группы $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. При этом, возможно, начиная с мольного соотношения полимер I : комплекс IV 1 : 2, реакция аминирования полимера сопровождалась взаимодействием между полимером и хлористым метиленом, что приводило к образованию нерастворимого полимера (рис. 1, в).

Независимо от условий реакции в ИК-спектре растворимого полимера (рис. 2) имелись полосы поглощения 818 и 1002—1106 cm^{-1} , характерные для ферроценовой структуры и свободного циклопентадиенового кольца, а также полосы 2727, 2765 и 2817 cm^{-1} , характерные для третичной аминогруппы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Растворимый аминированный полимер представлял собой светло-коричневый порошок, растворимый в бензоле, хлористом метилене, плохо — в метаноле и нерастворимый в воде и *n*-гексане, плавился в интервале 146—153° и имел молекулярные веса 12000—16000 (определялись эбулиоскопическим методом).

Выводы

1. Изучено аминирование полиметиленферроценилена N,N,N',N'-тетраметилдиаминометаном в растворе уксусной кислоты, солянокислым диметиламином в растворе бензола и комплексом $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ в растворе хлористого метиlena.

2. Установлено, что лучшим аминирующим реагентом является комплекс N,N,N',N'-тетраметилдиаминометана с хлористым алюминием в растворе хлористого метиlena.

3. При оптимальных условиях аминирования полиметиленферроценилена комплексом $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ в растворе хлористого метиlena (40°, продолжительность 4 часа, мольное соотношение полимер I : комплекс IV 1:1) выход растворимого аминированного полимера составил 85 %. Содержание азота в аминированном полимере не превышало 3,69 %, т. е. на три элементарных звена исходного полимера приходится две группы $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
3 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, S. J. Goetz, J. Polymer Sci., 25, 201, 1957.
2. W. O. Kenyon, G. P. Waugh, J. Polymer Sci., 32, 83, 1958.
3. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 1, 2. изд-во «Мир», 1967.
4. E. W. Neuse, E. Quio, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 15028, 1966.
5. Д. Леднице, Ш. Р. Хаузер, Синтез органических препаратов, об. 12, изд-во «Мир», 1964, стр. 73.
6. C. R. Hauser, I. K. Lindsay, J. Organ. Chem., 21, 382, 1956.

УДК 541.64:66.095.264

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

*H. A. Венгерова, B. P. Георгиева, B. П. Зубов,
B. A. Кабанов, B. A. Каргин*

В ряде работ [1—5] было показано, что скорость радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, содержащих основные функциональные группы (метилметакрилата, акрилонитрила, аллилацетата и др.) возрастает в присутствии неорганических комплексообразователей, являющихся кислотами Льюиса (ZnCl_2 , AlBr_3 и др.). Представляло интерес исследовать влияние протонных кислот, способных образовывать солевые комплексы с мономерами, на радикальную полимеризацию. Возрастание скорости полимеризации в присутствии концентрированной серной кислоты отмечено нами ранее [6].

В данной работе исследована фотополимеризация метилметакрилата (MMA) в присутствии серной и фосфорной кислот. Зависимости