

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Соколова, В. Е. Гуль, Г. А. Клейн, Э. А. Арипов, Пласт. массы, 1968, № 12, 46.
  2. С. В. Стародубцев, В. П. Соколова, А. М. Берлянд, Докл. АН УзССР, 1968, № 1, 21.
  3. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1769.
  4. Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов, Докл. АН СССР, 142, 380, 1962.
  5. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. серия химич., 1964, 26.
- 

УДК 66.091:541.64

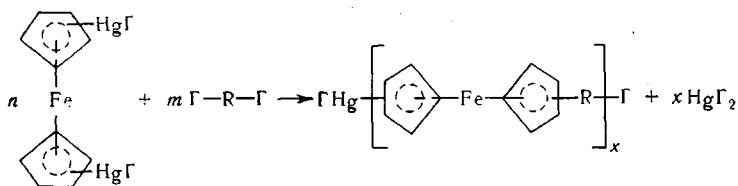
## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,1'-ДИГАЛОИДМЕРКУРФЕРРОЦЕНА С ПОЛИГАЛОИДПРОИЗВОДНЫМИ

*Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Н. Д. Сапунцова,  
И. К. Суворова*

Ферроценсодержащие полимеры — новая, но быстро развивающаяся область полимерной химии. Известны различные методы синтеза ферроценсодержащих полимеров (полимеризацией, поликонденсацией и полирекомбинацией), показана возможность их разнообразного применения [1—3].

Нами разработан метод синтеза ферроценсодержащих полимеров по поликонденсации 1, 1'-дигалоидмеркурферроцена с полигалоидпропиевыми:  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромэтилбензолом,  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромэтилацетатом, тетрабромэтаном,  $CCl_4$ , дихлордиметилсиланом, дибромпропионитрилом.

Реакция в общем виде может быть представлена следующим образом



где  $\Gamma$  — Cl или Br; R —  $CH_2-CH_2-$ ;  $CH_2-CH_2-$ ;  $CH_2-CH_2-$ ;  
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \end{array}$        $\begin{array}{c} | \\ CN \end{array}$        $\begin{array}{c} | \\ OOCCH_3 \end{array}$   
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ CH_3 \end{array}$        $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -C- \\ | \\ Cl \end{array}$  и  $-CHBr-CHBr-$

1,1'-Дихлор- и диброммеркурферроцены получали взаимодействием ферроцена с ацетатом ртути и галоидными солями калия [4] с выходами соответственно 29,8 и 35 % от теоретич.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Дибромэтилбензол, дибромпропионитрил и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромэтилацетат были получены бромированием соответствующих винилпроизводных, а тетрабромэтан — бромированием ацетилена. Физико-химические константы всех исходных мономеров соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию 1,1'-дигалоидмеркурферроцена с полигалоидпропиевыми проводили при атмосферном давлении в токе азота либо в из-

**Свойства продуктов поликонденсации 1,1'-дигалоидмеров урферроценов с полигалоидпроявляющими**  
 (Продолжительность поликонденсации 4 часа)

Исходные мономеры *	Температура реакции, °C	Растворитель	Продукт реакции	Выход, %	Цвет продукта реакции	Растворимость	Температура плавления, °C	Элементарный состав **, %									
								C		H		Fe		галоген			
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
Φп(HgCl) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	—	C <sub>6</sub> Hg—[—Φп—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —]—Cl	97,4	Желтый	Диметилформамид	150 (темнеет)	37,3	38,1	3,25	3,71	15,2	14,8	10,0	9,4	25,9	26,7
Φп(HgCl) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80	—	C <sub>6</sub> Hg—[—Φп—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —] <sub>n</sub> —Cl	98,0	Темно-серый	Не растворим	240 (темнеет) 360 (чернеет)	60,0	59,6	5,45	5,78	22,8	23,1	Следы	—	Следы	—
Φп(HgCl) <sub>2</sub> CCl <sub>4</sub>	150***	—	Cl <sub>2</sub> S—[—Φп—CCl <sub>2</sub> —] <sub>n</sub> ΦпCCl <sub>3</sub>	66,5	Черный	Бензол, диметилформамид	Не плавится	48,9	49,5	2,8	3,0	20,7	21,1	27,4	26,6	—	—
Φп(HgBr) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	150	Цетан	Br—[—CHBrCHBr—Φп—] <sub>2</sub> · ·CHBr—CHBr <sub>2</sub>	46,0	Свеклокоричневый	Диметилформамид	270 (темнеет)	27,7	28,6	1,8	2,03	9,9	10,3	59,2	59,0	—	—
Φп(HgCl) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	180	Цетан	Br—[—CHBrCHBr—Φп—] <sub>2</sub> · ·HgBr	95,0	Темно-коричневый	То же	350 (темнеет)	29,9	29,4	1,8	2,04	10,9	11,4	42,8	43,5	12,3	13,7
Φп(HgBr) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br—CH(CN)Br	140	Кси- пол	BrHg—Φп—CH <sub>2</sub> —CH(GN)Br	67,2	Черный	Не растворим	360	25,4	26,1	1,75	1,84	9,16	9,37	25,9	26,8	33,4	33,6
Φп(HgBr) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br— CH(OOCCH <sub>3</sub> )Br	20	—	BrHg—Φп—CH(OOCCH <sub>3</sub> )— ·CH <sub>2</sub> Br	75,0	Черный	Ацетон, диоксан, диметилформамид	140	26,0	26,6	2,63	2,22	9,26	8,86	—	—	31,1	31,8
Φп(HgBr) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br— CH(OOCCH <sub>3</sub> )Br	94	—	BrHg—[—Φп—CH—CH <sub>2</sub> —] <sub>n</sub> Br	98,3	Черный	Не растворим	>500	61,95	62,2	5,41	5,2	5,41	5,2	20,6	20,7	—	—
Φп(HgBr) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Br	20	Бензол	BrHg—Φп—CH <sub>2</sub> —CH—ΦпHgBr	75,4	Желтый	Диоксан, диметилформамид	210	32,8	32,4	2,3	2,32	10,6	10,79	16,0	15,4	38,75	38,8
Φп(HgBr) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Br	80	Бензол	»	94,0	Желтый	»	210	32,65	32,4	2,42	2,32	10,8	10,79	15,79	15,4	38,43	38,8

\* Φп = — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

\*\* Вычисленный состав приведен для звена полимера.

\*\*\* Опыт проводили в автоклаве.

бытке полигалоидпроизводного, либо в среде органических растворителей в интервале температур от 20 до 180° в течение 4 час. Реакцию дихлормеркурферроцена с четыреххлористым углеродом проводили, кроме того, в автоклаве.

По окончании реакции полигалоидпроизводные отделяли (жидкие — фильтрованием, а твердые — отмыvkой органическими растворителями). Ввиду слабой растворимости в органических растворителях исходного дигалоидмеркурферроцена и получающихся продуктов поликонденсации, для отделения непрореагировавшего дигалоидмеркурферроцена его разлагали кипячением реакционной смеси с соляной кислотой, превращая нацело в форроцен; последний отделяли экстракцией петролейным эфиром. Хлористую и бромистую ртуть, выделяющиеся в процессе реакции, отделяли промывкой серным эфиrom или метанолом до отрицательной реакции на ион  $Hg^{2+}$ . Результаты опытов и свойства полученных продуктов представлены в таблице.

Как видно из приведенных данных, поликонденсация 1,1'-дихлормеркурферроцена с дихлордиметилсиланом идет почти с количественным выходом уже при комнатной температуре, однако при этом образуется низкомолекулярный продукт. Увеличение температуры реакции до 80° приводит к образованию полимера.

Реакция 1,1'-дихлормеркурферроцена с  $CCl_4$  не идет при низких температурах (20—80°) и лишь при температуре 150° был получен высокомолекулярный продукт с выходом 66,5%.

Поликонденсация 1,1'-диброммеркурферроцена с тетрабромэтаном не идет при 100°, а при 150° и 180° были получены олигомеры различного состава с выходами соответственно 46,0 и 95,0%.

При поликонденсации 1,1'-диброммеркурферроцена с дибромпропионитрилом и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромэтилбензолом были получены лишь низкомолекулярные продукты, а с  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромэтилацетатом при температуре кипения последнего был получен полимер с выходом 98,3%.

Синтезированные продукты представляют собой окрашенные порошкообразные продукты, неплавкие или плавящиеся в интервале температур от 140 до 360°, ограниченно растворимые в ацетоне, бензоле, диоксане и диметилформамиде. Элементарный состав полученных продуктов соответствует вычисленному; ИК-спектры также подтверждают предполагаемую структуру. В ИК-спектрах всех полученных соединений имеются полосы поглощения в области 810  $cm^{-1}$ , характерные для ферроценовой структуры. В ИК-спектрах кремнийсодержащих соединений имеются полосы поглощения в области 740 и 1180  $cm^{-1}$ , характеризующие, по-видимому, связь кремния с ферроценовой структурой, а полосы поглощения в области 865 и 1250—1260  $cm^{-1}$  обусловлены наличием связи Si—SH<sub>3</sub>.

В ИК-спектрах соответствующих продуктов имеются полосы поглощения, характеризующие —CN, —OOCCH<sub>3</sub>, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и другие группы.

Для всех синтезированных продуктов была исследована термостабильность на воздухе термогравиметрическим методом. Проведенные исследования показали, что характер термограмм для всех полученных продуктов примерно одинаков; все соединения термостойкости до 200—250°.

## Выходы

1. Разработан метод синтеза ферроценсодержащих полимеров поликонденсацией 1,1'-дигалоидмеркурферроцена с полигалоидпроизводными.

2. Получено 9 не описанных в литературе ферроценсодержащих полимеров и олигомеров и изучены их свойства.

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

Поступила в редакцию  
5 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Зимакова, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 212.
2. А. Зеленецкий, Химия и технология полимеров, 1966, № 8, 21.
3. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, 36, 2136, 1967.
4. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Докл. АН СССР, 97, 459, 1954.

УДК 678.(674+674)-13

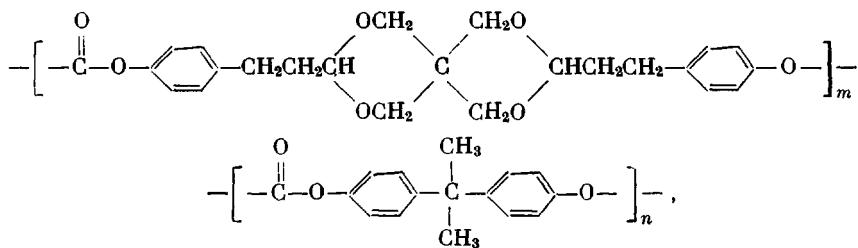
## ПОЛИКАРБОНАТЫ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СПИРОДИОКСАННЫЕ КОЛЬЦА

*О. В. Смирнова, А. К. Михиташев, Т. С. Фещенко,  
Н. П. Кученко, А. И. Семенова, Л. Д. Перецов,*

**Г. С. Колесников**

Описанные в литературе поликарбонаты синтезированы в основном из одноядерных и двухъядерных дифенолов. В последнем случае ароматические ядра соединены атомами углерода, серы, кислорода или азота [1—4]. Вместе с тем представляет интерес синтез и исследование поликарбонатов на основе дифенолов, ароматические ядра которых связаны цепью значительной длины ациклического и циклического строения, включающей гетероатомы. При этом можно ожидать, что на свойства таких поликарбонатов существенно будет влиять строение междуядерной цепи. Такими полимерами являются поликарбонаты, содержащие спиродиоксановые кольца.

В данной работе синтезированы и исследованы поликарбонаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана (спирол А) и 1,7-ди-(2-оксифенил)спиробиметадиоксана (спирол Б), а также смешанные поликарбонаты следующего состава:



смешанные поликарбонаты на основе 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП):

