Таблица 2

Радиационная сополимеризация ДБМЛГ и CCNa в среде диметилсульфоксида

Состав исходной смеси, мол.%		Мощность дозы, *рад/сек*	Интегральная доза, *Мрад*	Время полимеризации, часы	$[\eta]$, *дл/г*	$[\alpha]_D^{20}$
ДБМЛГ	CCNa					
50	50	255	4,5	5	—	—
24	76	255	2,75	2,5	0,05	—31,07
18	82	255	2,75	2,5	0,04	—12,54
12	88	255	2,75	2,5	0,18	—12,57
5	95	255	2,75	2,5	0,18	—5,80

ДБМЛГ, растворяются в воде и некоторых органических растворителях. Результаты сополимеризации приведены в табл. 2.

Авторы выражают глубокую благодарность О. П. Головой, Н. М. Мерлис, А. Б. Зезину и Е. Ф. Разводовскому, участвовавшим в обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Синтезированы монометакриловые эфиры левоглюкозана: 2,4-ди-*о*-бензил-3-*о*-метакрилиллевоглюкозан и 2,4-ди-*о*-тозил-3-*о*-метакрилиллевоглюкозан.

2. Исследована различными способами инициированная радикальная полимеризация синтезированных мономеров.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию 11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Klar, N. Bodensee, Chemiker-Leitung Chemica apparatur, 87, 731, 1963.
2. Авт. свид. 255259, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
3. R. Jeanloz, A. Rapin, S. Hakomori, J. Amer. Chem. Soc., 26, 3939, 1961.
4. M. Černý, L. Kalvoda, J. Pacak, Collect. Czechoslov. chem. Communic, 33, 1149, 1968; G. Zemplen, Z. Csürös, S. Angyal, Ber., 70, 1848, 1937.
5. N. K. Richtmyer, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1633, 1934.
6. McClosky Ch., Advances Carbohydr. Chem., 81, 5701, 1959.
7. Н. К. Кочетков, Химия углеводов, изд-во «Химия», 1967, стр. 143.

УДК 541.64:543.422:547.281.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ γ-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ОЛОВА В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СОЛЯХ Sn(II) В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Г. Э. Кесслер, В. Я. Рочев, Р. А. Стукан, Л. М. Романов

Известно, что полимеризация формальдегида (ФА) весьма чувствительна к примесям, вносимым в полимеризационную систему с газообразным мономером, таким, как вода, метанол, муравьиная кислота, метилформиат. Это относится как к катионной [1], так и к анионной полимеризации ФА [2]. Исключение составляет полимеризация в присутствии солей Sn (II) и органических кислот в качестве катализаторов. В этом случае

процесс отличается пониженной чувствительностью к вышеупомянутым примесям [3]. Данная работа посвящена исследованию структуры этих катализаторов полимеризации ФА методом γ-резонансной (ГР) спектроскопии на ядрах Sn^{119}.

Экспериментальная часть

Полимеризацию газообразного ФА осуществляли по методике, описанной в работе [4]. Растворитель — гептан квалификации «эталонный» очищали последовательным встряхиванием со смесью олеум — серная кислота, серной кислотой и 40%-ным раствором щелочи, после чего отмывали водой до нейтральной реакции, сушили над BaO и перегоняли на ректификационной колонне над Na. Была отобрана фракция с т. кип. 98,0—98,6°.

Перегнанный гептан насыщали аргоном при кипении, после чего охлаждали в среде аргона и помещали в аргоновый бокс.

Катализатор — капронат Sn (II), полученный по методу [5], взвешивали и растворяли в гептане в среде аргона.

Полимеризацию, отсос растворителя, сушку полимера и прессование его для снятия ГР-спектров проводили под током, противотоком или в среде аргона. В дальнейшем процесс, проводимый в подобных условиях, будет именоваться «полимеризация в аргоне», а процесс, проводимый в обычных условиях,— «полимеризация на воздухе».

ГР-спектры снимали на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. Источник $CaSnO_3$ находился при комнатной температуре, исследуемые поглотители — при температуре жидкого азота. Точность определения изомерного сдвига δ, квадрупольного расщепления Δ и ширины линии $\Gamma \pm 0{,}1$ *мм/сек*; точность в определении величины эффекта $\varepsilon \pm 0{,}5\%$. Изомерные сдвиги приведены относительно SnO_2. Приготовленные образцы содержали ~ 20 *мг/см*^{2} по олову.

Обсуждение результатов

Параметры ГР-спектров капроната и ацетата Sn (II), также используемого в качестве катализатора при полимеризации ФА, приведены в табл. 1, ГР-спектр $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ показан на рисунке.

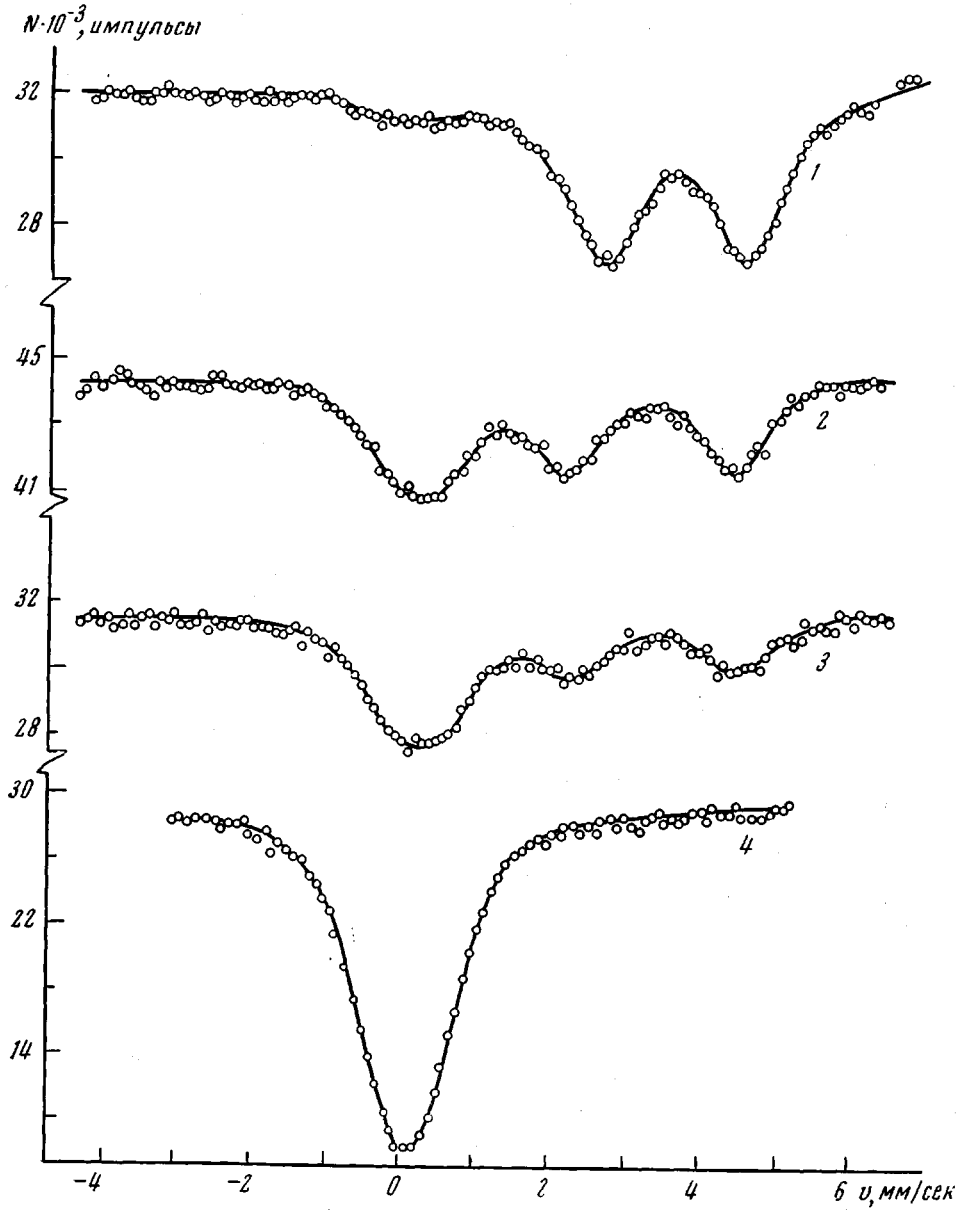
Из таблицы видно, что изомерные сдвиги δ_{II} дублетов $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ и $Sn(CH_3COO)_2$ находятся в области, характерной для соединений Sn(II) ($\delta > 2{,}1$ *мм/сек*). Данные спектров дикапроната Sn(II) сообщаются впервые, а значения δ и Δ для ацетата Sn(II), равные 1,94 и 3,44 *мм/сек* соответственно, хорошо согласуются с известными литературными данными [7]. Третья, менее интенсивная линия в спектрах исходных катализаторов Sn(II) с δ, близким к нулю, обусловлена окислением кислородом воздуха $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ и $Sn(CH_3COO)_2$ в процессе их получения.

На основании близости δ_{IV} для исследованных катализаторов к δ для SnO_2 может быть сделано заключение, что в процессах окисления $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ и $Sn(CH_3COO)_2$ получаются соединения, в которых атом олова октаэдрически окружен шестью атомами кислорода.

Полимеризацию проводили с катализатором $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ как в аргоне, так и на воздухе. Соответствующие спектры полимеров показаны на рисунке. Видно, что значения δ и Δ для двухвалентного олова в полимерах, полученных в аргоне и на воздухе, в пределах ошибки эксперимента совпадают. Кроме дублета, характерного для Sn(II), в спектрах полимеров наблюдается также уширенная ($\Gamma = 1{,}50-1{,}55$ *мм/сек*) линия, характерная для Sn(IV) ($\delta_{IV} = 0{,}13$ и 0,9 *мм/сек*), более интенсивная, чем в случае исходного катализатора.

Отношение площадей $S_{Sn(IV)}/S_{Sn(II)}$ в ГР-спектрах полимеров, отвечающее относительной концентрации окисленной и неокисленной форм катализатора, в случае полимеризации на воздухе равно 1,46, а в случае полимеризации в аргоне — 0,90.

Таким образом, при полимеризации ФА на воздухе происходит образование большей доли Sn(IV), чем при полимеризации ФА в аргоне, очевидно, за счет взаимодействия Sn(II) с кислородом воздуха. Окисление Sn(II) в Sn(IV) при полимеризации в аргоне происходит, по-видимому, под влиянием примесей, вносимых с газообразным мономером, в частности муравьиной кислоты.



ГР-спектры капроната Sn(II) (*1*), поли-ФА, полученного на воздухе (*2*) и в аргоне (*3*), и ГР-спектр тетракапроната Sn (*4*)

Полимеризацию проводили при концентрациях катализатора $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* или $1-5 \cdot 10^{-4}$ *моль/50 мл* растворителя. Концентрация примесей в газообразном ФА, полученном и очищенном перед полимеризацией по методике, описанной в работе [4], была подсчитана на основе определения кислотности газа и составляла $1-5 \cdot 10^{-4}$ молей примеси на моль ФА.

Такое соотношение концентрации катализатора и примесей дает нам основание полагать, что при полимеризации формальдегидов в аргоне переход Sn(II) в Sn(IV) мог происходить в результате взаимодействия с вышеупомянутыми примесями.

Сравнение положения широкой синглетной линии в ГР-спектрах исходных дикапроната и диацетата Sn(II) и в спектрах полученных поли-

Таблица 1

Параметры ГР-спектров исследованных катализаторов Sn(II), их комплексов и полимеров, полученных на основе $Sn(C_5H_{11}COO)_2$

Образец, №	Соединение	Параметры спектров Sn(II)				Параметры спектров Sn(IV)			
		ε_1^I, %	ε_2^I, %	Δ_1, *мм/сек*	δ, *мм/сек*	ε_1^{II}, %	Γ^{II}	δ^{II}, *мм/сек*	$S_{Sn(V)}/S_{Sn(I)}$
1	$Sn(C_5H_{11}COO)_2$	16,6	16,6	1,85	3,55	2,8	1,50	0,04	0,12
2	$Sn(CH_3COO)_2$	21,0	21,0	1,95	3,45	9,0	1,60	0,09	0,47
3	Поли-ФА, полученный на воздухе	5,4	5,4	2,05	3,20	12,4	1,55	0,09	1,46
4	То же, в аргоне	6,2	6,2	2,15	3,15	8,1	1,50	0,13	0,90
5	$Sn(C_5H_{11}COO)_2$ с окисленной фазой	19,0	19,0	1,90	3,50	10,0	1,55	0,05	0,28
6	$Sn(C_5H_{11}COO)_4$	—	—	—	—	21,7	1,50	0,06	—
7	$K_2Sn(C_5H_{11}COO)_4$	13,7	13,7	1,90	3,25	19,6	1,65	0,10	0,70
8	$Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot 2C_5H_{11}COOH$	11,2	11,2	2,15	3,40	21,6	1,85	0,06	1,14

Таблица 2

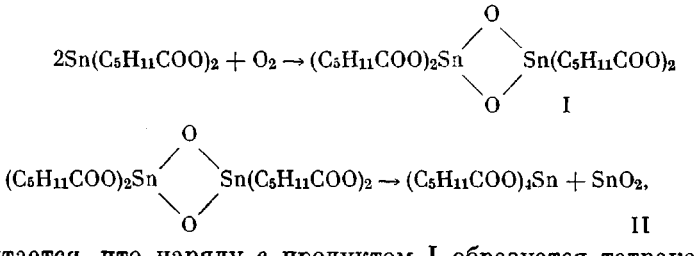
Сравнительные данные по полимеризации ФА на чистом $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ и $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ с долей Sn(IV) в виде окисленного $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ при концентрации катализатора 2,7—3·10⁻⁴ *моль/л*

Образец, №	На «чистом» $Sn(C_5H_{11}COO)_2$			На частично окисленном $Sn(C_5H_{11}COO)_2$		
	длительность опыта, мин.	выход, *г*	$[\eta]_{lg}^*$	длительность опыта, мин.	выход, *г*	$[\eta]_{lg}^*$
1	5	4,5	3,2	5	3,0	3,05
2	10	6,15	3,9	10	5,5	3,15

* Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметилформамиде при 150°.

меров с положением этой линии в спектре окисленного катализатора, полученного путем выдерживания $(C_5H_{11}COO)_2Sn$ на воздухе в течение нескольких суток, показывает, что во всех случаях положение этой линии одинаково и близко к положению неразрешенного дублета SnO_2, что свидетельствует об октаэдрическом окружении Sn(IV) атомами кислорода в изученных системах.

Для реакций окисления дикапроната олова предлагается следующая серия реакций [6]:



т. е. считается, что наряду с продуктом I образуется тетракапронат олова(II). Снятый с целью идентификации продуктов окисления ГР-спектр $Sn(C_5H_{11}COO)_4$ содержит аналогичную (уширенную $\Gamma = 1{,}50$ *мм/сек*) ли-

нию с изомерным сдвигом $\delta_{SnO_2} = 0{,}06$ *мм/сек*, т. е. это соединение действительно может получаться в процессе окисления дикапроната Sn(II).

Для выяснения роли неокисленной и окисленной форм катализатора в процессе полимеризации ФА проведено сравнительное исследование полимеризации на «чистом» (образец 1, табл. 1) и частично окисленном (образец 5) $Sn(C_5H_{11}COO)_2$.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что окисление Sn(II) до Sn(IV) уменьшает выход и вязкость полимера и что каталитическая способность солей Sn(II) в реакции полимеризации определяется концентрацией неокисленной соли, а окисление только уменьшает количество катализатора, не влияя на каталитическую активность неокисленной формы.

Из данных табл. 1 следует, что в процессе полимеризации параметры ГР-спектров каталитически активной неокисленной формы $Sn(C_5H_{11}COO)_2$ меняются: в полимерах изомерный сдвиг уменьшается от 3,54 до 3,16—3,19 *мм/сек*, а Δ увеличивается от 1,84 до 2,07—2,19 *мм/сек*. Такое изменение параметров может быть связано с образованием в ходе полимеризации комплекса с формальдегидом $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot nCH_2O$, являющегося активным центром полимеризации. ГР-параметры исследованных в данной работе двух комплексов капроната: кислотно-солевого комплекса $K_2Sn(C_5H_{11}COO)_4$ и кислотного комплекса $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot 2C_5H_{11}COOH$ — подтверждают общую для неорганических солей Sn(II) тенденцию к уменьшению изомерного сдвига и увеличению квадрупольного расщепления при комплексообразовании [8—10]. Следует отметить, что δ_{II} и Δ как для $Sn(C_5H_{11}COO)_2$, так и для образующегося в процессе полимеризации комплекса $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot nCH_2O$ с учетом экспериментальных ошибок подчиняются корреляционному соотношению. $\delta_{\alpha-Sn} = 2{,}36—0{,}58\ \Delta$ (здесь δ приведены относительно α — Sn, изомерный сдвиг α — Sn относительно SnO_2 равен 2,10 *мм/сек*), полученному в работе [9] для неорганических соединений Sn(II) и их комплексов, характеризуемых координационным числом Sn(II), равным трем. Отсюда может быть сделано заключение, что в диацетате, дикапронате олова и в комплексе дикапроната с ФА координационное число атома олова также равно трем. Следует заметить, что формальная запись состава комплексов $K_2Sn(C_5H_{11}COO)_4$ и $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot 2C_5H_{11}COOH$ может указывать на координационное число Sn(II) в этих комплексах, равное четырем, не характерное для органических соединений и комплексов двухвалентного олова. Однако значения δ и Δ для $K_2Sn(C_5H_{11}COO)_4$ и $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot 2C_5H_{11}COOH$ лишь незначительно отклоняются от корреляционной зависимости для соединений Sn(II) с координационным числом Sn, равным трем. На основании этого можно предположить, что $K_2Sn(C_5H_{11}COO)_4$, как и $Sn(C_5H_{11}COO)_2 \cdot 2(C_5H_{11}COOH)$, содержат трехкоординационные атомы Sn(II), а отклонения их мессбауэровских параметров от названного корреляционного соотношения связаны с сильным влиянием лигандов, находящихся далее первой координационной сферы данных комплексов.

Авторы глубоко признательны В. И. Гольданскому за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

Выводы

Показано, что при полимеризации формальдегида как на воздухе, так и в аргоне, происходит частичное окисление катализатора, обусловленное либо кислородом воздуха, либо примесями, вносимыми газообразным формальдегидом, приводящее к образованию каталитически неактивного шестокоординационного $(C_5H_{11}COO)_2Sn\langle{}^{O}_{O}\rangle Sn(C_5H_{11}COO)_2$ и $Sn(C_5H_{11}COO)_4$, при этом оставшееся неокисленным соединение сохраняет свою каталитическую активность.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Шпиченецкая, Н. В. Орлова, Пласт. массы, 1966, № 8, 6.
2. Н. С. Ениколопян, Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., 5, 1780, 1963.
3. Пат. ФРГ 1166474, 1166475, 1964; 1174985; 1174586, 1965.
4. Л. М. Романов, Л. Н. Пущаева, А. Г. Грузнов, Высокомолек. соед., А10, 2495, 1968.
5. I. D. Donaldson, W. Moser, W. B. Simpson, J. Chem. Soc., 1964, 5942.
6. Пат. США 3336351, 1967.
7. I. D. Donaldson, Progr. Inorgan. Chem., 8, 287, 1970.
8. I. D. Donaldson, R. I. Senior, J. Chem. Soc., A, 1966, 1798.
9. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Т. Н. Сумарокова, Д. Э. Сурпина, Докл. АН СССР, 183, 364, 1968.
10. I. D. Donaldson, I. D. Micholson, B. I. Senior, J. Chem. Soc., A, 1968, 2928.

УДК 541.64:547.(422+541.722)

ЭПОКСИПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак

Цель данной работы — получение производных ферроцена, содержащих эпоксидные группы с дальнейшим превращением их в полимерные продукты с повышенными адгезионными свойствами.

Литературные данные свидетельствуют о трудности синтеза эпоксипроизводных ферроцена [1—5]. Нами была предпринята попытка получить эпоксипроизводные ферроцена, исходя из 1,1′-α-(оксиэтил)ферроцена (ДФК). С этой целью 1-α-оксиэтилферроцен и 1,1′-α-(оксиэтил)ферроцен превращали в соответствующие алкоголяты натрия, которые затем подвергали взаимодействию с эпихлоргидрином (ЭХГ) с образованием ферроценилглицидилового эфира.

Алкоголяты получали на первой стадии синтеза при обработке ферроценилкарбинолов в растворе абсолютного бензола или эфира при прибавлении рассчитанного количества порошка металлического натрия. Реакцию проводили 1—1,5 часа без нагревания и 4 часа при температуре кипения растворителя в атмосфере аргона.

На второй стадии в раствор алкоголята прибавляли по каплям эквимольное количество ЭХГ при комнатной температуре, а затем после 1 часа прогревания добавляли еще половину взятого в реакцию ЭХГ. Раствор выдерживали при температуре кипения растворителя в течение 1,5 час. и отфильтровывали выпавший NaCl. После отгонки растворителя на роторном испарителе эпоксисоединение (вязкая оранжевая масса) прогревали на масляной бане при 100° / 1—2 *мм* для полного удаления растворителя и не вошедшего в реакцию ЭХГ. Перегнать полученное эпоксисоединение при 150° / 10^{-3} *мм* не удалось. Условия синтеза эпоксипроизводного, получаемого в этих условиях, приведены в табл. 1.

Для эпоксипроизводного, полученного из ДФК, найдено, %: C 61,40; H 6,69; Fe 17,09. $C_{17}H_{22}O_3Fe$. Вычислено, %: C 62,00; H 6,69; Fe 16,09.

Из 1-α-оксиэтилферроцена в тех же условиях был получен ферроценил-α-метилметиленглицидиловый эфир, в ИК-спектре которого исчезает широкая полоса в области 3400 $см^{-1}$ (OH-группа) и появляются полосы поглощения в областях 840 и 1245 $см^{-1}$, отвечающие эпоксигруппе, и интенсивная широкая полоса 1110 $см^{-1}$, соответствующая группе $-CH_2-O-CH_2-$ [6]. В ИК-спектре эпоксипроизводного, полученного из ДФК, сохраняется широкая полоса в области 3400 $см^{-1}$ (OH-группа при второй α-оксиэтильной группе), появляются полосы поглощения 840 и