

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАДИЕНА

*B. B. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева,  
Р. Н. Афонина*

Исследование полимеризации непредельных производных ферроцена посвящен ряд работ [1–8]. Исследованы процессы полимеризации и сополимеризации с другими винильными мономерами таких непредельных

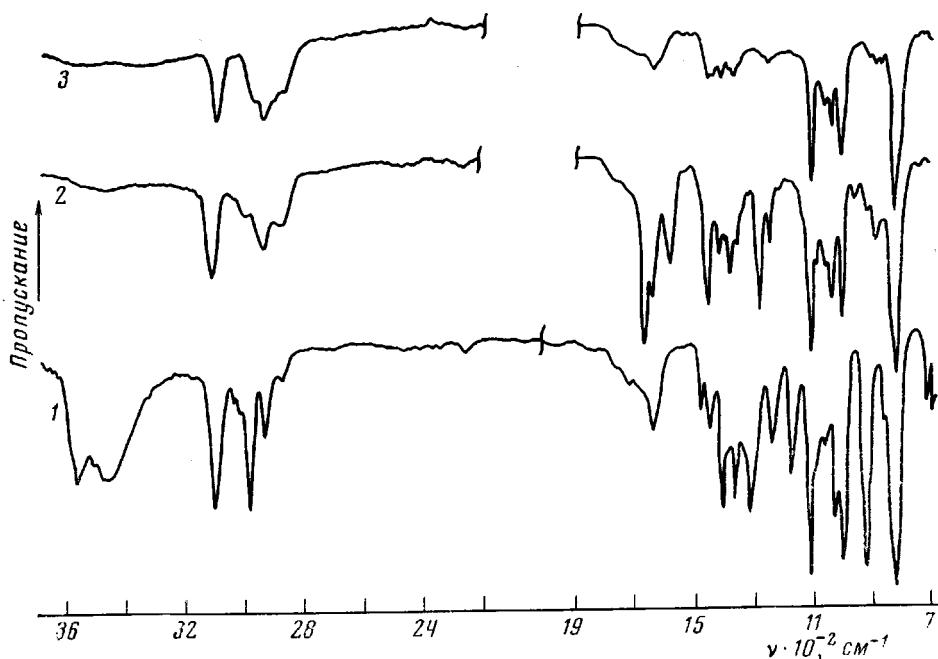


Рис. 1. ИК-спектры:  
1 — метилвинилферроценилкарбинол; 2 — ФБ, 3 — олигомер на основе ФБ

производных ферроцена, как винилферроцен, 1,1'-дивинилферроцен, 1,1'-дизопропенилферроцен, ферроценилацетилен и др.

В последнее время этот круг соединений пополнился ферроценильными производными бутадиена. В работах [9–10] показано, что 1-ферроценилбутадиен не полимеризуется в присутствии радикальных инициаторов или образует олигомеры с  $M=1650$  [11].

#### Полимеризация 2-ферроценилбутадиена

Условия полимеризации				Выход, %		Примечания
ФБ, г	Катализатор	T, °C	Время, часы	олигомера	димера	
9,0	ДАК	80	20	—	80	Полимеризация в блоке
9,6	BF₃·OEt₂	20	2	Следы	72	—
8,5	BF₃·OEt₂	60	3	43	34	Мол. вес олигомера 2000, т. размягч. 125°
9,5	TiCl₄-Al(изо-Bu)₃	20	3	Следы	93	—
10,0	TiCl₄-Al(изо-Bu)₃	60	3	49	50	Мол. вес олигомера 1400
10,0	Нафталин	20	3	—	90	Полимеризация в растворе ТГФ
7,0	BF₃·OEt₂	60	6	—	67	Полимеризация димера; возврат в неизмененном состоянии

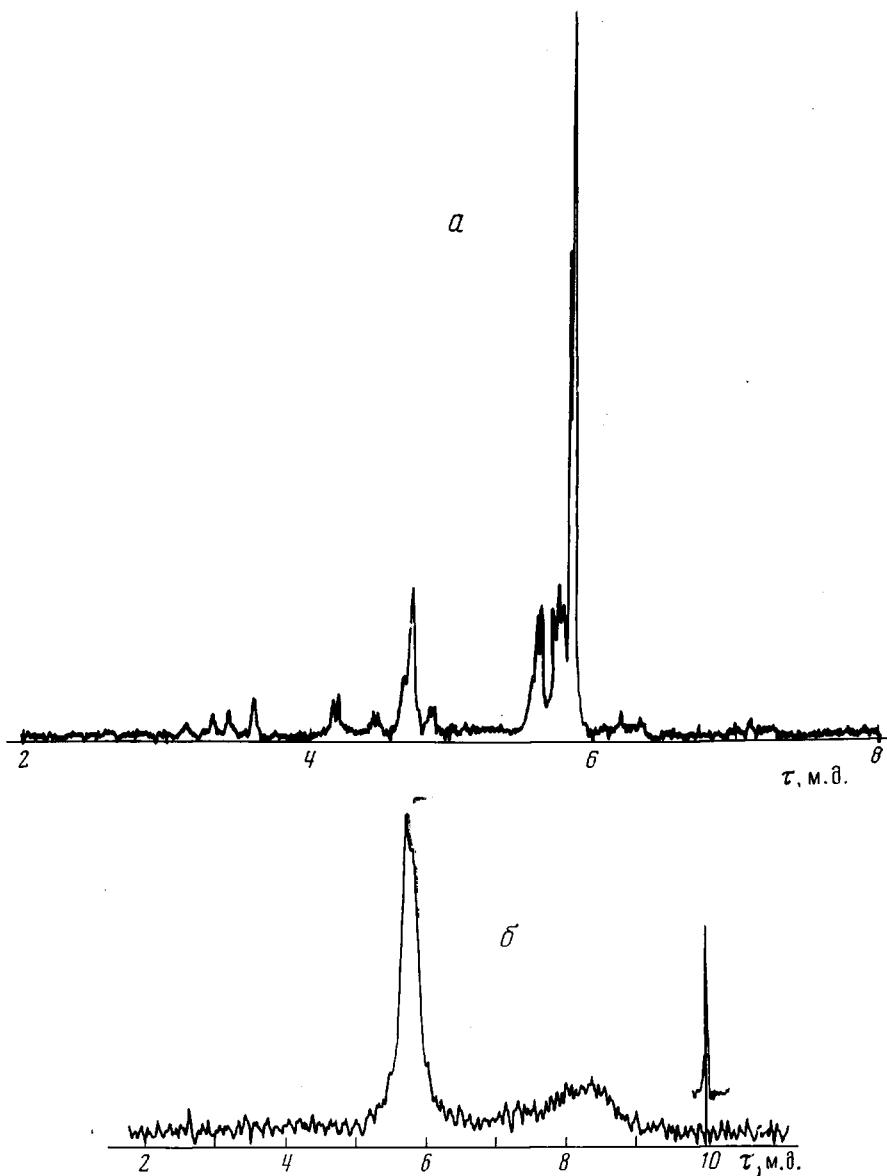


Рис. 2. Спектры ПМР ФБ (a) и его олигомера (б)

Полимеризация 2-ферроценилбутадиена (ФБ) до настоящего времени не исследована. ФБ был получен нами из ацетилферроцена по модифицированной методике [12]. Дегидратацию образующегося на первой стадии метилвинилферроценилкарбинала проводили насыщенным водным раствором бисульфита натрия при встряхивании его с бензольным раствором карбинала.

Столь мягкие условия дегидратации, несомненно, связаны с легкостью образования ионов  $\alpha$ -ферроценилкарбония [13], которые стабилизируются выбросом протона из метильной группы.

ФБ получен с выходом 90–95% в виде темно-красной вязкой жидкости; найдено, %: до хроматографирования — С 70,00; Н 6,16; Fe 20,91; после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — С 70,41; Н 6,11; Fe 22,76.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}$ . Вычислено, %: С 70,62; Н 5,93; Fe 23,46.

В ИК-спектре продукта дегидратации (рис. 1) исчезает полоса в области  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (ОН-группа) и  $1170 \text{ cm}^{-1}$  (связь С—О) с сохранением

максимума, отвечающего двойной связи ( $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) с расщеплением последнего.

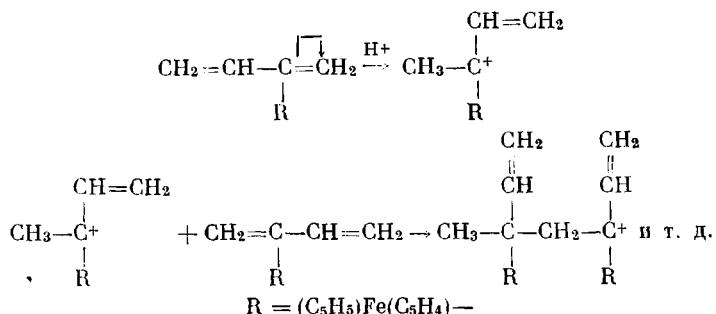
В спектре ПМР (рис. 2, а) ФБ имеются химические сдвиги, характерные для протонов винильных групп ( $\tau=3-5 \text{ м.д.}$ ) и протонов циклопентадиенильных колец ферроцена ( $\tau=5,5-6,0 \text{ м.д.}$ ).

Впервые была исследована склонность к полимеризации ФБ в различных условиях (таблица).

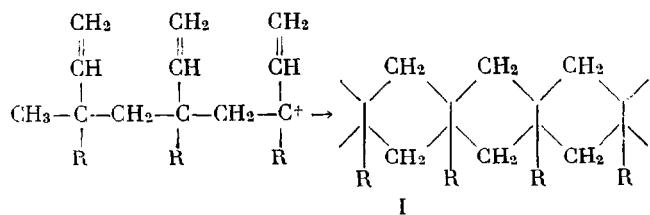
Полимеризацию в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и катализатора Циглера — Натта проводили в бензольном растворе; количество катализатора 2–5% от веса мономера. По окончании полимеризации катализатор разлагали спиртом, полимер выделяли переосаждением в метанол в виде желтого порошка. Молекулярный вес переосажденного олигомера до 2000. После отгонки растворителей из бензольно-спиртового фильтрата получали вязкое масло, в ИК-спектре которого сохранялись двойные связи, а его молекулярный вес соответствовал димеру.

Как видно из таблицы, ФБ не полимеризуется в присутствии радикальных и анионных инициаторов.

Полимеризация ФБ по катионному механизму протекает особенно легко при нагревании до  $60^\circ$ , необходимом в связи с малой активностью иона  $\alpha$ -ферроценилкарбония, стабилизированного винильной группой. Полимеризация в этом случае протекает, по-видимому, по следующей схеме:



Однако в ИК-спектре (рис. 2, б) и спектре ПМР олигомера (рис. 2, б) не обнаруживается двойных связей, что может быть объяснено внутримолекулярной циклизацией двойных связей по мере роста цепи по катионному механизму с образованием полимера следующей структуры:



Для полученного олигомера найдено, %: С 69,57; Н 5,98; Fe 23,44.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}$ . Вычислено, %: С 70,62; Н 5,93; Fe 23,46.

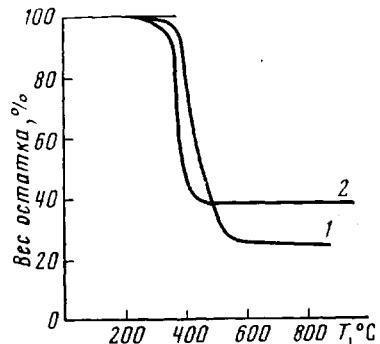


Рис. 3. Кривые потери веса олигомером при нагревании со скоростью 4,5 (1) и 5 град/мин (2) на воздухе (1) и в инертной атмосфере (2)

По данным ТГА этот олигомер не теряет в весе в инертной атмосфере до 270°, а на воздухе до 330° (рис. 3).

Известно, что подобные лестничные полимеры с шестичленными кольцами образуются при катионной полимеризации некоторых сопряженных диенов, например изопрена [14; 15].

Одновременно с образованием олигомера I происходит, по-видимому, конкурирующая реакция циклодимеризации ФБ, приведенная для изопропенилферроцена в работе [16]. Эта димеризация происходит в результате электрофильной атаки иона карбония димерного катиона на ферроценовое ядро. Присутствие в димере двойных связей подтверждается данными ИК-спектра, в котором имеется полоса поглощения 1640 см<sup>-1</sup>.

Строение димера исключает возможность образования иона  $\alpha$ -ферренилкарбония, что затрудняет его полимеризацию по катионному механизму (таблица, последняя строка).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 1 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Л. В. Джаси, С. Л. Сосин, Б. А. Антипова, Высокомолек. соед., *B16*, 427, 1974.
2. В. В. Коршак, Л. В. Джаси, Б. А. Антипова, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., *A15*, 521, 1973.
3. С. Л. Сосин, Л. В. Джаси, Б. А. Антипова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., *B12*, 699, 1970.
4. С. Л. Сосин, Л. В. Джаси, Б. А. Антипова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., *B16*, 347, 1974.
5. M. G. Baldwin, K. E. Jonson, J. Polymer Sci., *5*, A-1, 2091, 1967.
6. J. C. Lai, Th. Rounsfell, C. U. Pittman, J. Polymer Sci., *9*, A-1, 651, 1971.
7. Y. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst, C. U. Pittman, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 1213, 1973.
8. C. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, Makromolek. Chem., *124*, 232, 1969.
9. D. C. Van Landuyt, S. F. Reed, J. Polymer Sci., *9*, A-1, 523, 1971.
10. D. C. Van Landuyt, J. Polymer Sci., *B10*, 125, 1972.
11. D. H. Lewis, R. C. Kneisel, B. W. Ponder, Macromolecules, *6*, 660, 1973.
12. R. W. Navak, T. S. Stevens, M. Howard, J. Organ. Chem., *36*, 1699, 1971.
13. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, «Наука», 1969, стр. 403, 410, 465.
14. M. Stolka, J. Vadehnal, J. Kössler, J. Polymer Sci., *A2*, 3987, 1964.
15. N. G. Gaylord, J. Kössler, M. Stolka, J. Vadehnal, J. Polymer Sci., *A2*, 3969, 1964.
16. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, J. R. Sutton, Canad. J. Chem., *48*, 3542, 1970.

УДК 541.64:539.107:543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

**В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, И. Н. Кацалкина,  
П. А. Кирпичников**

Из литературных данных известно о влиянии молекулярного веса некоторых жесткоцепных полимеров на характер спектров [1] и температуру резкого сужения линии ЯМР [2–4]. Нами изучена в широком температурном интервале молекулярная подвижность полисульфидных олигомеров в зависимости от молекулярного веса и строения макромолекул.

Полисульфидные олигомеры были синтезированы по методике [5]. Для них определяли содержание SH-группы иодометрически, содержание общей серы по Шенигеру, молекулярную массу эбуллиоскопически и по концевым группам. Характеристики синтезированных олигомеров приведены в таблице.