

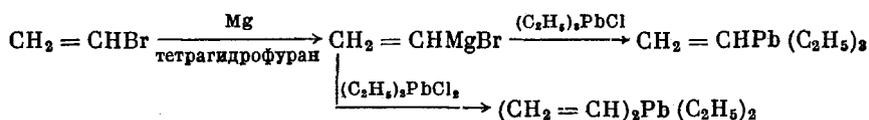
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова

В литературе описаны некоторые органические непредельные соединения свинца — триэтилаллилсвинец [1], триэтилбутенилсвинец [2], трифенилаллилсвинец [3,4], дифенилдиаллилсвинец [4] и другие [1]. Джильман и Эйш [4] исследовали термическую стойкость трифенилаллилсвинца и дифенилдиаллилсвинца и установили, что эти соединения менее устойчивы, чем соответствующие аллильные производные олова; им не удалось выделить дифенилдиаллилсвинец в чистом виде, так как он при обработке разлагался. О способности к полимеризации свинцовоорганических непредельных соединений в литературе сведений не имеется.

Нами синтезированы не описанные в литературе винильные соединения свинца — триэтилвинилсвинец и диэтилдивинилсвинец и исследованы их способность к полимеризации и термическая стойкость.

Синтезы триэтилвинилсвинца и диэтилдивинилсвинца осуществлены по следующей схеме:



Триэтилвинилсвинец, бесцветная жидкость с т. кип. 57—57,5°/8 мм, устойчив при нагревании до 120°; при дальнейшем повышении температуры наблюдается частичное разложение его и уже при 165° он полностью разлагается с отщеплением свинца. Диэтилдивинилсвинец, полученный в виде бесцветной жидкости, с т. кип. 74—74,5°/13 мм также оказался малостойким — он легко разлагается кислотами и при нагревании с перекисными соединениями.

Так как ранее было показано [5], что винильные соединения кремния, германия и олова способны полимеризоваться под действием высокого давления, нами была сделана попытка получить полимер и из триэтилвинилсвинца. Опыты по полимеризации триэтилвинилсвинца проводили в присутствии различных возбудителей полимеризации: перекисных инициаторов, динитрила азоизомасляной кислоты, трибутилбора, трибутилалюминия и тетраэтилсвинца. В качестве перекисных инициаторов применялись диэтилпероксиддикарбонат, перекись и гидроперекись трет. бутила и перекись бензоила.

Исследования проводили в основном под давлением, так как нами было установлено, что давление повышает температуру разложения триэтилвинилсвинца, как это видно из табл. 1 (опыты 1, 4, 5 и 9). Температура опытов зависела от применяемого инициатора. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как показывают данные этой таблицы, триэтилвинилсвинец весьма неустойчив в условиях опытов. В присутствии перекиси трет. бутила при 130° как под давлением, так и без его применения наблюдается полное

Таблица 1

Полимеризация триэтилвинилсвинца

№ опыта	Триэтилвинилсвинец, г	Инициатор ¹ , мол. %	Условия опыта			Результаты опыта
			давление, атм	температура, °С	продолжительность, мин.	
1	0,5	—	1	130	5	Образование желтого осадка
2	0,5	—	1	150	5	Частичное разложение с выделением свинца
3	0,5	—	1	165	5	Полное разложение с выделением свинца
4	1,3	ПТВ, (1)	1	130	360	То же
5	2,1	—	6000	130	360	Неизменившийся мономер
6	2,14	ПТВ, (1)	6000	130	360	Полное разложение с выделением свинца
7	1,77	ПВ, (1)	6000	130	360	Частичное разложение с выделением свинца
8	1,91	ПТВ, (1)	6000	120	360	Образование полимера с молекулярным весом $1100, n_D^{20} 1,5753$
9	2,3	ПТВ, (1)	1	120	360	Разложение с выделением свинца
10	2,4	ПТВ, (1)	6000	110	360	Неизменившийся мономер
11	1,79	ТЭС, (1,2)	6000	120	360	То же
12	1,99	ГП, (1)	6000	80	360	» »
13	2,27	ПВ, (1)	6000	80	360	» »
14	1,99	АДН, (0,3)	6000	80	360	Незначительное разложение с выделением свинца
15	1,45	ТББ, (2)	6000	60	360	Неизменившийся мономер
16	2,4	ЭПК, (1)	6000	50	360	То же
17	5,0	ТБА, (1) ТХ, (2)	1	50	180	Разложение с выделением свинца
18	1,9	ТББ, (1)	1	60	360	Неизменившийся мономер

¹ ПТВ — перекись трет. бутила; ГП — гидроперекись трет. бутила; ПВ — перекись бензоила; АДН — динитрил азоизомасляной кислоты; ТББ — трибутилбор; ЭПК — диэтилпероксидикарбонат; ТЭС — тетраэтилсвинец; ТБА — трибутилалюминий; ТХ — четыреххлористый титан.

разложение триэтилвинилсвинца с выделением металлического свинца. При 120° под давлением 6000 атм с тем же инициатором заметно лишь незначительное разложение; после отгонки не вступившего в реакцию мономера остается желтоватое масло (27,8%) с молекулярным весом 1100, что соответствует коэффициенту полимеризации 3. Этот продукт изменяется на воздухе, принимая коричнево-красную окраску и выделяя осадок. При понижении температуры опыта до 110° в тех же условиях мономер не изменяется. Применение гидроперекиси трет. бутила при 80°, диэтилпероксидикарбоната при 50°, трибутилбора при 60°, тетраэтилсвинца при 120° также не привело к получению полимера. В присутствии динитрила азоизомасляной кислоты наблюдалось частичное разложение триэтилвинилсвинца с выделением металлического свинца. Под действием катализатора Циглера лишь небольшая часть мономера подвергалась распаду, основная же масса его оставалась неизменной.

Представляло интерес исследовать и способность триэтилвинилсвинца к сополимеризации с полимеризующимися мономерами. Было проведено несколько опытов по сополимеризации триэтилвинилсвинца со стиролом, α -метилстиролом и метилметакрилатом. В опытах с метилметакрилатом под давлением 6000 атм, в присутствии гидроперекиси трет. бути-

Таблица 2

Сополимеризация триэтилвинилсвинца со стиролом, метилметакрилатом и α -метилстиролом
(давление 6000 атм, температура 80°, продолжительность 6 час.)

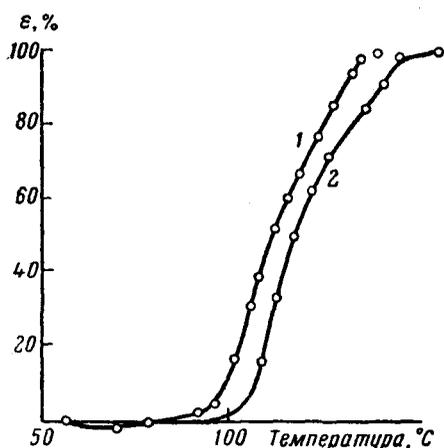
Компоненты, моли ¹		Инициатор, мол. %	Внешний вид продукта сополи- меризации	Выход пере- осажденного продукта, %	$\eta_{уд}/с^2$	Элементарный состав						n/m^2	Примечание
M_1	M_2					найдено, %			вычислено, %				
						С	Н	Pb	С	Н	Pb		
ТЭВС (1)	ММА (2,6)	ГП (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Продукт реакции — обуглившаяся масса
ТЭВС (1)	ММА (15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Получен полимер с включениями металлического свинца
ТЭС (1)	ММА (15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Получен полимер ММА, разложения ТЭС не наблюдалось
ТЭВС (1)	Стирол (5)	ГП (1)	Желтоватый порошок	71	0,40	85,38 85,31	7,36 7,27	5,97 5,85	86,48	7,49	6,02	30	—
—	Стирол (1)	ГП (1)	Бесцветный порошок	65,6	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—
ТЭВС (1)	α -Метилстирол (3)	ГП (1)	Желтоватый порошок	25	0,24	86,31 86,12	8,27 8,27	4,57 4,64	87,00	8,26	4,70	35	Непересаженный продукт содер- жит Pb 21,9%, что соответствует $n/m=5$
—	α -Метилстирол (1)	ГП (1)	Бесцветный порошок	45	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ ТЭВС — триэтилвинилсвинец; ТЭС — тетраэтилсвинец; ММА — метилметакрилат; ГП — гидроперекись трет. бутила.

² $c=0,4\%$ в толуоле.

³ n/m — соотношение числа звеньев мономера M_2 и триэтилвинилсвинца в продукте сополимеризации.

ла, при 80° происходило разложение триэтилвинилсвинца с выделением свинца. В результате опытов по сополимеризации со стиролом и α -метилстиролом были выделены полимеры, содержащие после пересаживания



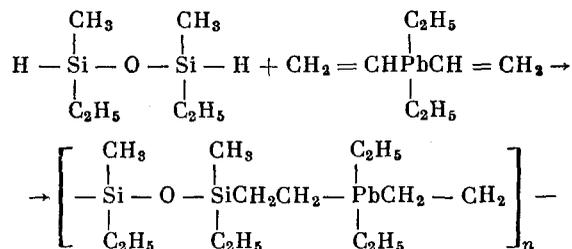
4,5—6% свинца. Эти полимеры имели более низкую вязкость, чем гомополимеры стирола и α -метилстирола, полученные в тех же условиях. Температура плавления продуктов сополимеризации тоже ниже температуры плавления соответствующих гомополимеров (рис. 1). Результаты опытов по сополимеризации приведены в табл. 2.

Диэтилдвинилсвинец оказался еще более неустойчивым соедине-

Рис. 1. Зависимость деформации образцов полимеров от температуры:

1 — сополимер триэтилвинилсвинца со стиролом, 2 — полистирол

нием, чем триэтилвинилсвинец; он разлагался полностью при попытке полимеризовать его в присутствии перекиси трет. бутила под давлением 6000 атм при 120°. При взаимодействии диэтилдвинилсвинца с дисилоксаном в присутствии платинохлористоводородной кислоты и платины на угле вместо ожидаемой реакции:



происходило разложение диэтилдвинилсвинца (табл. 3).

Таблица 3

Полимеризация диэтилдвинилсвинца³

Мономер, г	Инициатор ¹	Условия опытов		
		давление	температура, °C	продолжительность нагревания, часы
Диэтилдвинилсвинец (0,6682)	ПТВ, 1 мол. %	6000	120	6,0
Диэтилдвинилсвинец (1,9671) Диметилдиэтилдисилоксан (1,0091)	ПХВК, 0,018 м.л	1	50	0,5
Диэтилдвинилсвинец (0,9913) Диметилдиэтилдисилоксан (0,5253)	Платина ² на угле, 0,069 г	1	90	1,0

¹ ПХВК — платинохлористоводородная кислота, 0,1 M раствор в изопропиловом спирте; ПТВ — перекись трет. бутила.

² Концентрация платины на угле составляет 5%.

³ В результате опытов происходит разложение с выделением свинца.

Подобное явление наблюдали Джильман и Эйш [4] при попытке присоединения трифенилсилана к трифенилаллиллову и трифенилаллилсвинцу в присутствии перекиси бензоила.

Экспериментальная часть

Триэтилвинилсвинец. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещали 2,4 г (0,1 г-атома) магния в виде мелкой стружки и заливали 25 мл сухого тетрагидрофурана. Затем из капельной воронки, охлаждаемой сухим льдом, приливали 2—3 капли раствора 14,5 г (0,13 моля) винилбромида в 15 мл тетрагидрофурана. Смесь слегка подогревали и добавляли 2—3 капли йодистого метила. Через 5—10 мин. начиналась обычно бурная реакция, сопровождавшаяся резким повышением температуры и потемнением реакционной смеси. Дальнейшее прибавление винилбромида производили с такой скоростью, чтобы температура в колбе поддерживалась в пределах 60—65° без дополнительного подогрева. По окончании приливания винилбромида реакционную смесь нагревали до кипения 30—60 мин. до полного растворения магния. В охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь приливали постепенно раствор 16,8 г (0,05 моля) триэтилхлорсвинца [6] в 25 мл тетрагидрофурана. После прибавления всего количества триэтилхлорсвинца реакционную смесь нагревали при 70—75° 4—5 часов. Затем реакционную смесь разлагали при охлаждении раствором хлористого аммония; органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Органический слой, объединенный с эфирным экстрактом, сушили над сульфатом натрия и разгоняли в вакууме. Собирали фракцию с т. кип. 57—57,5°/5 мм; бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,525; d_4^{20} 1,6796, выход 70% от теоретического.

$MR_{D_{\text{найд}}}$ 58, 65; $MR_{D_{\text{выч}}}$ 58,80¹.

Найдено %:	C 29,90;	29,75;	H 5,80;	5,82;	Pb 64,29;	64,40
$C_8H_{18}Pb$. Вычислено %:	C 29,88;		H 5,62;		Pb 64,50	

Инфракрасный спектр триэтилвинилсвинца, снятый с призмой из LiF при толщине слоя 16 м, представлен на рис. 2, а, для сравнения приведен спектр тетраэтилсвинца (рис. 2, б)².

Диэтилдвинилсвинец был синтезирован аналогично триэтилвинилсвинцу. К магнийорганическому соединению, полученному из 2,4 г (0,1 моля) магния и избытка винилбромида в 25 мл тетрагидрофурана, было прибавлено 7,5 г (0,022 моля) диэтилдихлорсвинца [7,8]. Так как последний не растворялся в тетрагидрофуране, то его прибавляли по частям в виде кашицеобразной массы, причем наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до 35°; затем смесь кипятили 5 часов. Разложение и обработку продукта реакции производили, как и в предыдущем синтезе. Диэтилдвинилсвинец был выделен в виде бесцветной жидкости с т. кип. 74—74,5°/13 мм, n_D^{20} 1,5305; выход 54% от теоретического.

Найдено %:	C 30,20;	29,98;	H 5,06;	5,00	Pb 64,07;	64,31
$C_8H_{16}Pb$. Вычислено %:	C 30,08;		H 5,01;		Pb 64,91	

П о л и м е р и з а ц и я. Опыты под давлением проводили в свинцовых ампулах емкостью 1,5—2 мл, помещаемых в стальной реактор, где давление создавали при помощи гидрокомпрессора. Реактор был снабжен электропечью и термopарой. Давление измеряли пружинным маномет-

¹ Атомная рефракция Pb = 17,92 вычислена как среднее значение для ряда свинецорганических соединений.

² Инфракрасные спектры сняты Н. А. Чумаевским.

ром. В свинцовую ампулу отвешивали определенное количество инициатора, затем в токе азота в нее перегоняли мономер; ампулу герметически закрывали и погружали в реактор, заполненный маслом. Продолжительность опыта отсчитывали от момента достижения заданной температуры

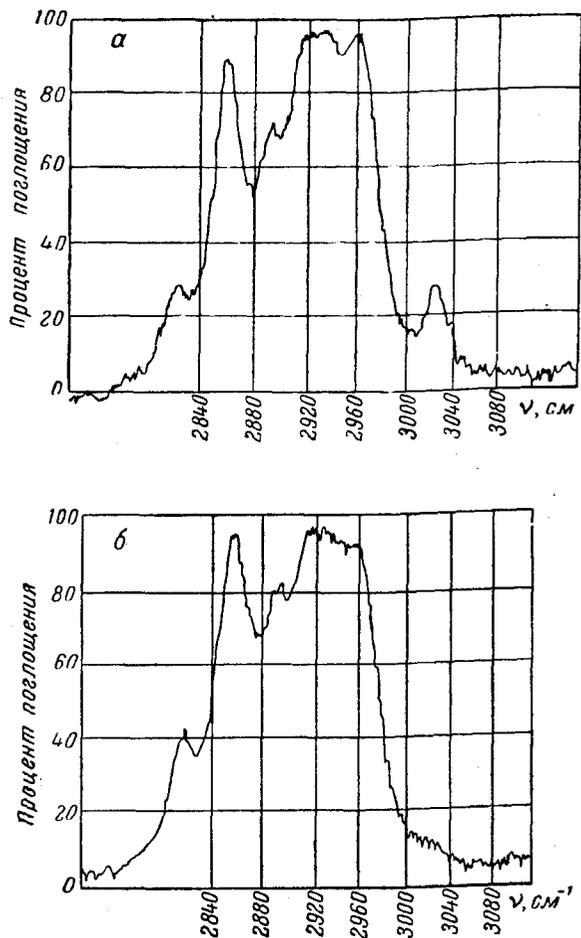


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения: а — триэтилвинилсвинца, б — тетраэтилсвинца

до окончания нагревания. Опыты без применения давления проводили в стеклянных ампулах, которые запаивали в вакууме после загрузки мономера и удаления из них воздуха.

Продукты полимеризации по окончании опыта фильтровали и переносили в колбочки; не вступивший в реакцию мономер отгоняли и остаток доводили до постоянного веса. Продукты сополимеризации растворяли в бензоле и осаждали метиловым спиртом. Соотношение 'звеньев' в продуктах сополимеризации рассчитывали по формуле [9]

$$n/m = [(20720 / \% \text{ Pb}) - M_1] / M_2,$$

где M_1 — молекулярный вес триэтилвинилсвинца, M_2 — молекулярный вес мономера, не содержащего свинец, n — число звеньев мономера с молекулярным весом M_2 , m — число звеньев триэтилвинилсвинца.

Молекулярный вес продуктов полимеризации определяли криоскопическим методом, с применением бензола в качестве растворителя. Удельную вязкость ($\eta_{уд}$) 0,4%-ного раствора в толуоле измеряли в вискозимет-

ре Оствальда при 20°. Температуру плавления образцов определяли на приборе Цетлина [10] при диаметре пуансона 4 мм и нагрузке 100 г; результаты представлены на рис. 1.

Взаимодействие диэтилдивинилсвинца с диметилдиэтилдисилоксаном проводили в стеклянных запаянных ампулах. Катализатор вводили в ампулу в тонкостенной пробирочке, которую разбивали после запаивания ампулы.

Выводы

1. Синтезированы не описанные в литературе соединения свинца: триэтилвинилсвинец и диэтилдивинилсвинец.

2. Исследована их способность к полимеризации. Эти соединения весьма неустойчивы и разлагаются с выделением металлического свинца под действием перекисных инициаторов при 120—130°.

3. Получены продукты сополимеризации триэтилвинилсвинца со стиролом и α -метилстиролом, содержащие от 4,5 до 6% свинца.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Grüttner, E. Krause, Lieb. Ann., 415, 351, 1917.
2. H. Gilman, E. B. Towne, H. L. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4689, 1933.
3. P. Austin, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3514, 1931.
4. H. Gilman, J. Eisch, J. Org. Chem., 20, 763, 1955.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
6. R. Hear, V. C. Saunders, J. Chem. Soc., 1951, 2983.
7. H. Gilman, J. D. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1975, 1930.
8. А. Я. Якубович, И. Петров, J. Prakt. Chem., 144, 67, 1935.
9. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
10. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов и др. Заводская лаборат., 22, 352, 1956.

THE SYNTHESIS OF VINYL COMPOUNDS OF LEAD AND A STUDY OF THEIR POLYMERIZATION

V. V. Korshak, A. M. Polyakova, M. D. Suchkova

Summary

Triethylvinyl lead and diethyldivinyl lead have been synthesized and their polymerizing capacity has been investigated.

The compounds have been found to be very unstable and to decompose under the action of peroxides at 120—130° with the liberation of metallic lead.

Copolymerization products of triethylvinyl lead with styrene and α -methylstyrene have been obtained.