ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том 2 1960 № 11

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский

До настоящего времени синтезировано сравнительно немного непредельных металлоорганических соединений и почти совсем не изучен процесс их полимеризации. Вместе с тем, изучение способности к полимеризации и свойств получаемых металлоорганических полимеров представляет большой теоретический и практический интерес. Так, например, интересными свойствами обладают «оловянные» каучуки, получаемые полимеризацией метакрилата или акрилата трибутилолова [1]. Среди непредельных металлоорганических соединений наиболее подробно изучены аллильные и винильные производные олова и свинца, которые практически не полимеризуются [2,3,4] и даже являются ингибиторами процесса радикальной полимеризации винильных мономеров [3,5]. Сравнительно недавно были получены полимеры метакрилатов триалкил-, арилолова [6,7] и разработан метод получения трифенилстаннилстирола [8].

Нами синтезированы производные олова, свинца и ртути метакрилового ряда, а также получен ряд новых металлсодержащих стиролов [9]. При этом было показано, что акрилаты и метакрилаты арильных производных олова, свинца и ртути легко полимеризуются и сополимеризуются с винильными мономерами. Так же легко полимеризуются и сополимеризуются металлсодержащие стиролы с образованием прозрачных твердых масс или белых порошков в зависимости от условий полимеризации.

Для исследования способности к полимеризации непредельных металлоорганических мономеров была изучена кинетика полимеризации в 0,3-молярном растворе в толуоле в присутствии 0,25 вес. %. динитрила азоизомасляной кислоты, как инициатора. Изучение кинетики полимеризации проведено при 65, 80 и 105° дилатометрическим методом.

Металлсодержащие стиролы полимеризуются с большей скоростью, чем незамещенный стирол (рис. 1). Значения энергий активации процесса полимеризации металлсодержащих стиролов следующие: трифенилстаннилстирол — 13,4±0,5 *ккал/моль*, трифенилплюмбилстирола 15,0±±0,8 *ккал/моль*.

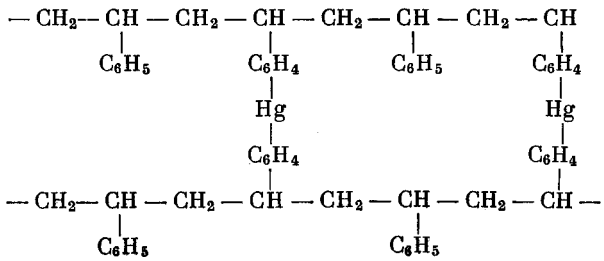
По скорости полимеризации изученные металлсодержащие стиролы образуют ряд: трифенилстаннилстирол > трифенилплюмбилстирол > стирол. В процессе полимеризации мономера *п*-фенилртутьстирола наблюдается реакция диспропорционирования с образованием дифенилртути и нового непредельного ртутноорганического соединения — *бис*-(*п*-винилфенил)ртути по уравнению

$$2CH_2 = CHC_6H_4HgC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + CH_2 =$$

$$= CH - C_6H_4 - Hg - C_6H_4 - CH = CH_2;$$

бис-(*п*-винилфенил)ртуть легко полимеризуется при нагревании с образованием пространственного полимера. При сополимеризации со стиролом *бис*-(*п*-винилфенил)ртуть образует сшитые полимеры, аналогич-

ные по своему строению сополимерам стирола с *п*-дивинилбензолом:



Это первый случай образования пространственного полимера, поперечные связи которого содержат атомы ртути.

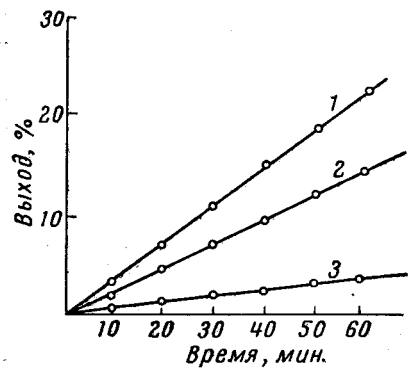


Рис. 1

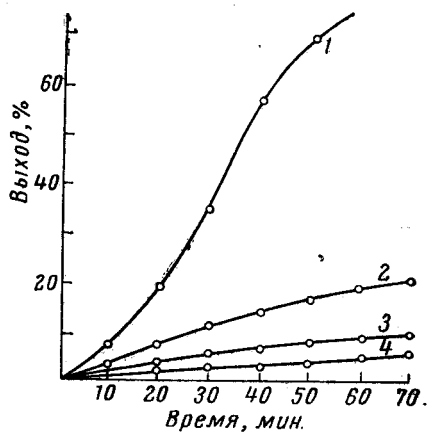


Рис. 2

Рис. 1. Изучение кинетики полимеризации металлсодержащих стиролов при 80°
1 — трифенилстаннилстирол; *2* — трифенилплюмбилстирол; *3* — стирол

Рис. 2. Изучение кинетики полимеризации металлсодержащих метакрилатов при 80°
1 — метакрилат фенилртути; *2* — метакрилат трифенилолова; *3* — метакрилат трифенилсвинца; *4* — метилметакрилат

Полимер *бис*-(*п*-винилфенил)ртути устойчив при 240—250°; при более высокой температуре он темнеет и деструктируется с частичным выделением металлической ртути. Такая высокая термическая стабильность пространственного ртутноорганического полимера не является неожиданной, так как сравнительно недавно Трейлор [10] получил меркурированные в ядре полистиролы, выдерживающие нагревание до 300°. Термостабильность политрифенилплюмбилстирола несколько выше, чем полимера *п*-фенилртутьстирола; наиболее термостабильным является полимер трифенилстаннилстирола.

Изучение кинетики полимеризации металлсодержащих метакрилатов показало, что металлсодержащие метакрилаты полимеризуются значительно легче, чем метилметакрилат. В зависимости от природы металла (рис. 2), входящего в состав метакрилата, наблюдаются различия в скоростях полимеризации. Изученные металлсодержащие метакрилаты по скорости полимеризации образуют следующий ряд: метакрилат фенилртути $\gg$ метакрилат трифенилолова $>$ метакрилат трифенилсвинца $>$ метилметакрилат, где метакрилат фенилртути обладает наибольшей скоростью полимеризации.

Полимеры металлсодержащих метакрилатов и акрилатов являются термически стабильными соединениями. Акрилат и метакрилат фенил-

ртути при нагревании до 240° и выше распадаются с выделением металлической ртути.

Сопоставление скорости полимеризации при 80° олово- и свинецсодержащих стиролов и метакрилатов показывает, что металлсодержащие стиролы полимеризуются быстрее, чем соответствующие металлсодержащие метакрилаты. Так, трифенилстаннилстирол при 80° за 60 и 120 мин. образует 24 и 38% полимера, соответственно, в то время как метакрилат трифенилолова в этих условиях дает 18 и 26% полимера. Такая же зависимость имеет место у трифенилплюмбилстирола (14 и 25% полимера) и метакрилата трифенилсвинца (8 и 12% полимера). Проведенное изучение способности к полимеризации металлсодержащих метакрилатов и стиролов показывает, что наличие между винильной группой и атомом металла (олово, свинец, ртуть) бензольного кольца или полярной группы $-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O-\end{matrix}$ создает благоприятные условия для процесса полимеризации непредельных металлоорганических соединений, в отличие от соединений, имеющих непосредственную связь металла (олово, свинец) с винильной или аллильной группой, которые не полимеризуются.

Экспериментальная часть[1]

Синтез металлсодержащих акрилатов и метакрилатов осуществлялся по общему способу взаимодействием соответствующих арилгидроокисей металлов с метакриловой кислотой [6].

Метакрилат трифенилсвинца. К 4,6 *г* (0,01 *моля*) гидроокиси трифенилсвинца, растворенной при нагревании в 150 *мл* этилового спирта, прибавляли раствор 0,86 *г* (0,01 *моля*) свежеперегнанной метакриловой кислоты в 20 *мл* этилового спирта и реакционную смесь нагревали один час на водяной бане. Затем растворитель удаляли отгонкой в вакууме, сухой остаток экстрагировали *н*-гексаном и отфильтровывали от нерастворенного остатка. При сильном охлаждении фильтрата выпадают бесцветные игольчатые кристаллы, которые после двухкратной перекристаллизации из *н*-гексана имели т. пл. 115—117°; выход 4,6 *г*, или 87,9% от теоретического.

Найдено, %: C 50,63; H 4,54; Pb 39,31
$C_{22}H_{20}O_2Pb$. Вычислено, %: C 50,47; H 3,82; Pb 39,57

Метакрилат трифенилсвинца полимеризуется в массе при 140° с образованием прозрачного твердого полимера желтого цвета, не растворимого в органических растворителях, разлагающегося при 250° с частичным выделением металлического свинца.

Акрилат трифенилсвинца получали аналогично метакрилату трифенилсвинца, с тем отличием, что приливание раствора акриловой кислоты в спирте производили к кипящему спиртовому раствору гидроокиси трифенилсвинца; выход 76,4% от теоретического. Бесцветные кристаллы с т. пл. 201—203°.

Найдено, % C 50,03; H 3,87; Pb 40,06
$C_{21}H_{18}O_2Pb$. Вычислено, %: C 49,51; H 3,53; Pb 40,66

Акрилат трифенилсвинца полимеризуется в растворе в декалине при 180—190° с образованием нерастворимого в органических растворителях полимера, который разлагается при температуре выше 250° с выделением металлического свинца.

Метакрилат фенилртути. Получение аналогично синтезу метакрилата трифенилсвинца; выход 81,8% от теоретического.

[1] При участии И. Л. Архиповой, А. Н. Громцевой и С. В. Троицкого.

Бесцветные игольчатые кристаллы после двух перекристаллизаций из *н*-гексана, т. пл. 52—53°.

Найдено, %: C 32,99; H 2,96; Hg 55,03
$C_{10}H_{10}O_2Hg$. Вычислено, %: C 33,09; H 2,75; Hg 55,29

Метакрилат фенилртути сильно раздражает кожу. Полимеры метакрилата фенилртути получаются в условиях термической или радикальной полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в виде прозрачных нерастворимых в органических растворителях масс. Полимер при 250° разлагается с выделением металлической ртути.

Акрилат фенилртути. Выход 90% от теоретического. После двух перекристаллизаций из *н*-гексана бесцветные кристаллы с т. пл. 90—92°.

Найдено, %; C 30,70; H 2,42; Hg 57,50
$C_9H_8O_2Hg$. Вычислено, %; C 30,98; H 2,29; Hg 57,54

Акрилат фенилртути обладает раздражающим действием на кожу, Полимеризуется в массе при 120° с образованием прозрачного твердого полимера, не растворимого в органических растворителях; разлагается при 240—250° с выделением металлической ртути.

Акрилат трифенилолова. 3,67 *г* (0,01 *моля*) гидроокиси трифенилолова растворяли в 50 *мл* ацетона и прибавляли раствор 0,72 *г* (0,01 *моля*) акриловой кислоты в 5 *мл* ацетона. Реакционную смесь нагревали 20 мин. на водяной бане. Растворитель удаляли нагреванием в вакууме и остаток перекристаллизовывали из ацетона. Выход 3,7 *г* или 80,5% от теоретического. Бесцветные кристаллы с т. пл. 150—151°.

Найдено, %: C 59,88; H 4,75; Sn 28,00
$C_{21}H_{18}O_2Sn$. Вычислено, %: C 59,85; H 4,27; Sn 28,26

Акрилат трифенилолова полимеризуется в блоке при 170° с образованием желтого прозрачного твердого полимера, не растворимого в органических растворителях. Полимер устойчив при 250°.

Метакрилат трифенилолова получали по [6]; он имел т. пл. 85—86°. Полимеризуется в массе и в растворе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты с образованием прозрачных, твердых термопластичных масс или белых порошков (в растворе), не растворимых в органических растворителях. Полимер устойчив при 250°.

Синтез металлсодержащих стиролов проводили по реакции Либрика и Ремсдена [8].

п-Фенилртутьстирол. В колбу помещали 1,94 *г* магниевой стружки и добавляли 0,2 *мл* бромистого этила в 2 *мл* сухого свежеперегнанного тетрагидрофурана. В токе сухого азота по каплям вводили раствор 5,6 *г* (0,04 *моля*) *п*-хлорстирола в 30 *мл* сухого тетрагидрофурана и затем 10 *г* сухой бромистой фенилртути. Для завершения реакции смесь нагревали на водяной бане 15 мин. и затем еще 45 мин.; реакционную смесь перемешивали в течение часа и разлагали насыщенным водным раствором хлористого аммония при охлаждении.

После экстрагирования эфиром эфирный раствор сушили безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остается вязкое масло, которое при охлаждении медленно кристаллизуется. После трех перекристаллизаций из спирта получены с выходом 25% от теоретического бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 84—86°.

Найдено, %: C 44,11; H 3,12; Hg 52,35
$C_{14}H_{12}Hg$. Вычислено, %: C 44,14; H 3,15; Hg 52,70

При полимеризации в блоке при 110—120° образуется прозрачный желтый полимер, не растворимый в органических растворителях. При обработке полимера бензолом при нагревании остается 50,25% нерастворимого полимера, который при 240° и выше разлагается с выделением

металлической ртути. Из бензольного раствора выделена дифенилртуть с т. пл. 120—121°. Полимер был подвергнут анализу.

Найдено, %: C 48,34; H 3,99; Hg 47,73
$C_{16}H_{14}Hg$. Вычислено, %: C 47,22; H 3,44; Hg 49,33

Полученные рузультаты показывают, что при полимеризации *n*-фенилртутьстирол симметризуется с образованием дифенилртути и *бис*-(*n*-винилфенил) ртути, которая в свою очередь также полимеризуется.

бис-(*n*-Винилфенил) ртуть получают в тех же условиях, что и *n*-фенилртутьстирол. Из хлористого *n*-винилфенилмагния и бромной ртути получены бесцветные кристаллы с т. пл. 140—145° с выходом 30% от теоретического.

Найдено, %: C 46,85; H 3,81; Hg 48,81; 49,42
$C_{16}H_{14}Hg$. Вычислено, %: C 47,22; H 3,44; Hg 49,33

Мономер легко полимеризуется в массе при 170° с образованием светло-желтого прозрачного полимера, не растворимого в органических растворителях.

Найдено, %: C 47,99; H 4,05; 3,99; Hg 48,38
$C_{16}O_{14}Hg$. Вычислено, %: C 47,22; H 3,44; Hg 49,33

При нагревании до 250° полимер темнеет и при дальнейшем нагревании до 270—300° разлагается с выделением металлической ртути. *бис*-(*n*-Винилфенил) ртуть образует со стиролом прозрачные, бесцветные, нерастворимые сополимеры, содержащие ртуть.

n-Трифенилплюмбилстирол получали так же, как трифенилстаннилстирол с выходом 21% от теоретического; бесцветные кристаллы с т. пл. 87—89°.

Найдено, %: C 57,73; H 4,09; Pb 38,01
$C_{26}H_{22}Pb$. Вычислено, %: C 57,67: H 4,06; Pb 38,26

Мономер полимеризуется в массе при 110° с образованием желтого, прозрачного нерастворимого полимера. При полимеризации в ксилоле в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты выделен полимер с выходом 74%. Теплостойкость по ИФП 140°; полимер устойчив до 250°.

n-Трифенилстаннилстирол получали по [8]; т. пл. 101—103°. Мономер полимеризуется в массе при 120° с образованием светло-желтого прозрачного полимера, не растворимого в органических растворителях. При полимеризации в ксилоле в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты выделен полимер с выходом 84%. Теплостойкость по ИФП 200°, термостабильность полимера 300°.

Все синтезированные металлоорганические мономеры сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом с образованием прозрачных, бесцветных термопластичных масс.

Стирол и *бис*-(*n*-винилфенил)ртуть при весовом соотношении 96:4 образуют при 60—120° за 24 часа сополимер, содержащий по анализу 1, 44% ртути, что соответствует содержанию в сополимере на 100 звеньев цепи трех поперечных связей, состоящих из *бис*-(*n*-винилфенил)ртути.

Выводы

1. Впервые синтезирован ряд непредельных металлоорганических соединений (олово-, свинец-, ртутьсодержащих метакрилатов и стиролов) и изучена их способность к полимеризации и сополимеризации.

2. Показано, что благодаря наличию между винильной группой и атомом металла бензольного кольца или полярной группы (COO) созда-

ются благоприятные условия для полимеризации таких металлсодержащих непредельных мономеров и их сополимеризации с винильными мономерами.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Age, **79**, 870, 1958; Rubb. Age, 84, 295, 1958.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
3. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ж. общей химии, **27**, 2553, 1957.
4. В. В. Коршак, А. М. Полякова, И. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., **2**, 13, 1960.
5. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Н. П. Запевалова, Ж. общей химии, **30** 186, 1960.
6. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, Докл. АН СССР, **125**, 1263, 1959.
7. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., **1**, 482, 1507, 1959.
8. L. Leebrick, H. Ramsden, J. Org. chem., **23**, 935, 1958.
9. М. М. Котон, Т. С. Киселева, Ф. С. Флоринский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1948.
10. T. Traylor, J. Polymer Sci., **32**, 541, 1959.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF UNSATURATED ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

M. M. Koton, T. M. Kiseleva, F. S. Florinskiĭ

Summary

The following unsaturated organometallic monomers have been synthesized for the first time: methacrylate (acrylate) triphenyllead, methacrylate (acrylate) phenylmercury, acrylate triphenyltin, *p*-phenylmercurystyrene, *bis*-(paravinylphenyl)mercury, *p*-triphenylplumbylstyrene. The monomers easily polymerize and copolymerize with vinyl monomers. Metal-containing styrenes polymerize more rapidly than the corresponding metal-containing methacrylates. The polymers are technically stable compounds.