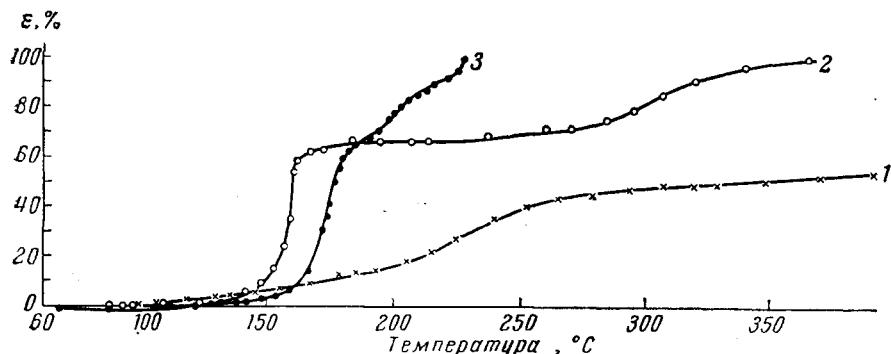


**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ЗАМЕЩЕННЫХ
В ЯДРЕ α -МЕТИЛСТИРОЛОВ**

VII. α -МЕТИЛСТИРОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ Sn, Pb и Ge

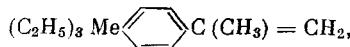
A. M. Полякова, B. B. Коршак, E. C. Тамбовцева

Ранее [1] нами было установлено, что α -метилстиролы, содержащие в *n*-положении такие заместители, как Cl, Br, CH₃, легко полимеризуются под давлением порядка 6000 кГ/см² без применения инициатора с образованием стекловидных полимеров. Было показано также влияние на способность к полимеризации замещенных в ядре α -метилстиролов природы замещающих групп, а именно: Cl > Br > CH₃. Введение в молекулу α -метилстирола более сложного заместителя, например SiR₃, также привело к образованию легко полимеризующихся под давлением соединений [2]. Представляло интерес выяснить влияние на способность к полимеризации α -метилстиролов замещающих групп, содержащих металлы Sn, Pb и Ge.



1 — полимер *n*-триэтилплюмбила- α -метилстирола; 2 — полимер *n*-триэтилстанила- α -метилстирола;
3 — полимер *n*-триэтилгерманила- α -метилстирола

Открытие Норманом [3] доступного метода синтеза получения магний-органических соединений в среде таких активных растворителей, как тетрагидрофуран, дало возможность легко приготовить мономеры общей формулы:



где 1 — Me = Sn; 2 — Me = Pb; 3 — Me = Ge.

Синтез и полимеризация мономеров 1 и 2 были описаны нами ранее [4, 5]. Аналогичным методом в настоящем исследовании синтезирован и *n*-триэтилгерманила- α -метилстирол.

Следует отметить, что по устойчивости к нагреванию связи Me-C все три мономера располагаются в следующий ряд: 3 > 1 > 2.

Подобно двум ранее [4, 5] описанным мономерам (содержащим Sn и Pb) *n*-триэтилгерманила- α -метилстирол образовал при полимеризации под давлением твердый продукт с молекулярным весом 20 000, растворимый в бензole и других органических растворителях.

Таблица 1

Свойства замещенных в ядре α -метилстиролов

Наименование мономера	Т. кип., (м.m)	n_D ($t, ^\circ C$)	d_4^{20}	Элементарный состав мономера								
				найдено, %					вычислено, %			
				C	H	Sn	Pb	Ge	C	H	Sn	Pb
<i>n</i> -Триэтилстанил- α -метилстирол	136—136,5 ¹ (3)	1,5448 (25)		56,29 56,16	7,53 7,44	36,31 36,55			55,77	7,49	36,70	
<i>n</i> -Триэтилплюмбиль- α -метилстирол	148—149 (3)	1,5796 (20)	1,5270	43,98 43,95	5,96 5,89		49,77 50,08		43,77	5,88		50,30
<i>n</i> -Триэтилгерманил- α -метилстирол	129—130 (3)	1,5368 (20)	1,0685	64,94 64,73	8,78 8,69			25,99 26,20	65,05	8,73		26,21

¹ Ранее [4] нами ошибочно приведена была т. кип. 129—130°.

Таблица 2

Результаты полимеризации замещенных в ядре α -метилстиролов под давлением

Полимер	Внешний вид полимера			Выход переосажденного полимера, вес. %	Выход, 100 мг/с	Элементарный состав полимера										
	неочищенного	переосажденного	полимера, вес. %			найдено, %					вычислено, %					
						C	H	Sn	Pb	Ge	C	H	Sn	Pb	Ge	
<i>n</i> -Триэтилстанил- α -метилстирол	Бесцветная вязкая масса	Бесцветный порошок	52,6	0,76	55,61 55,80	7,51 7,62	36,24 36,43				55,77	7,49	36,70			
<i>n</i> -Триэтилплюмбиль- α -метилстирол	Бесцветная тягучая масса	То же	50,0	0,46	44,86 44,67	5,88 6,02		48,94 48,87			43,77	5,88		50,35		
<i>n</i> -Триэтилгерманил- α -метилстирол	Бесцветный эластичный продукт	» »	68,6	0,77	65,10 65,20	8,72 8,69			26,11 26,10	65,05 65,05	8,73			26,21		

Данные о мономерах и полимерах приведены в табл. 1 и 2. Термо-механические кривые представлены на рисунке.

Если сравнить характеристические вязкости трех полимеров (табл. 2), то оказывается, что наименьшей из них обладает полимер *p*-триэтилплюмбиль- α -метилстирола; по термомеханическим свойствам он также резко отличается от двух других полимеров (см. рисунок). Обращает на себя внимание некоторое отклонение его найденного элементарного состава от вычисленного, что связано, по-видимому, с частичной деструкцией по связи Pb — C.

Экспериментальная часть

***p*-Триэтилгерманил- α -метилстирол.** К гриньярову реагенту, приготовленному из 9,85 г (0,05 моля) *p*-бром- α -метилстирола [4] и 1,22 г (0,05 г-атома) магния в 30 мл тетрагидрофурана постепенно приливали раствор 11,98 г (0,05 моля) триэтилбромгермания [6] в 12 мл тетрагидрофурана, после чего реакционную смесь нагревали до кипения 1 час и оставляли на ночь. Охлажденную смесь гидролизовали насыщенным раствором хлористого аммония, органический слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром. Объединенный экстракт сушили над сернокислым натрием, эфир отгоняли в вакууме, остаток фракционировали. Выделена фракция с т. кип. 129—130° 3 мм в виде бесцветной жидкости с выходом 59,2% от теоретического.

Полимеризация *p*-триэтилгерманил- α -метилстирола. Полимеризацию проводили в присутствии 0,28 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты в течение 6 час. как под давлением 6000 кГ/см² [5], так и без применения давления. В последнем случае полимера обнаружено не было. Продукты полимеризации очищали переосаждением из бензольного раствора метиловым спиртом и сушили в вакууме при 55°. Молекулярный вес определили методом светорассеяния. Вязкость измеряли в вискозиметре Остwalda при 20° с применением бензола в качестве растворителя. Термо-механическая кривая снималась, как и ранее [5].

Выводы

Синтезирован *p*-триэтилгерманил- α -метилстирол, получен полимер и определены его свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, И. М. Столетова, Изв. АН СССР, Отд. хим., и., 1959, 1471.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова и др., Докл. АН СССР, 119, 282, 1959.
3. H. Normant, Bull. Soc. Chim. 1957, 728.
4. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР, Отд. хим. и., 1959, 742.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, Высоко-молек. соед. 1, 1021, 1959.
6. Ch. A. Kraus, E. A. Flood, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1636, 1932.

POLYMERIZATION OF RING-SUBSTITUTED α -METHYLSTYRENES UNDER PRESSURE. VII. α -METHYLSTYRENES CONTAINING Sn, Pb OR Ge

A. M. Polyakova, V. V. Korshak, E. S. Tamborvtseva

Summary

p-Triethylgermanyl- α -methylstyrene and its polymer have been synthesized. Comparative data have been presented on the properties of monomeric *p*-substituted α -methylstyrenes containing Sn, Pb or Ge and of their polymers.