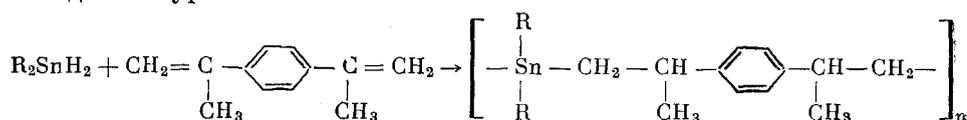


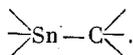
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Н. А. Адрова, М. М. Котон, В. А. Клагес

Рядом авторов показано, что при каталитической полимеризации алкенилдиметилсиланов получают полимеры нового типа, содержащие в основной цепи метиленовые группы, соединенные непосредственно с атомами кремния [1—4]. Дифенилсилан в условиях полиаддитивной полимеризации присоединяется к бифункциональным ненасыщенным соединениям с миграцией водородных атомов (Н-полимеризация) к двойным связям с образованием новых кремнеорганических полимеров [5]. Аналогичные реакции имеют место при присоединении диалкилстаннана к непредельным соединениям: дивинилбензолу, фенилацетилену [6] и дивинилсульфиду [7]. В результате этих реакций происходило образование низкомолекулярных оловоорганических полимеров в виде вязких жидкостей или мягких масс. С целью более подробного изучения этой новой реакции нами было исследовано взаимодействие дифенил- и ди-*n*-бутилстаннана с диизопропенилбензолом. Образование оловосодержащих полимеров происходит по уравнению



(где R = C₆H₅; C₄H₉) вследствие перехода атомов водорода из молекулы дизамещенного станнана к двойным связям диизопропенилбензола с возникновением прямой связи



При проведении этой реакции при 80—120° в отсутствие или в присутствии инициаторов были получены оловосодержащие полимеры от прозрачных вязких масел до светло-желтых термопластичных масс в зависимости от природы станнана. В качестве инициаторов применяли: динитрил азоизомасляной кислоты, метилфенилтриазен; кроме того, было изучено действие УФ-облучения. Наиболее высокомолекулярные продукты были получены в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Так, при взаимодействии диизопропенилбензола с дибутылстаннаном получены полимерные оловосодержащие вязкие жидкости с максимальным коэффициентом полимеризации 19—20 и мол. весом 8500. При взаимодействии дифенилстаннана с диизопропенилбензолом получены твердые полимеры с т. пл. 55—60°, имевшие коэффициент полимеризации 6—7 и мол. вес от 2000 до 2760. (Результаты опытов и данные химического анализа представлены в таблице.)

Следует указать, что в условиях опытов диизопропенилбензол не способен к полимеризации.

Для доказательства строения полученные оловоорганические полимеры расщепляли спиртовым раствором HCl. Полимер, полученный из диизопропенилбензола и дифенилстаннана, расщепился за 30—40 мин. при

действие R_2SnH_2 с диизопропенилбензолом

Наименование	Условия проведения опыта	Инициатор (г мол. %)	Мол. вес.	Ковэффи- циент по- лимериза- ции	Элементарный анализ, %					
					С		Н		Sn	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Дифенилстаннан	В массе, 80—120°, 5 суток	Без инициато- ра	2760	6—7	66,80	66,51	6,40	6,00	28,12	27,49
То же	В бензоле 80—120°, 5 суток	Диниз ¹	2000	4—5	66,20	66,51	6,03	6,00	27,54	27,49
Дибутылстаннан	В массе, 80—120°, 5 суток	Без иници- атора	3700	8—10	62,50	60,91	8,75	8,88	30,23	30,20
То же	В массе, 80—150°, 90 час.	Диниз ¹	6000	14—16	—	—	—	—	30,48	30,20
» »	В толуоле, 80—120°, 5 суток	Без инициато- ра	4500	11—12	—	—	—	—	30,35	30,20
» »	В бензоле, 80—120°, 5 суток	То же	4400	11	—	—	—	—	30,15	30,20
» »	В бензоле, 80—120°, 5 суток	Диниз ¹	8500	19—20	61,62	60,91	8,75	8,88	30,20	30,20
» »	В бензоле, 80—120°, 5 суток	Метилфенил- триазен, 0,5 мол. %	2900	7—8	60,24	60,91	8,93	8,88	30,00	30,20
Дибутылстаннан	40—50°, 70 час. в толуоле при облучении УФ-светом	Диниз ¹	3200	8	—	—	—	—	30,57	30,20

¹ Динитрил азонизомасляной кислоты.

комнатной температуре, а полимер, синтезированный в тех же условиях, из дибутылстаннана, расщеплялся только при нагревании до 100° в течение 48 час.

В обоих случаях наблюдалось образование соответствующих нерастворимых и неплавких R_2SnO .

Экспериментальная часть

Дифенилстаннан получали восстановлением двухлористого дифенилолова литий-алюминийгидридом в сухом (не содержащем перекисей) эфире с выходом 70% в виде желтого масла, которое легко разлагается при стоянии на воздухе и при перегонке в вакууме.

Дибутылстаннан получали аналогичным путем из двухлористого ди-*n*-бутиллолова с выходом 65% и очищали перегонкой в вакууме при 69–70°/10–12 мм.

Взаимодействие диизопропенилбензола с R_2SnH_2 . Диизопропенилбензол и соответствующие станныны брали в реакцию в эквимолекулярных соотношениях. Реакцию проводили в ампулах в атмосфере азота при постепенном повышении температуры от 80 до 120° в течение пяти суток. Полученные полимеры очищали переосаждением из бензола метанолом. Опыты проводили как при взаимодействии в массе, так и в растворе.

При расщеплении полимеров насыщенным спиртовым раствором HCl на 1 г полимера брали 5 мл насыщенного спиртового раствора HCl.

Расщепление полимера, полученного из диизопропенилбензола и $(C_6H_5)_2SnH_2$, проходило при комнатной температуре. Полимер, полученный из диизопропенилбензола и $(C_4H_9)_2SnH_2$, расщепляли при 100° за 48 час. с образованием оксида дибутыллолова.

Найдено, %: C 38,06; 38,38; H 7,25; 7,14.
 $C_8H_{18}SnO$. Вычислено, %: C 38,55; H 7,23.

Выводы

Получены новые оловоорганические полимеры, содержащие атомы олова в основной цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 383.
2. J. Currey, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1686, 1956.
3. J. Currey, G. Harrison, J. org. Chem., 23, 1219, 1958.
4. А. Д. Петров, В. С. Тамбовцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1116.
5. K. Kojima, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 663, 1958.
6. G. Van der Kerk, J. Luijten, N. Nolter. Angew. Chem., 70, 298, 1958.
7. E. Pear, J. Polymer Sci., 40, 273, 1959.
8. G. Van den Kerk, J. Appl. Chem., 7, 366, 1957.

SYNTHESIS OF NEW ORGANOTIN POLYMERS

N. A. Adrova, M. M. Koton, V. A. Klages

Summary

New organotin polymers with tin atoms in the polymer backbone have been obtained by reaction of diisopropenylbenzene and disubstituted stannanes under conditions of polyadditive polymerization.