

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

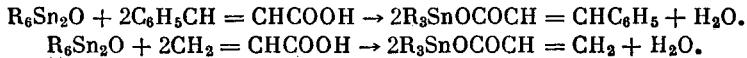
IV. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ
АКРИЛОВОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТ

*М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина,
Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, А. И. Борисова*

В ранее опубликованных нами работах [1—3] была установлена возможность получения и некоторые свойства триалкилстанилметакрилатов и их полимерных соединений. В настоящем сообщении описаны синтезы оловоорганических производных коричной и акриловой кислот; установлено, что производные последней полимеризуются и сополимеризуются с различными винильными мономерами.

При получении исходных триалкилоловогалоидных соединений мы не пользовались широко известным методом синтеза, основанным на реакции Гриньяра, а применили разработанный нами прямой синтез в трубчатой печи или автоклаве, заключающийся во взаимодействии парообразного алкилгалогенида со сплавом олово — магний в присутствии различных растворителей и катализаторов. Полученные таким образом галоидалкильные соединения олова омылением щелочью переводили в соответствующие оксипроизводные, из которых взаимодействием с акриловой или коричной кислотой были получены эфиры триалкилстанилакрилата $R_3SnOCOCH = CH_2$ и триалкилстанилкоричной кислоты $R_3SnOCOCH = CH - C_6H_5$, представляющие собой белые кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях.

Реакция осуществляется в водной среде по уравнениям:



Оловосодержащие акрилаты легко полимеризуются и сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом с образованием твердых прозрачных продуктов.

Экспериментальная часть

Триэтилстанилакрилат. К 3,74 г водного раствора 50%-ной акриловой кислоты, охлажденного до $-5\text{--}10^\circ$, добавляли 5,64 г триэтилстаниола. В результате реакции выпадал белый кристаллический осадок, который отсасывали на воронке со стеклянным фильтром, промывали водой и сушили до постоянного веса; т. пл. 102°.

Найдено, %: С 39,40; 39,72; Н 6,87; 6,82; Sn 43,5; 43,3.
 $C_{18}H_{38}O_2Sn$. Вычислено, %: С 39,19; Н 6,52; Sn 43,08.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения триэтилстанилакрилата и триэтилстанилметакрилата.

Трибутилстанилакрилат. Аналогичным путем из 8,48 г гексабутилстанилоксида и 2,02 г акриловой кислоты был получен белый кристаллический продукт (выход 73%), т. пл. 55°.

Найдено, %: С 49,95; 49,92; Н 8,53; 8,55; Sn 33,51; 32,07.
 $C_{18}H_{38}O_2Sn$. Вычислено, %: С 49,92; Н 8,32; Sn 32,89.

Эфир гексаэтилстаниноксида и коричной кислоты. 4,3 г гексаэтилстаниноксида смешивали с 2,6 г коричной кислоты в воде. Смесь слегка подогревали на водяной бане в течение 5 мин.; по охлаждении выпадал светло-кремовый кристаллический осадок. Осадок промывали теплой водой на фильтре и перекристаллизовывали из серного эфира. Получили 5,8 г эфира гексастаниноксида и коричной кислоты с т. пл. 103°.

Найдено, %: C 50,89; 50,83; H 6,24; 6,52; Sn 33,75; 33,76.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Sn}$. Вычислено, %: C 51,06; H 6,80; Sn 33,64.

На рис. 2, а представлены термомеханические свойства полигексаэтилстанилакрилата и полигексаэтилстанилметакрилата, определенные при помощи консистометра при нагрузке 1 кГ.

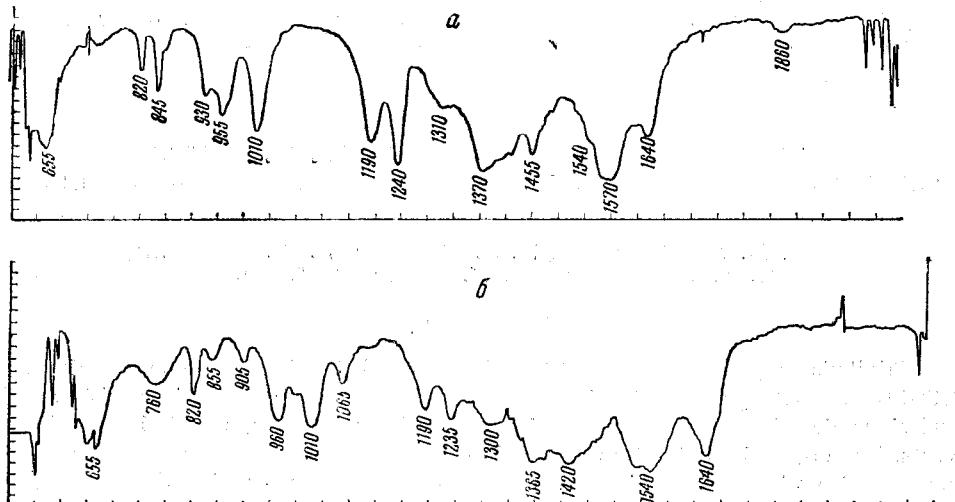


Рис. 1. ИК-спектры: а — триэтилстанилметакрилата; б — триэтилстанилакрилата

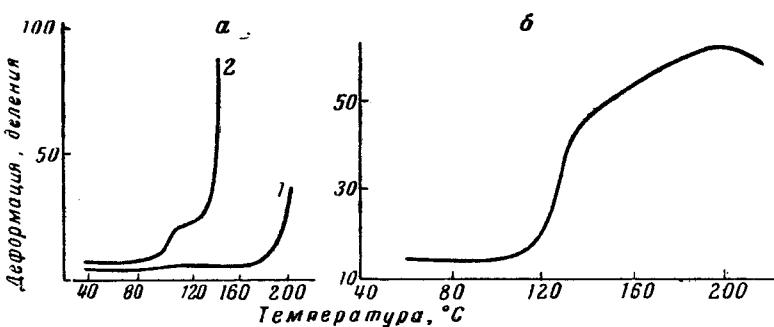


Рис. 2. Термомеханические свойства: а — полимеров полигексаэтилстанилметакрилата (1) и полигексаэтилстанилакрилата (2), б — сополимера трибутилстанилакрилата с метилметакрилатом (1 : 1)

Оловоорганические акрилаты сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом с образованием мягких или твердых материалов, в зависимости от исходных мономеров. На рис. 2, б дана кривая, показывающая термомеханические свойства сополимера трибутилстанилакрилата с метилметакрилатом (1 : 1); кривая снята при помощи консистометра при нагрузке 2 кГ.

Выводы

1. Впервые получен эфир триэтилстанина и коричной кислоты.
2. Получены триэтил- и трибутилстанилакрилаты.

3. Изучались термомеханические свойства полимера триэтилстанилакрилата и сополимера трибутилстанилакрилата с метилметакрилатом.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
1 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Коочкин, Г. И. Кузнецова, С. П. Калинина, В. В. Борисенко, Ж. прикл. химии, 31, 1434, 1958.
2. Д. А. Коочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 482, 1959.
3. Д. А. Коочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне и др., Высокомолек. соед., 1, 1507, 1959.

ORGANOTIN MONOMERS AND POLYMERS. IV. SYNTHESIS AND REACTIONS OF TIN-CONTAINING ESTERS OF ACRYLIC AND CINNAMIC ACIDS

*M. F. Shostakovskii, V. N. Kotrelev, S. P. Kalinina,
G. I. Kuznetsova, L. V. Laine, A. I. Borisova*

Summary

Trialkylstannyly acrylates $R_3SnOCOCH=CH_2$ and trialkylstannyly cinnamates $R_3SnOCOCH=CH-C_6H_5$ were synthesized by reaction of hydroxy derivatives with acrylic and cinnamic acids. The esters are white, crystalline substances, soluble in organic solvents. The organotin derivatives of acrylic acid have been found to polymerize and to copolymerize with various vinyl monomers. The IR spectra of triethylstannylacrylate and triethylstannylmethacrylate have been presented and compared. The thermomechanical properties of the triethylstannyl acrylate polymer and tributylstannyl acrylate-methylmethacrylate copolymer have been given.