

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛЬНЫХ  
И АКРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНИЙ

Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Н. В. Климентова

Ранее [1, 2] нами было показано, что метакрилилтриэтилгерман полимеризуется по радикальному механизму и сополимеризуется со стиролом и метилметакрилатом. Представляло интерес выяснить, как влияет атом германия на относительную активность метакрильной группы, связанной с ним. С этой целью нами была проведена сополимеризация метакрилилтриэтилгермана со стиролом при 60° до невысоких степеней превращения. Полученные сополимеры очищали пересаживанием из растворов в бензоле петролейным эфиром, сушили в вакууме при 60° до постоянного веса и определяли содержание углерода, водорода и германия в сополимере. Состав сополимеров вычисляли по результатам анализа на содержание углерода. Для определения относительных активностей мы воспользовались уравнением Майо и Льюиса [3]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что относительная активность метакрилилтриэтилгермана несколько меньше относительной активности стирола. Производство относительных активностей  $r_1 \cdot r_2 \approx 1$ , что указывает на неупорядоченное распределение остатков обоих мономеров в цепи сополимера. Отношение  $r_1 : r_2$  равно 0,886 и практически совпадает с отношением относительных активностей метилметакрилата и стирола, найденных при 60° [4], равным 0,885; отсюда можно заключить, что относительная активность метакрильной группы при сополимеризации со стиролом не изменяется при замене группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  группой  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Помимо метакрилилтриэтилгермана, синтез и свойства которого описаны нами ранее [1, 2], мы синтезировали другие метакрильные и акрильные производные, содержащие германий; свойства этих соединений приведены в табл. 2

Было найдено, что метакрилилтрибутилгерман, метакрилилтрициклогексилгерман, акрилилтриэтилгерман и акрилилтрибутилгерман полиме-

Таблица 1

Сополимеризация метакрилилтриэтилгермана ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

Взято в реакцию, ммоль		Выход сополимера, %	Элементарный состав сополимера, %			Не вступило в реакцию, ммоль		$r_1$	$r_2$
$M_1^0$	$M_2^0$		C	H	Ge	$M_1$	$M_2^1$		
5	5	8,6	62,67 62,91	8,32 8,48	19,01 18,76	4,582	4,542		
10	20	4,2	74,11 73,95	8,31 8,34	7,35 7,51	9,672	18,94	0,93±0,08	1,05±0,02
5	50	12,9	84,49 84,45	8,77 8,65	3,63 3,66	4,411	43,71		

ризируются при нагревании в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом. Полимеризацию проводили в атмосфере азота в присутствии 0,6 мол. % инициатора.

Таблица 2  
Метакрильные и акрильные производные, содержащие германий

Формула	Т. кип., °С (мм)	$d_{20}^{20}$	$n_D^{(t)}$
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	130—132 (4)	1,0166	1,4602 (20)
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	Т. пл. 180°	—	—
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOGe}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	Т. пл. 82—84°	—	—
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	88—90 (12)	1,1530	1,4582 (20)
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	131 (4)	1,0131	1,4609 (22)
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Т. пл. 178—178, 5°	—	—

Начальная температура полимеризации составляла 30°; через каждые 5 час. температуру повышали на 10°. Исключение составлял метакриллилтрициклогексилгерман, полимеризацию которого вели при 100° в течение 5 час., а затем при 120° в течение 40 час. Полимеризацию вели до образования нетекучей массы. Полимеры и сополимеры выделяли осаждением петролейным эфиром из их растворов в дихлорэтано, амилацетате или диметилформамиде.

Таблица 3  
Полимеризация акрильных и метакрильных производных, содержащих германий

Мономер	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	$[\eta]$ (растворитель)
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	75	60	0,57 (пиридин)
То же	60*	50	0,68 (пиридин)
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOGe}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	45	40	0,10 (дихлорэтан)
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10	30	1,20 (диметилформамид)
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOGe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	27	40	0,30 (диметилформамид)

\* Инициатор — перекись бензоила (0,5 мол. %)

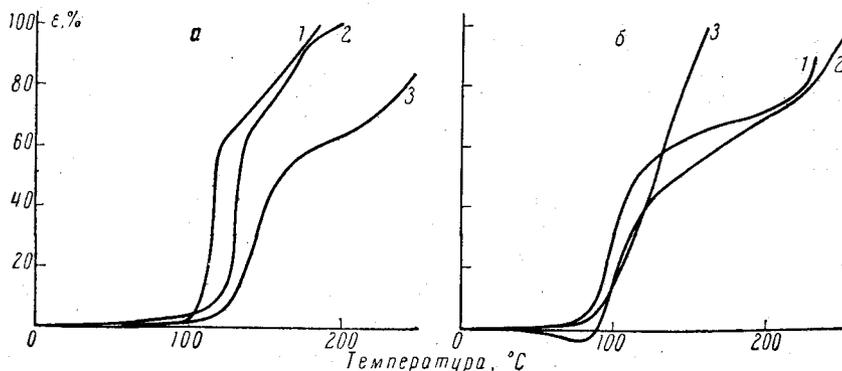
При сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом содержание германийсодержащего мономера в смеси мономеров во всех случаях составляло 20 мол. %. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты, которого брали 0,5 мол. % от суммы мономеров. Температурный режим сополимеризации был такой же, как и при полимеризации. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 4  
Сополимеризация акрильных и метакрильных производных, содержащих германий, со стиролом и метилметакрилатом

Германийсодержащий мономер	Сономер	Продолжительность реакции, часы	$[\eta]$ (диметилформамиде)	Содержание германия в сополимере (среднее), %	Выход сополимера, %
Метакриллилтрибутилгерман	Стирол	80	1,10	0,93	58,5
То же	Метилметакрилат	75	1,03	0,35	60
Акриллилтриэтилгерман	Стирол	56	0,35	Следы	60
То же	Метилметакрилат	10	0,90	7,43*	50
Акриллилтрибутилгерман	Стирол	60	0,56	0,50	53
То же	Метилметакрилат	10	1,45	7,58**	52

\* Содержание германия в исходной смеси мономеров 10,50 %. \*\* Содержание германия в исходной смеси мономеров 10,15 %.

Из табл. 3 и 4 видно, что полимеры и сополимеры метакрильных и акрильных производных германия обладают достаточно высоким молекулярным весом. Интересно отметить, что приведенные в табл. 4 германий-содержащие мономеры, в отличие от метакрилилтриэтилгермана, плохо сополимеризуются со стиролом, о чем свидетельствует малое содержание германия в сополимерах. При сополимеризации с метилметакрилатом активность акрильных производных германия достаточно высока и содержание германия в сополимерах ниже, чем в исходных смесях мономеров, всего в  $\sim 1,5$  раза.



Термомеханические свойства:

*а* — сополимеры со стиролом; 1 — акрилилтриэтилгермана; 2 — акрилилтрибутилгермана; 3 — метакрилилтрибутилгермана. *б* — полимер акрилилтриэтилгермана (3) и сополимеры метилметакрилата с акрилилтриэтилгерманом (1) и акрилилтрибутилгерманом (2)

Было найдено также, что метакрилилтрибутилгерман и описанный нами ранее метакрилилтриэтилгерман полимеризуются в эмульсии в присутствии персульфата калия. Метакрилилтриэтилгерман быстро полимеризуется при облучении УФ-светом и после 40-минутного облучения выход полимера с  $[\eta] 0,75$  (пиридин) составлял 45%.

Термомеханические свойства некоторых полученных полимеров и сополимеров приведены на рисунке *а* и *б*.

### Экспериментальная часть

Тетрабутилгерман получают взаимодействием бромистого *n*-бутилмагния с четырехбромистым германием в абсолютном эфире [5—7]. Из 110 г бромистого *n*-бутила, 19,3 г магния и 62,8 г четырехбромистого германия в 560 мл эфира получают 28 г тетрабутилгермана с т. кип. 153—155°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4575; выход 58,5% от теоретического.

Бромистый трибутилгермил. К 28,7 г тетрабутилгермана прибавляют раствор 15,8 г брома в 140 мл дибромэтана. Реакционную смесь нагревают при слабом кипении в течение 4 час. с обратным холодильником. Отгоняют непрореагировавший бром и дибромэтан и остаток перегоняют в вакууме. Получают 27 г вещества в виде подвижной бесцветной жидкости с резким запахом, т. кип. 176°/7 мм,  $n_D^{22,5}$  1,4702; выход 87,8% от теоретического.

Найдено, %: Ge 22,03; 21,86  
 $C_{12}H_{27}GeBr$ . Вычислено, %: Ge 22,41.

Метакрилилтрибутилгерман. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 5 г безводной калиевой соли метакриловой кислоты, 50 мл абсолютного метанола и небольшое количество полухлористой меди. К смеси медленно прибавляют 13 г бромистого трибутилгермила, кипятят 1 час и оставляют на ночь. Отфильтровывают выпавший бромистый калий, фильтрат упаривают в вакууме (15—20 мм) при температуре греющей бани не выше 50° и остаток перегоняют в вакууме. Получают 7 г вещества в виде подвижной бесцветной жидкости с резким запахом, т. кип. 130—132°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4602,  $d_{20}^{20}$  1,0166; выход 54% от теоретического.

Найдено, %: C 58,35; 58,11; H 9,21; 9,77; Ge 21,58; 21,62  
 $C_{16}H_{32}O_2Ge$ . Вычислено, %: C 58,38; H 9,81; Ge 22,07.

**Тетрафенилгерман.** В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещают 24,3 г магния и 400 мл абсолютного эфира. Прибавляют 157 г бромбензола и содержимое колбы кипятят 1 час. Затем эфир отгоняют, к остатку прибавляют 400 мл абсолютного толуола и к теплой смеси приливают раствор 39,2 г четырехбромистого германия в 39 мл абсолютного толуола с такой скоростью, чтобы реакционная смесь слабо кипела, после чего кипятят еще 2 часа. Охлаждают до комнатной температуры и разлагают разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Переносят в делительную воронку, добавляют 250 мл горячего толуола, толуольный слой отделяют и отгоняют толуол в вакууме до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до 100—150 мл. Охлаждают, отделяют выпавшие кристаллы и промывают их холодным толуолом и спиртом. Тетрафенилгерман очищают перекристаллизацией из бензола; т. пл. 225—226°. Выход 30,9 г или 81,6% от теоретического.

**Бромистый трифенилгермил.** К 28 г тетрафенилгермана добавляют 80 мл дибромэтана и 5 мл брома, нагревают при слабом кипении в течение 20—30 мин. и отгоняют дибромэтан и непрореагировавший бром. Остаток перекристаллизовывают из абсолютного *n*-гептана. Выход вещества с т. пл. 136—137° 15 г или 53% от теоретического.

**Метакрилилтрифенилгерман** получают так же, как метакрилилтрибутилгерман (см. выше). Выход вещества с т. пл. 180° (из бензола) 48% от теоретического.

Найдено, %: С 68,20; Н 5,40  
 $C_{22}H_{20}O_2Ge$ . Вычислено, %: С 67,92; Н 5,18

**Акрилилтриэтилгерман.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 6 г безводной калиевой соли акриловой кислоты, 60 мл абсолютного метанола и небольшое количество полухлористой меди. К смеси медленно прибавляют 13 г бромистого триэтилгермила, кипятят 1 час и оставляют на ночь. Отфильтровывают выпавший бромистый калий, фильтрат упаривают в вакууме, создаваемом водоструйным насосом (~20 мм) при температуре не выше 50° и остаток перегоняют в вакууме. Получают 6 г вещества с т. кип. 88—90° /12 мм,  $n_D^{20}$  1,4582; выход 50% от теоретического.

Найдено, %: С 46,27; 46,38; Н 7,98; 8,02; Ge 33,02; 32,79  
 $C_9H_{18}O_2Ge$ . Вычислено, %: С 46,83; Н 7,80; Ge 31,48

**Акрилилтрибутилгерман** получают так же, как акрилилтриэтилгерман. Выход вещества с т. кип. 131°/4 мм,  $n_D^{22}$  1,4609 45% от теоретического.

Найдено, %: Ge 22,82; 22,72  
 $C_{15}H_{30}O_2Ge$ . Вычислено, %: Ge 23,05

**Акрилтрифенилгерман** получают так же, как акрилилтриэтилгерман. Выход вещества с т. пл. 178—178,5° (из бензола) 40% от теоретического.

Найдено, %: Ge 19,25  
 $C_{21}H_{18}O_2Ge$ . Вычислено, %: Ge 19,36

**Трициклогексилгерманол.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 163 г бромистого циклогексила, 300 мл абсолютного эфира и 24,5 г магниевой стружки. По окончании реакции добавляют раствор 21,4 г четыреххлористого германия в 200 мл абсолютного бензола. Кипятят 2 часа и затем перегоняют с водяным паром. Твердый остаток отфильтровывают, хорошо отжимают, растворяют в спирте и осаждают трициклогексилгерманол выливанием спиртового раствора в воду. Перекристаллизацией из петролейного эфира получают 10 г белых кристаллов с т. пл. 171—173°; выход 29,6% от теоретического, считая на четыреххлористый германий. По литературным данным [8] трициклогексилгерманол плавится при 175—176°.

**Метакрилилтрициклогексилгерман.** В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 4,5 г трициклогексилгерманола, 1,2 г свежеперегнанной метакриловой кислоты и 40 мл сухого ацетона. Смесь кипятят при перемешивании в течение 2 час. и оставляют на ночь. Отгоняют ацетон, остаток растворяют в дихлорэтане, фильтруют и отгоняют дихлорэтан до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до 1/3 первоначального; охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Выход вещества с т. пл. 82—84° 0,6 г или 11% от теоретического.

Найдено, %: С 64,57; Н 9,55; Ge 17,28; 17,88  
 $C_{22}H_{38}O_2Ge$ . Вычислено, %: С 64,57; Н 10,00; Ge 17,72

## Выводы

1. Определены относительные активности метакрилилтриэтилгермана и стирола при их совместной полимеризации.
2. Синтезировано 6 новых акрильных и метакрильных производных германия и получены германийсодержащие полимеры и сополимеры со стиролом и метилметакрилатом.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Н. В. Климентова, *Высокомолек. соед.*, 2, 563, 1960.
2. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Н. В. Климентова, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 156.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594, 1944.
4. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1537, 1948.
5. H. Gilman, R. W. Zeerer, *J. Organ. Chem.*, 16, 466, 1951.
6. W. R. Orndorff, D. L. Tabern, Z. M. Dennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 2512, 1927.
7. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, *Металлоорганические соединения*, вып. 5, Изд. АН СССР, 1949 г., стр. 21.
8. H. Bauer, K. Burschkie, *Ber.*, 65, 956, 1932.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XL. POLYMERIZATION  
AND COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC AND ACRYLIC DERIVATIVES OF  
GERMANIUM

*H. S. Kolesnikov, S. L. Davydova, N. V. Klimentova*

## Summary

Six new acrylic and methacrylic germanium derivatives have been synthesized and subjected to polymerization and copolymerization. Intrinsic viscosities and thermomechanical properties have been determined. The relative activities of methacrylyltriethylgermanium ( $0.93 \pm 0.08$ ) and of styrene ( $1.05 \pm 0.02$ ) in their copolymerization have been determined.