

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 9

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

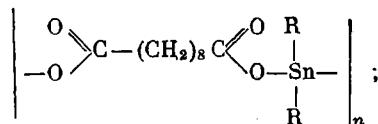
#### XV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

*B. B. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова*

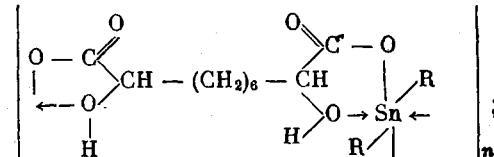
Получение растворимых металлоксодержащих полимеров является одной из важных задач исследований в области координационных полимеров. Практически почти все до сих пор полученные полимеры этого типа нерастворимы и неплавки [1, 2]. В результате, изучение свойств и строения образующихся полимеров, определение молекулярного веса, а также механизма процесса синтеза их становится крайне затруднительным. Нами было показано [3], что введение в состав цепи полимера атомов металлов с одним заместителем приводит к уменьшению межцепного взаимодействия и, как следствие, к увеличению растворимости металлоксодержащих полимеров в органических растворителях. Продолжая исследование в этом направлении, мы изучили взаимодействие оловоорганических соединений с дикарбоновыми кислотами на примере оксида диэтилолова ( $R_2SnO$ ), диацетата диэтил- и дибутилолова [ $R_2Sn(OOCCH_3)_2$ ], дихлорида диэтил-, дифенил- и диоктилолова ( $R_2SnCl_2$ ) с себациновой,  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой и  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислотами.

В этом случае можно было предположить, что наличие у атома олова двух заместителей должно вызвать уменьшение взаимодействия электронодонорных групп одной цепи с атомом металла соседней цепи и повысить растворимость в органических растворителях получающихся полимеров, структура которых может быть представлена следующим образом \*:

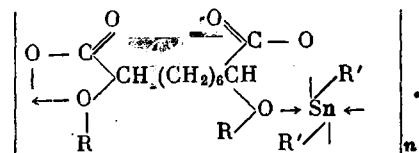
а) в случае себациновой кислоты



б) в случае  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой кислоты



в) в случае  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты



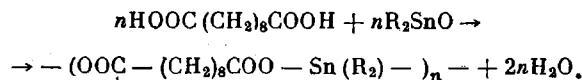
\* Возможность образования при этом циклических солей обсуждалась ранее [4] и представляется нам маловероятной.

Действительно, при взаимодействии диацетатов диэтил- и диизобутилолова с себациновой кислотой, взятых в эквимолекулярных количествах, в спиртовом растворе при 40—50° образуются продукты, состав которых близко отвечает составу структурного звена:



где R — этил, бутил.

Аналогичные по составу и свойствам продукты были получены в результате обычной реакции поликонденсации себациновой кислоты с окисью диэтил- и дибутилолова:



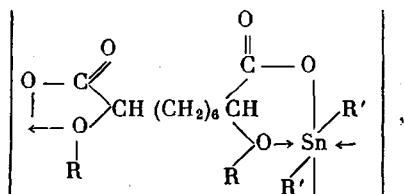
Выделенные продукты (твердые в случае диэтилолова с т. пл. 114° и смелообразные, постепенно размягчающиеся при повышении температуры, в случае диизобутилолова) легко растворяются в большом числе органических растворителей: полигалоидоуглеводородах, бензоле, этилацетате, анилине, пиридине, нитробензоле, бензальдегиде, аизоле; хуже при нагревании в спирте и ацетоне. Нерастворимы в петролейном и серном эфире, дioxane, воде.

Полимерные продукты с большими ароматическими и алифатическими радикалами у атома олова были получены взаимодействием дихлоридов диоктилолова и дифенилолова с себациновой кислотой в спиртовом растворе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося хлористого водорода.

Полученные продукты отличаются по своему составу от состава структурного звена и менее растворимы, что, вероятно, связано с увеличением жесткости цепи из-за большого объема заместителей и усилением межцепного взаимодействия в результате накопления ароматических циклов в цепи. Пониженное содержание углерода и олова с одновременным повышенным содержанием водорода указывает на возможность включения в состав продуктов молекул растворителя или воды, как это имеет место в случае получения низкомолекулярных комплексных соединений [4].

Растворы полученных полимерных продуктов, как и в случае таллий-содержащих полимеров [3], обладают незначительной вязкостью. Определение молекулярного веса эбулиоскопическим методом показало, что молекулярный вес полученных соединений в растворе не превышает 1000—1500. Это указывает на то, что связь карбоксильной группы с атомом металла в таких соединениях весьма лабильна и в результате в растворе, вероятно, имеет место частичный распад цепи полимера.

Увеличение прочности связи между атомом металла и карбоксильной группой может быть достигнуто введением дополнительных координационных связей между атомом металла и остатком кислоты. Для выяснения этого вопроса нами были получены оловосодержащие полимерные соединения на основе  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой и  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислот. В этом случае выделенные продукты по своему составу близко отвечают составу структурного звена полимера типа:



где R — H, метил; R' — этил, октил, фенил.

Температура плавления полученных полимерных продуктов, особенно на основе  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой кислоты, значительно выше, чем у соответствующих производных себациновой кислоты. Это указывает на то, что введение в  $\alpha$ -положение координационноспособных групп и в этом случае вызывает усиление межцепного взаимодействия и образование сетчатой структуры. Подтверждением этому является также резкое понижение растворимости этих соединений. Полимерные продукты на основе  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой кислоты растворяются только при нагревании в крезоле и уксусной кислоте, где можно ожидать при этом распада макромолекулы. Полимерные продукты на основе  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты по своей растворимости занимают промежуточное положение. Некоторые из этих продуктов растворяются в таких растворителях, как нитробензол, диметилформамид, пиридин. Однако, как и в случае продуктов на основе себациновой кислоты, вязкость растворов незначительна. Объясняется ли это сферической формой макромолекул или распадом цепи макромолекулы при растворении может показать дальнейшее исследование.

### Экспериментальная часть

1. Получение  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой и  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислот описано ранее [3]. 2. Диацетат диэтилолова, окись диэтилолова, диацетат дигидрололова, окись дигидрололова, дихлорид дифенилолова были получены по описанным методам [5]. 3. Дихлорид диоктилолова был получен диспропорционированием тетраоктилолова с хлорным оловом. Тетраоктилолово получали взаимодействием хлористого октилмагния с хлорным оловом в условиях, аналогичных для получения тетраэтилолова [5]. Полученный эфирный раствор тетраоктилолова тщательно промывали водой, сушили над  $MgSO_4$ , отгоняли эфир, а остаток, представляющий собой тетраоктилолово, выдерживали в вакууме в течение 1 часа при 1–2 мм. Диспропорционирование осуществляли при нагревании смеси хлорного олова и тетраоктилолова, взятых в эквимолекулярных количествах при 220–225° в течение 1 часа, затем при 235–240° – в течение 2 час., аналогично получению дихлорида ди-2-этилгексилолова [6]. Дихлорид диоктилолова имеет т. кип. 196°/2 мм и представляет собой бесцветное твердое вещество с т. пл. 31–33°.

Найдено, %: С 46,11; 46,10; Н 7,99; 8,10; Cl 17,9; 17,8.  
 $C_{16}H_{34}SnCl_2$ . Вычислено, %: С 46,15; Н 8,17; Cl 17,07.

4. Полимерные оловоорганические соединения. а) Взаимодействие дизамещенных оловоорганических соединений с себациновой кислотой. В случае диацетатов диэтил- и дигидрололова реакции проводили в растворе в абсолютированном этиловом спирте. Например, к спиртовому раствору диацетата диэтилолова (1 г в 20 мл  $C_2H_5OH$ ), нагретому до 78°, прибавляли по каплям при перемешивании спиртовый раствор себациновой кислоты (0,68 г в 20 мл  $C_2H_5OH$ ). Нагревание и перемешивание продолжали в течение часа. Выпавший осадок после охлаждения отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме при 80°. В случае дихлоридов диоктил- и дифенилолова реакции проводили аналогичным путем, с той разницей, что вместе с кислотой добавляли триэтиламин для связывания выделяющегося  $HCl$ . Реакцию окси диэтилолова с себациновой кислотой проводили сплавлением этих веществ, взятых в эквимолекулярных количествах, в токе азота при 170° до прекращения выделения воды. Состав полученных продуктов см. в табл. 1.

б) Полимерные продукты на основе  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой кислоты получали в основном из дихлоридов диалкил- и диарилолова в спиртовой среде в присутствии триэтиламина в условиях, аналогичных описанным выше (см. табл. 2).

в) Полимерные продукты на основе  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты получали при комнатной температуре взаимодействием спиртовых растворов дихлоридов диалкил- и диарилоловоорганических соединений с  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислотой в присутствии щелочи для связывания выделяющегося  $HCl$ . Выпавший продукт тщательно промывали водой для удаления  $KCl$  и спиртом для удаления непрореагировавших мономеров, а затем сушили в вакууме при 80°.

Если вместо дихлоридов применяли диацетаты диэтил- и дигидрололова лучшие результаты получались в случае реакции поликонденсации. Смесь диметилового эфира  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты и диацетата диалкилолова, взятых в эквимолекулярных количествах, нагревали в присутствии (15–20% от веса эфира) уксусной кислоты при 100° в течение 5 час., а затем при 170° – до прекращения выделения уксусной кислоты. После этого продукт промывали спиртом и сушили до постоянного веса. Полученные продукты представляют собой белые порошки, а в случае применения диметилового эфира  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты – прозрачные, постепенно размягчающиеся смолы (см. табл. 3).

Таблица 1

## Продукты взаимодействия дизамещенных оловоорганических соединений с себациновой кислотой

$R_2SnX_2$	Результаты анализа						Т.пл., °C	Приведенная вязкость	Примечания			
	найдено, %			вычислено, %								
	C	H	Sn	C	H	Sn						
Диацетат диэтилолова	46,38 46,22	7,62 7,71	27,97 27,95	44,4	6,96	31,4	114	0,04*	Растворим в органических растворителях			
Окись диэтилолова	44,31 44,30	7,03 7,00	33,22 33,42	44,4	6,96	31,4	—	0,014	То же			
Диацетат дигидрилолова	50,03 49,93	8,02 8,01	27,88 27,89	50,0	7,91	27,39	—	0,02	Густая вязкая смола, растворимая в органических растворителях			
Дихлорид диоктилолова	55,23 55,18	9,24 9,34	26,02 26,48	57,25	9,24	21,76	88	—	Хорошо растворяется только в крезоле			
Дихлорид дифенилолова	49,74 49,48	4,74 4,70	33,94 33,86	55,85	5,50	25,41	Не плавится	—	При 280° окрашивается в желтый цвет			

\* Вязкость определяли в 0,5%-ном бензольном растворе.

Таблица 3

Продукты взаимодействия оловоорганических соединений с  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислотой и ее диметиловым эфиром

$R_2SnX_2$	Результаты анализа						Т.пл., °C	Приведенная вязкость	Растворимость			
	найдено, %			вычислено, %								
	C	H	Sn	C	H	Sn						
Диацетат диэтилолова*	42,08 42,14	6,66 6,62	30,06 30,23	43,9	6,93	27,2	Смола	0,04	Бензальдегид, нитробензол, анилин, аизол, пиридин			
Диацетат дигидрилолова	46,97 47,10	7,65 7,57	28,05 28,10	48,7	7,76	24,05	То же	0,02	То же			
Дихлорид диоктилолова	55,32 55,06	9,21 9,24	24,27 29,35	55,6	8,94	19,7	*	—	В крезоле при нагревании			
Дихлорид дифенилолова	47,35 47,23	4,58 4,72	32,09 32,14	54,07	5,62	22,27	Не плавится. Желтеет выше 300°	—	Частично в бензоле, дихлорэтане, диметилформамиде. При нагревании растворяется в крезоле, триизтаноламина			

\* Продукт получен поликонденсацией с диметиловым эфиром  $\alpha,\alpha'$ -диметоксисебациновой кислоты.

Таблица 2  
Продукты взаимодействия оловоорганических соединений с  $\alpha,\alpha'$ -диоксисебациновой кислотой

$R_2SnX_2$	Результаты анализа						Т.п.л., °С	Примечания		
	найдено, %			вычислено, %						
	C	H	Sn	C	H	Sn				
Дихлорид ди-этилолова	41,43 41,35	6,95 7,06	28,81 28,46	41,20	6,40	29,02	204	Растворим в уксусной кислоте и в крезоле при нагревании		
Диацетат ди-этилолова	38,47 38,36	6,38 6,30	34,08 33,70	41,20	6,40	29,02	220 с разл.	То же		
Диацетат дигидрофенилолова	43,89 43,66	7,18 7,18	33,09 33,07	46,4	7,37	25,6	140—146 с разл.	»		
Дихлорид диоктилолова	54,51 54,39	8,98 8,88	20,31 20,32	54,10	8,67	20,6	148—150	Приведенная вязкость в пиридине 0,020		
Дихлорид диоктилолова	54,09 53,96	8,89 8,78	23,68 23,38	54,10	8,67	20,6	130—134*	Приведенная вязкость в пиридине 0,034		
Дихлорид дифенилолова	45,32 45,38	5,61 5,50	26,29 26,77	52,5	5,2	23,6	300 с разл.	Нерастворим		

\* Продукт получен на разделе двух фаз водного раствора калиевой соли диоксикислоты и эфирного раствора дихлорида диоктилолова.

### Выводы

1. Получены полимерные оловосодержащие продукты взаимодействием дикарбоновых кислот с оловоорганическими соединениями типа  $R_2SnX_2$ , где R — алкил, арил, а X — O, Cl,  $CH_3COO$ .

2. Показано, что полимерные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы атом металла с двумя алкильными заместителями (этил, изобутил), хорошо растворяются в органических растворителях. Соединения с высшими алкильными заместителями (октил) растворяются значительно хуже, и с ароматическими заместителями (фенил) практически не растворяются в органических растворителях.

3. Приведены возможные причины, объясняющие изменение растворимости оловосодержащих полимерных соединений в зависимости от характера заместителей у атома олова.

4. Показано, что введение метоксильных и особенно гидроксильных групп в  $\alpha$ -положение к карбоксильным группам дикарбоновой кислоты приводит к сильному понижению растворимости полимерных оловосодержащих соединений в органических растворителях.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. И. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 4, 1137, 1962.
4. H. Klug, J. Alexander, G. Sowles, Acta crystallogr., 2, 41, 1958.
5. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 5, Изд. АН СССР, 1947.
6. G. Kork, T. Neht, J. Appl. Chem., 7, 369, 1957.

**STUDIES IN COORDINATION POLYMERS. XV. REACTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS WITH DICARBOXYLIC ACIDS AND THEIR DERIVATIVES*****V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, T. A. Makarova*****S u m m a r y**

On reaction of dicarboxylic acids (sebacic) with organotin compounds of the type  $R_2SnX_2$ , where R—alkyl, aryl and X—O, Cl and  $CH_3COO$ , polymeric tin-containing compounds of the formula  $—OOC(CH_2)_8COO—Sn(R_2)—$ , are formed, the solubility of which in organic solvents varies with R. Compounds with the lower alkyl substituents (ethyl, isobutyl) are readily soluble, with higher alkyl substituents (octyl) are much less soluble and with aromatic substituents (phenyl) are practically insoluble. The incorporation of methoxy and, particularly, hydroxy groups in the  $\alpha$ -position to the carboxylic groups of the acid considerably lowers the solubility of the polymers in organic solvents.