

УДК 541.64:678.86

**ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
ВИНИЛГЕРМАНОВ**

***Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова,
В. Г. Филиппова***

В настоящей работе рассматриваются полимеризационные превращения алкенилгерманов, а именно *n*-пропенилтриметилгермана, изопропенилтриметилгермана, α -стирилтриметилгермана, имеющих заместители в α -и β -положении по отношению к кратной связи. Как было ранее установлено [1], все эти соединения показывают различную реакционную способность в реакции нуклеофильного присоединения к литийорганическим соединениям. Так, превращение пропенилгерманов за 5 час. проходит на 15–20%, тогда как стирилгерманы за это же время количественно реагируют с бутиллитием. Таким образом, введение электроакцепторного заместителя (фенильной группы) в молекулу винилгермана значительно повышает активность кратной связи.

Экспериментальная часть

Методика получения замещенных винилгерманов, очистка мономеров и растворителя, а также синтез *n*-бутиллита были аналогичны ранее описанным [2–5].

В табл. 1 представлены некоторые свойства исследованных соединений.

Полимеризацию замещенных винилгерманов проводили в эвакуированных (10^{-3} мм) запаянных ампулах с двумя отводами, к одному из которых присоединяли бюретку с инициатором, а другой подсоединяли к вакуумсоздающей системе. После «тренировки» ампулы в нее переконденсировали из градуированных мерников предварительно дегазированные мономер и растворитель, а затем вводили инициатор, и ампулу отпаявали. Концентрация *n*-бутиллита во всех опытах составляла 0,02 моль/л, концентрация мономеров 1,7–2,1 моль/л, температура 20°.

Таблица 1

Некоторые свойства замещенных винилгерманов

Соединение		Температура кипения, °С/мм	n_D^{20}	a_4^{20}
название	формула			
<i>n</i> -Пропенилтриметилгерман	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	101/752	1,4341	1,0045
Изопропенилтриметилгерман	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	97,5/747	1,4294	1,0006
α -Стирилтриметилгерман	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	57/2,5	1,5365	1,1379
β -Стирилтриметилгерман	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	83/4	1,5425	1,1441

Полимеризацию изопрена, бутадиена, метилметакрилата, акрилонитрила и стирола на карбанионах, полученных взаимодействием *n*-бутиллития с исследуемыми винилзамещенными германами, проводили в приборе, изображенном на рисунке. Прибор присоединяли к вакуумсоздающей системе через шлиф 1, к шлифу 2 присоединяли градуированную бюретку с рабочим раствором инициатора. Ампулу 3 тщательно эвакуировали и «тренировали», а затем переконденсировали в нее необходимое количество хроматографически чистых винилзамещенных германов и растворителя, предварительно дегазированных и обработанных порошком C_2H_5Li . После этого добавляли расчетное количество *n*-бутиллития и отпивали прибор по перетяжке 4. По истечении суток для α - и β -стирилтриметилгерманов и трех изо- и *n*-пропенилтриметилгерманов (предварительно контрольными опытами убеждались в том, что оцененное хроматографически количество свободного бутана после разложения реакционной массы водой не превышало количества бутана, растворенного в бутиллитии до начала реакции) прибор присоединяли к распределительной гребенке вакуумной установки через шлиф 5. После обычной подготовки ампулу заполняли предварительно дегазированными углеводородными мономерами и растворителем и отпивали от установки по перетяжке 7. Затем разбив бойком 8 мембранию 9, переливали раствор мономера к раствору карбаниона и, перепаяв перетяжку 10, выдерживали ампулу 3 при комнатной температуре определенное время.

Полимеризацию мономеров на карбанионах, полученных взаимодействием *n*-бутиллития с замещенными винилгерманами, проводили при 20°. К растворенным в гептане замещенным винилгерманам, концентрация которых составляла 0,6–1,2 моль/л, прибавляли раствор *n*-бутиллития в таком количестве, чтобы его содержание в реакционной массе было 0,005–0,02 моль/л. Во всех опытах количество замещенных винилгерманов брали в 30–200 раз больше, чем *n*-бутиллития.

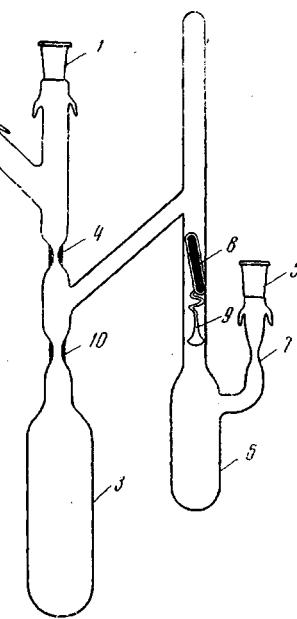
После полного исчерпания инициатора, когда параллельными опытами было показано отсутствие свободного *n*-бутиллития (хроматографический анализ), в полимеризационную систему добавляли испытуемые мономеры (акрилонитрил, метилметакрилат, стирол, бутадиен и изопрен) с таким расчетом, чтобы их концентрация составляла 1,1–5,9 моль/л. Полученные полимеры выделяли метанолом и анализировали.

Результаты и обсуждение

Как показали попытки полимеризации замещенных винилгерманов (табл. 1) в присутствии *n*-бутиллития, ни один из рассмотренных мономеров в указанных условиях не удалось превратить в полимер.

Однако из этих опытов можно заключить, что стадия инициирования проходит, по-видимому, довольно легко, о чем свидетельствует появление окраски после добавления инициатора в систему. В случае β -стирилтриметилгермана наблюдается ярко-красная окраска, α -стирилтриметилгерман дает оранжево-красную окраску, *n*-пропенилтриметилгерман — желтую, изопропенилтриметилгерман — не окрашен. Наличие окраски может быть связано с появлением карбанионов, образующихся в результате присоединения *n*-бутиллития к молекуле мономера. Вязкость системы во времени не увеличивалась, что свидетельствовало об отсутствии реакции полимеризации. После вскрытия ампулы, в которой проводили полимеризацию, окраска исчезала, а заметных количеств твердых или жидкых продуктов полимеризации не удавалось выделить.

Как нам представляется, отсутствие полимеризации могло быть следствием либо стерических затруднений, либо образования стабильных аддуктов присоединения, не способных вызвать полимеризацию как «своих», так и «чужих» мономеров. Известно, что наличие объемных заместителей у двойной связи играет важную роль на стадии роста цепи в момент присоединения очередного звена мономера к растущему карбаниону.



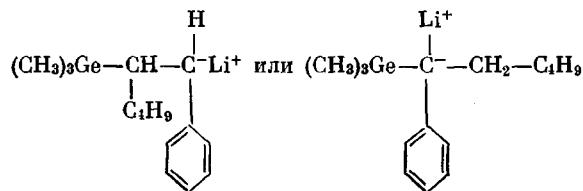
Прибор для полимеризации на карбанионах, полученных взаимодействием замещенных винилгерманов и *n*-бутиллития

Второе предположение легко было бы проверить, изучив полимеризационные превращения ряда широко распространенных углеводородных мономеров на карбанионах, полученных при взаимодействии замещенных винилгерманов с *n*-бутиллитием (при условии отсутствия в системе свободного инициатора).

В качестве объектов для исследования были выбраны акрилонитрил, метилметакрилат, стирол, бутадиен, изопрен, т. е. мономеры, полимеризация которых на алкилах лития хорошо изучена. Результаты опытов показали, что почти все перечисленные выше мономеры, кроме стирола, хорошо полимеризуются на карбанионах замещенных α -алкенилгерманов. Условия полимеризации и характеристика полученных полимеров приведены в табл. 2.

Анализ показал, что содержание германия (опыты 1, 2, 10, 11, 16, 17, 22 и 23) в полимерах акрилонитрила и метилметакрилата, полученных на всех четырех карбанионах, не превышал 1,6% (т. е. в макромолекуле содержится только 1 звено алкенилгермана). Таким образом, карбанионы замещенных триметилгерманов лишь вызывают полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата, но сами в реакции роста цепи не участвуют. По-видимому, карбанионы, имеющие на конце звено акрилонитрила или метилметакрилата, не присоединяют замещенные алкенилгерманы либо из-за своей слабой основности, либо из-за возможности изомеризации активного конца полимерной цепи с образованием устойчивого иона, не способного продолжить рост цепи [6, 7].

Иную картину наблюдали в случае полимеризации дивинила и изопрена на карбанионах, полученных из α - и β -стирилтриметилгерманов. При добавлении диенов к указанным карбанионам наблюдали постепенное исчезновение окраски с одновременным возрастанием вязкости системы. Контрольным опытом показано, что если прервать полимеризацию бутадиена через 2 часа (табл. 2, опыт 5) при превращении диена на 34%, то в полимере содержится только 1,6% германия, что свидетельствует о том, что на начальной стадии реакции полимеризуется только диен и количество вошедшего в полимерную цепь β -стирилтриметилгермана незначительно. В тех опытах, когда полимеризацию проводили до почти полного превращения диена, вновь появляется окраска, присущая карбанионам.



По-видимому, в данном случае не только карбанион, образованный из β -стирилтриметилгермана и *n*-бутиллития, присоединяет диен, но и карбанион, имеющий на конце звено диена, присоединяет β -стирилтриметилгерман, о чем свидетельствует появление окраски. Содержание германия в таком полимере составляет 4,1% (табл. 2, опыт 6), что соответствует 5 звеньям стирилтриметилгермана на каждые 95 звеньев бутадиена, вошедшего в полимерную цепь (при исходном мольном соотношении 90 мол. % бутадиена и 10 мол. % β -стирилтриметилгермана). После добавления новой порции диена в эту систему окраска снова исчезает, и добавленный диен вступает в реакцию полимеризации. Количество германия в полученном после вторичной добавки диена полимере возрастает.

Очевидно, в данном случае образуется сополимер, но из-за разных скоростей присоединения мономеров — диена и стирилтриметилгермана — к концам растущих цепей, последний, обладающий меньшей активностью, будет входить в полимерную цепь, в основном, в конце полимеризации после почти полного исчерпания в системе диенового мономера; причем

Таблица 2

Полимеризация ряда мономеров, инициированная карбанионами, полученными взаимодействием α - и β -замещенных винилтриметилгерманов и n -бутиллития

Опыт, №	Аддукт n -C ₄ H ₉ Li и винилгермана	Полимеризуемые мономеры	Условия реакции			Характеристика полимера				Теоретически вычисленный Ge, %	
			концентрация, моль/л			продолжительность полимеризации, часы	выход, %	вязкость полимера, дл/г	Ge, вес. %		
			винилгермана	бутиллития	полимеризуемого мономера						
1	$\begin{array}{c} H_3C_4? \\ \\ HC-C-HLi^+ \end{array}$	Акрилонитрил	0,74	0,019	4,32	0,5	37,0	0,62	1,5	1,61	
2	$\begin{array}{c} H_3C_4? \\ \\ HC-C-HLi^+ \end{array}$	Метилметакрилат	1,03	0,016	1,63	2,0	56,0	0,41	1,3	1,20	
3	$\begin{array}{c} H_3C_4? \\ \\ HC-C-HLi^+ \end{array}$	Стирол	0,72	0,009	1,60	—	—	—	—	—	
4	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Бутадиен (двукратное добавление)	0,77	0,005	5,93	72,0	99,3	1,1	7,2	0,12	
5	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Бутадиен	0,75	0,005	2,20	2,0	34,0	0,22	1,6	0,9	
6	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Бутадиен	0,76	0,006	2,80	24,0	98,0	0,56	4,1	0,25	
7	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Изопрен	0,70	0,018	3,30	24,0	83,0	0,18	1,6	1,50	
8	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Изопрен (двукратное добавление)	0,74	0,008	4,56	24,0	80,0	0,83	5,3	0,24	
9	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Винилтриметилсилан	0,53	0,013	2,40	24,0	41,0	0,24	—	—	
10	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Акрилонитрил	0,74	0,019	4,32	0,5	39,0	0,59	1,44	1,60	
11	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Метилметакрилат	1,03	0,016	1,63	2,0	62,0	0,52	1,40	1,20	
12	$\begin{array}{c} (CH_3)_3Ge \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Стирол	0,72	0,009	1,60	48,0	—	—	—	—	
13	$\begin{array}{c} C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Бутадиен (двукратное добавление)	0,74	0,009	5,1	72,0	97,0	0,70	6,5	0,24	
14	$\begin{array}{c} C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Изопрен	0,70	0,018	3,33	20,0	63,0	0,12	1,4	1,08	
15	$\begin{array}{c} C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Винилтриметилсилан	0,53	0,013	2,40	24,0	48,0	0,80	—	—	
16	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Акрилонитрил	0,65	0,021	3,8	0,5	20,0	0,4	1,33	1,29	
17	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Метилметакрилат	0,73	0,011	2,10	2,0	93,0	0,6	1,52	1,35	
18	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Стирол	0,62	0,021	1,84	48,0	—	—	—	—	
19	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Бутадиен	1,25	0,006	1,10	24,0	76,0	0,17	1,25	1,10	
20	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Изопрен	0,63	0,012	3,1	24,0	60,0	0,19	1,08	0,92	
21	$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ CH_3-CH-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Винилтриметилсилан	0,61	0,019	1,9	24,0	40,0	0,21	—	—	
22	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Акрилонитрил	0,65	0,021	3,8	0,5	39,0	0,9	1,71	1,82	
23	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Метилметакрилат	0,73	0,013	1,83	2,0	53,0	0,47	1,38	1,0	
24	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Стирол	0,62	0,021	1,84	48,0	—	—	—	—	
25	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Бутадиен	1,25	0,007	1,10	24,0	95,0	0,18	1,14	0,98	
26	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Изопрен	0,63	0,012	3,1	84,0	74,0	0,17	1,10	1,50	
27	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_4H_9CH_2-C-Li^+ \\ \\ Ge(CH_3)_3 \end{array}$	Винилтриметилсилан	0,61	0,019	1,9	24,0	74,0	0,26	—	—	

образуется полимер с чередующимися звеньями мономеров различной природы. Вязкость полученных сополимеров составила 1,1 дL/g для полибутадиена и 0,83 дL/g для полизопрена.

Структура образующегося полибутадиена мало отличается от структуры этого полимера, полученного при полимеризации, инициированной *n*-бутиллитием (табл. 3).

В случае полимеризации диенов на карбанионах, полученных взаимодействием *n*-бутиллития с метилзамещенными винилтриметилгерманами, содержание германия в полимерах не превышало 1,5% при почти количественном превращении диена. Очевидно, в каждой макромолекуле поли-

Таблица 3

Структура полибутадиена, образующегося под действием различных инициаторов, по данным ИК-спектроскопии

Инициатор полимеризации	Число звеньев, %		
	1,2-	транс-	цис-
<i>n</i> -Бутиллитий	7,0	45,5	47,5
Карбанион β -стирилтриметилгермана и <i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	10,5	41,5	48,0
Карбанион α -стирилтриметилгермана и <i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	12,5	39,5	48,0

диена содержится только одна германийорганическая группа (табл. 2, опыты 19, 20, 25, 26). По-видимому, пропенилгерманы значительно уступают по своей активности стирилгерманам, т. е. карбанионы на основе пропенилгерманов лишь вызывают полимеризацию диенов, но германийорганические мономеры не принимают участия в росте цепи.

При добавлении к карбанионам замещенных винилгерманов стирола окраска исчезает мгновенно, однако полимеризация не идет, так как, по-видимому, в системе образуются стабильные аддукты, не способные вызвать полимеризацию не только стирола, но и диена, добавленного к полученной реакционной смеси. Следует указать, что окраска, присущая карбанионам стирола, не появляется.

Таким образом, из рассмотрения данных о полимеризационных превращениях замещенных винилтриметилгерманов, можно сделать вывод, что ни метил-, ни фенилзамещенные винилгерманы не полимеризуются на алкилах лития, но образуют карбанионы, способные вызвать полимеризацию других мономеров. Карбанионы, полученные из фенил- и метилзамещенных винилгерманов, резко отличаются по своей активности в реакции полимеризации диенов. Если α - и β -стирилтриметилгерманы с диенами образуют сополимеры, то карбанионы метилзамещенных винилгерманов только инициируют полимеризацию диенов, но сами пропенилтриметилгерманы не принимают участия в росте полимерной цепи. Следовательно, отсутствие полимеризации замещенных винилгерманов обусловлено значительными стерическими затруднениями, вызываемыми заместителями у кратной связи и атома германия. Однако определенный вклад в изучаемые процессы вносит и активность образующихся карбанионов.

Выводы

- Изучены полимеризационные превращения акрилонитрила, метилметакрилата, изопрена, бутадиена, стирола на карбанионах, полученных взаимодействием *n*-бутиллития и замещенных винилгерманов.

2. Показано, что *n*-пропенилtrimетилгерман, изопропенилtrimетилгерман, α -стирилtrimетилгерман, β -стирилtrimетилгерман образуют активные карбанионы, хотя сами и не полимеризуются в присутствии *n*-бутиллития.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
12 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова, Н. В. Ушаков, М. В. Позднякова, Докл. АН СССР, 181, 4138, 1968.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Л. И. Тихонова, Докл. АН СССР, 172, 867, 1967.
3. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1966, 1727.
4. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A11, 2067, 1969.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Ж. органич. химии, 29, 392, 1953.
6. R. K. Graham, I. R. Panchak, M. I. Kampf, J. Polymer Sci., 44, 411, 1960.
7. P. Claes, G. Smets, Makromolek. Chem., 44—46, 212, 1961.

POLYMERIZATION TRANSFORMATIONS OF SUBSTITUTED VINYLGERMANIUM COMPOUNDS

*N. S. Namyotkin, S. G. Durgaryan, L. I. Tikhonova,
V. G. Philippova*

Summary

The polymer transformations of acrylonitrile, methyl methacrylate, isoprene, butadiene and styrene initiated by carbanions prepared from the interaction of *n*-butyl lithium and substituted vinylgermanium compounds were studied. The polymerization was carried out in a heptane solution at 20°C. It was shown that phenyl- and methyl-substituted vinylgermanium compounds sharply differ in their activity during diene polymerization. If α - and β -styryltrimethylgermanium compounds copolymerize with dienes, the carbanions of methyl substituted vinylgermanium compounds only initiate the polymerization of dienes but do not take part in the chain growth. Lithium alkylates do not polymerize substituted vinylgermanium compounds.