

Л. С. МЕЛЬНИЧЕНКО, А. Н. РОДИОНОВ, Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОСТАНИРОВАНИЯ СТИРОЛА МЕТОДОМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

В литературе неоднократно отмечалось, что в реакциях гидростаннирования оловоорганические гидриды ароматического ряда более активны, чем гидриды алкилолова (1). Однако имеющиеся данные носили качественный характер. Какие-либо сведения о поведении в этих реакциях дигидридов алкилфенилолова вообще отсутствовали.

В настоящей работе методом и.-к. спектроскопии нами изучена реакция гидростаннирования стирола гидридами триалкил-, диалкил-, алкилфенил- и дифенилолова. Поскольку оловоорганические гидриды легко окисляются кислородом воздуха, все операции с ними проводились в атмосфере сухого аргона. Стехиометрические количества компонентов смешивались без растворителя и выдерживались при температуре 30 или 70° С. За ходом реакции следили по изменению интенсивности полос валентных колебаний Sn—H (1800—1850 см⁻¹) в и.-к. спектрах проб, отобранных из реакционной смеси через определенные промежутки времени. И.-к. спектры измерялись на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в области призмы NaCl.

Рис. 1. Изменение интенсивности полосы поглощения Sn—H во времени в реакциях гидростаннирования стирола оловоорганическими гидридами при 30° (А) и при 70° (Б): 1 — (C₆H₅)₂SnH₂; 2 — (C₂H₅)₂·(C₆H₅)SnH₂; 3 — (C₄H₉)₂SnH₂; 4 — (C₂H₅)₃·SnH; 5 — (C₄H₉)₂·(C₆H₅)SnH₂; 6 — (C₂H₅)₂·SnH₂.

В качестве величины, характеризующей интенсивность и.-к. поглощения, взят коэффициент поглощения в максимуме полосы

$$k_{(\nu)} = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} / lC.$$

где $I_0(\nu)$ — интенсивность падающего света; $I(\nu)$ — интенсивность прошедшего света; l — толщина слоя вещества в см; C — концентрация вещества в мол/л. На рис. 1А показаны изменения интенсивности полос $\nu_{\text{Sn-H}}$ во времени при 30° для смесей дигидридов дибутил-, этилфенил- и дифенилолова со стиролом. Из полученных экспериментальных данных можно заключить, что в этих условиях дигидрид дибутилолова практически не реагирует со стиролом, в то время как с дигидридом дифенилолова реакция заканчивается в течение нескольких часов. Дигидрид этилфенилолова занимает промежуточное положение.

Еще более отчетливая зависимость скорости реакции гидростаннирования стирола от природы радикалов в оловоорганических гидридах наблюдается при 70°. Как видно из рис. 1Б, скорости реакции гидростаннирования стирола примерно одинаковы для обоих исследованных дигидридов

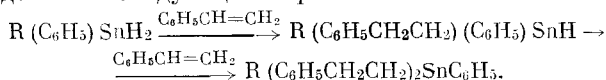
* Везде n-C₄H₉.

Состав реакционной смеси	$\nu_{\text{Sn-H}}$, см^{-1}			
	в начале реакции	в конце реакции	$R_2^2 \cdot nH_2$	$R_3^2 \cdot nH$ (1)
$(C_2H_5)_2SnH_2 + 2St^*$	1828	1800	1822	1800
$(C_4H_9)_2SnH_2 + 2St$	1830	1800	1835	1815
$(C_2H_5)(C_6H_5)SnH_2 + 2St$	1845	1810	—	—
$(C_4H_9)(C_6H_5)SnH_2 + 2St$	1845	1810	—	—
$(C_6H_5)_2SnH_2 + 2St$	1850	1825	1855	1840

* $St-C_6H_5CH=CH_2$

диалкилолова и заметно возрастают при переходе к дигидридам алкилфенилолова. Что касается дигидрида дифенилолова, то при 70° он реагирует со стирилом настолько быстро, что надежных данных получить не удалось.

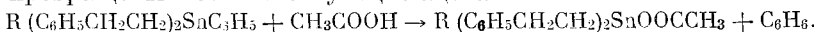
При гидростаннировании стирилола оловоорганическими дигидридами наряду с падением интенсивности полос $C=C$ и $Sn-H$ наблюдается заметное смещение последней в сторону меньших волновых чисел (табл. 1). Этот факт согласуется с литературными данными о прохождении реакции гидростаннирования олефинов оловоорганическими дигидридами через стадию образования соответствующих моногидридов (1). По-видимому, гидростаннирование стирилола дигидридами алкилфенилолова можно представить следующим образом:



Следует отметить, что дигидриды алкилфенилолова устойчивы в условиях проведения эксперимента. Это было доказано выделением конечных продуктов реакции (после нагревания реакционной смеси при 70° в течение 25—30 час.). Образующееся этил-бис-(2-фенилэтил)-фенилолово представляет собой маслянистую жидкость с т. кип. $187-188^\circ/0,007$ мм, n_D^{20} 1,5948, d_4^{20} 1,2340. MR_D найдено 119,57; вычислено 118,06. Выход вещества составляет 80,3%.

Бутил-бис-(2-фенилэтил)-фенилолово (выход 72,6%) имеет т. кип. $188-190^\circ/0,02$ мм, n_D^{20} 1,5814, d_4^{20} 1,2030. MR_D найдено 128,27; вычислено 127,35.

Полученные соединения охарактеризованы полным элементарным анализом и и.к. спектрами. С целью дополнительной идентификации они были превращены в соответствующие ацетаты:



Выходы ацетатов этил- и бутил-бис-(2-фенилэтил)-олова составляли 77,9 и 88,7%, т. пл. $93-94$ и $73-74^\circ$ соответственно. Их состав подтвержден полным элементарным анализом. В фильтрате методом газо-жидкостной хроматографии доказано наличие бензола.

Ацетаты этил- и бутил-бис-(2-фенилэтил)-олова представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, кроме холодного гексана или петролейного эфира. Умеренно растворяются на холоду, хорошо при нагревании в ледяной уксусной кислоте. В и.к. спектрах этих веществ имеется интенсивная полоса в области 1565 см^{-1} , характерная для валентных колебаний карбонильной группы в оловоорганических ацилатах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Н. G. Kuivila, Advances in Organometallic Chemistry, N. Y.—London, 1964, p. 47.