

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Normant, Bull. Soc. chim. France, 1968, 791.
2. J. E. Mulvaney, R. L. Markham, J. Polymer Sci., B4, 343, 1966.
3. G. Friedman, M. Brini, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1420.
4. J. E. Figueruelo, D. J. Worsfold, Europ. Polymer. J., 4, 439, 1968.
5. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 8, 681, 1966.
6. A. Cserhelyi, J. Chaudhuri, E. Franta et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 7129, 1967.

УДК 66.095.264:678.744

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

*Глубокоуважаемый редактор!*

Ранее мы сообщали, что в присутствии неорганического комплексообразователя  $ZnCl_2$  скорость радикальной полимеризации аллильных мономеров (аллилацетата, аллилового спирта (АС)) и молекулярные веса образующихся полимеров существенно возрастают [1—3].

Для выяснения причин изменения характера полимеризации в этих системах необходимо было оценить влияние комплексообразователя (КО) на элементарные реакции полимеризации.

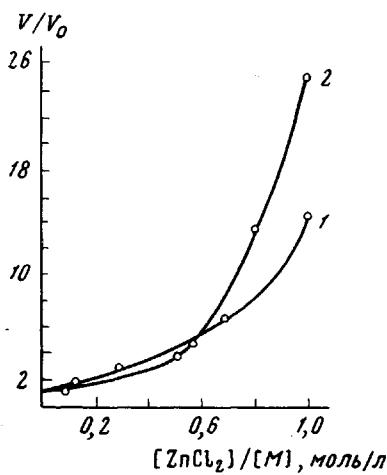
Известно, что основными причинами малой скорости полимеризации аллильных мономеров и низких молекулярных весов получаемых полимеров являются, с одной стороны, легкость отрыва водорода  $\alpha$ -метиленовой группы, а с другой — малая активность возникающих при этом аллильных радикалов. Можно было предположить, что образование комплекса с участием функциональной группы аллильного мономера приведет к изменению подвижности водородных атомов в соседней  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группе или к изменению свойств аллильного радикала передачи цепи подобно тому, как это наблюдается для комплексно связанных радикалов винильных мономеров [4, 5].

Поэтому представляло интерес изучить полимеризацию аллильных мономеров, у которых в отличие от изученных нами ранее как двойная связь, так и соседняя с ней метиленовая группа не сопряжены с группой, образующей комплекс. В качестве

такого мономера был синтезирован гомолог аллилового спирта — аллилкарбинол ( $AK$ )  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2OH$ . Синтез проводили по разработанной нами методике взаимодействием аллилмагнийбромида [6] с газообразным формальдегидом в токе сухого аргона при температуре не выше 5°. Выход  $AK$  72—75%, т. кип. 112,9°,  $n_D^{20}$  1,4142.

При смешении  $AK$  с  $ZnCl_2$  полоса валентных колебаний OH-группы в области 3300  $cm^{-1}$  заметно уширялась, колебания связи C=C не меняются. Такие же изменения имеют место и при смешении  $ZnCl_2$  с АС. Это указывает на образование комплекса с OH-группой обоих мономеров.

На рисунке, кривая 1, приведена зависимость скорости полимеризации  $AK$  от  $[ZnCl_2] / [M]$ . На кривой 2 дана для сравнения аналогичная зави-



Зависимость относительной скорости полимеризации АС, АК от мольного соотношения  $[ZnCl_2] / [M]$ . Мощность дозы 300 р/сек, 20°

такого мономера был синтезирован гомолог аллилового спирта — аллилкарбинол ( $AK$ )  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2OH$ . Синтез проводили по разработанной нами методике взаимодействием аллилмагнийбромида [6] с газообразным формальдегидом в токе сухого аргона при температуре не выше 5°. Выход  $AK$  72—75%, т. кип. 112,9°,  $n_D^{20}$  1,4142.

При смешении  $AK$  с  $ZnCl_2$  полоса валентных колебаний OH-группы в области 3300  $cm^{-1}$  заметно уширялась, колебания связи C=C не меняются. Такие же изменения имеют место и при смешении  $ZnCl_2$  с АС. Это указывает на образование комплекса с OH-группой обоих мономеров.

На рисунке, кривая 1, приведена зависимость скорости полимеризации  $AK$  от  $[ZnCl_2] / [M]$ . На кривой 2 дана для сравнения аналогичная зави-

симость для АС. Видно, что скорости полимеризации обоих мономеров заметно возрастают с ростом мольного отношения  $[ZnCl_2] / [M]$ . Скорость полимеризации АК лишь немногого ниже, чем у АС. В обоих случаях продукты полимеризации представляют собой твердые, высокомолекулярные полимеры.

Таким образом, введение метиленовой группы в молекулу аллилового спирта не приводит к резкому уменьшению влияния КО на полимеризацию в присутствии КО. Можно заключить, что механизм влияния КО на полимеризацию аллильных соединений не сводится к химической активации комплексообразователем двойной связи мономера, радикала роста, аллильного радикала передачи цепи и к изменению подвижности водородных атомов  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группы, а заключается в увеличении вероятности продолжения цепи при связывании мономера и радикала в общий координационный комплекс. Подробнее механизм полимеризации аллильных соединений в присутствии комплексообразователей будет рассмотрен в отдельном сообщении.

Поступило в редакцию      *B. Ф. Корнильева, Г. С. Георгиев, В. П. Зубов,*  
4 III 1969                        *B. А. Кабанов, Л. С. Полак*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 299, 1967.
2. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Procceed. Second. Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, стр. 493.
3. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **C23**, 147, 1968.
4. М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
5. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **185**, 102, 1969.
6. А. Н. Несмиянов, С. Т. Иоффе, Методы элементоорганической химии, сб. 8. Изд-во. АН СССР, 1958, стр. 41.

УДК 66.095.26:678.746

#### СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛПИРИДИНИЯ НА МАКРОАНИОНАХ ПОЛИФОСФАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Ранее сообщалось о цвиттерионной полимеризации солей 4-винилпиридина (4-ВП) в разбавленных водных растворах в присутствии карбоцепных макроанионов (матричная полимеризация) [1—3].

Прочность полимерных комплексов, образующихся в результате полимеризации в этих условиях, обусловленная кооперативным взаимодействием между противоположно заряженными полимерными цепями, затрудняет отделение полученного поли-4-ВП от исходных матриц, которое необходимо для изучения его строения и свойств.

Мы изучали полимеризацию 4-ВП в водных растворах на полифосфатных макроанионах, цепи которых можно легко разрушить гидролизом. Кинетические измерения (результаты будут опубликованы) показали, что для полифосфатов с разными среднечисловыми коэффициентами полимеризации ( $\bar{P}_n = 100$  и  $\bar{P}_n = 33$ ) наблюдаемые на опыте закономерности хорошо согласуются с предложенной кинетической схемой полимеризации 4-ВП в присутствии полимерных матриц [3]. Наряду с этим характер зависимости начальной скорости полимеризации от pH раствора и третий порядок