

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том XII (Б)

1970

№ 12

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

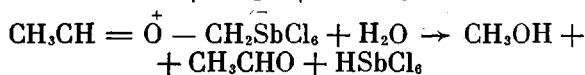
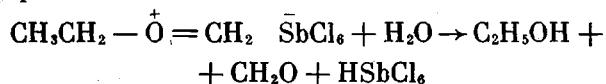
УДК 541.64:678.64

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМАЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами впервые получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что карбоксониевые ионы подобно карбониевым изомеризуются с образованием ионов, имеющих большую стабильность по сравнению с исходными.

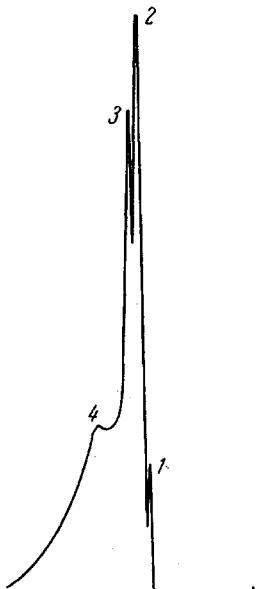
Можно было полагать, что ион $R - CH_2 - \overset{+}{O} = CH_2$ будет с наибольшей вероятностью существовать в изомеризованной форме $R - CH = \overset{+}{O} - CH_3$, где стабилизация положительного заряда наибольшая. В связи с этим была проведена реакция взаимодействия соединения $(C_2H_5OCH_2)^+SbCl_6^-$ (полученного при смешении $SbCl_5$ с избытком $C_2H_5O \cdot CH_2Cl$) с водой. На схеме показаны пути реакции в случае неизомеризованной и изомеризованной форм



Как видно из приведенной на рисунке хроматограммы смеси после гидролиза, основными продуктами его являются ацетальдегид и метанол. Аналогично, в продуктах гидролиза соединения

$[CH_3CH_2CH_2OCH_2]^+SbCl_6^-$ были найдены пропионовый альдегид и метанол. Эти данные указывают на протекание процесса изомеризации в карбоксониевом ионе, который можно рассматривать как внутримолекулярный гидридный переход в отличие от хорошо известного межмолекулярного гидридного перехода в реакциях карбоксониевого иона $CH_3 - \overset{+}{O} = CH_2$ с молекулами 1,3-диоксолана и триоксана.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что существование активного центра при полимеризации циклических формалей в форме карбоксониевого иона является крайне маловероятным. В случае, если бы активным центром являлся карбоксониевый ион (как это предполагается многими авторами), полиформали должны были бы содержать боковые метоксильные группы, чего не наблюдается на опыте.



Хроматограмма реакционной смеси после гидролиза: 1 — CH_2O , 2 — CH_3CHO , 3 — CH_3OH , 4 — C_2H_5OH

Этот вывод хорошо согласуется с предложенной ранее авторами структурой активного центра при полимеризации 1,3-диоксолана разветвленным оксониевым ионом [1, 2].

Поступило в редакцию
25 V 1970

Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг,
В. А. Пономаренко

ЛИТЕРАТУРА

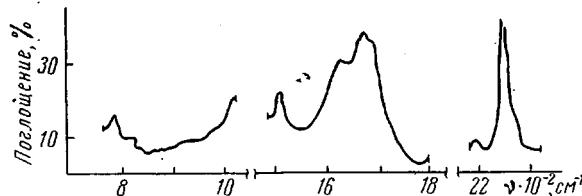
1. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1122, 1969.
2. Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, пр-нт 2/05.

УДК 541.64:537.531:678.745

СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ γ -ОБЛУЧЕННОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АКРИЛОНИТРИЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Для понимания низкотемпературной радиационной полимеризации в кристаллическом состоянии особое значение имеют данные о структуре полимерных продуктов реакции, образующихся при температуре облучения. Нами впервые была исследована структура этих продуктов, которые обычно теряются в массе полимера, образующегося при разогреве облученных кристаллов до температуры плавления. Для выделения полимера из γ -облученных при -196° кристаллов акрилонитрила (АН) мы растворяли облученные кристаллы в смеси HCl — хлористый этил при -150° . Облучению подвергали стабильные кристаллы низкотемпературной модификации АН, имеющие один фазовый переход при -113° [1]. Выделенный полимер



ИК-спектр продуктов низкотемпературной полимеризации γ -облученного кристаллического акрилонитрила

образуется частично в ходе γ -облучения, частично при пост-полимеризации в интервале температур -196 — 150° . Анионную полимеризацию АН в жидкости ингибировали введенным специально HCl; в качестве ингибитора радикальной полимеризации добавляли следы бензохинона. Выход полимера при дозах 1—2,5 Mrad составлял 0,3%, молекулярный вес ~ 1500 . В ИК-спектре полимера (рисунок) наблюдается интенсивная полоса при 1675 cm^{-1} , относящаяся к связям $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$. Поскольку в спектре