

может быть обусловлено уменьшением реакционной способности двойной связи во фторстиролах из-за взаимодействия заместителей в радикале и мономере, которое сильно ослаблено донорным влиянием бензольного ядра в мономере и относительно малыми донорными свойствами заместителя в радикале ( $e = -0,8$ ).

Преобладанием взаимодействия  $\beta$ -заместителей в мономере с заместителями в радикале над уменьшением активности двойной связи, видимо, объясняется также высокая реакционная способность производных малеиновых и фумаровых кислот в реакциях сополимеризации с электронодонорными мономерами, например стиролом.

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Выход, %
мол. %				
60	40	20,0	80,0	5
75	25	40,5	59,5	10

Вследствие различий в степени полярного влияния  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителей реакционная способность  $\alpha$ ,  $\beta$ -замещенных мономеров не может быть описана в рамках схемы  $Q - e$ . Она может быть охарактеризована при разложении свободной энергии активации на слагаемые, учитывающие раздельное влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителей [6], однако для количественной реализации такой программы имеющихся данных недостаточно.

#### Выводы

На примере радикальной сополимеризации изопрена с перфторомономерами выяснено, что влияние полярных свойств  $\beta$ -заместителей на реакционную способность  $\alpha, \beta$ -замещенных мономеров преобладает над полярным влиянием  $\alpha$ -заместителей и обоснован механизм этого явления.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
12 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ю. Л. Спири в, Высокомолек. соед., **1**, 1526, 1959.
2. А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Сб. Карбоцепные полимеры, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
3. М. М. Котон, К. А. Кочешков, А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Н. С. Гаштольд, Высокомолек. соед., **Б9**, 240, 1967.
4. А. Л. Клебанский, О. А. Тимофеев, Ж. общ. химии, **30**, 60, 1960.
5. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964.
6. Ю. Л. Спири в, Успехи химии, **38**, 1201, 1969.

УДК 541.64:547.317.8

### О ПОЛУЧЕНИИ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ СОЧЕТАНИЕМ $\alpha$ , $\omega$ -ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

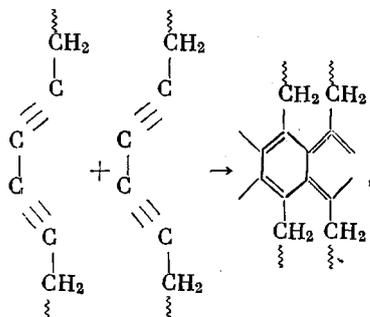
*Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, И. С. Цатурян,  
С. Г. Мацюян*

Ранее было показано, что окислительное сочетание диацетиленовых соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группировками [1, 2] в отличие от биспропаргиловых производных [3] приводит к образованию растворимых, плавких полимеров.



рирования связан с наличием  $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2$  группировок в цепи. Растворимость синтезированных нами полимеров и сополимеров объясняется в первую очередь уменьшением содержания, а также нарушением регулярности расположения именно этих групп. В пользу такого подтверждения говорит также отсутствие способности структурирования у бромированных полимеров и сополимеров.

В спектрах структурированных полимеров и сополимеров обнаруживаются частоты поглощения в области  $1545-1550$  и  $1565-1570\text{ см}^{-1}$ , характерные для ароматических систем. По-видимому, в первоначально образующихся растворимых полимерах в конденсированном состоянии параллельно расположенные диацетиленовые участки могут уплотняться по схеме



что и является причиной структурирования. В литературе имеется указание об образовании аналогичных ароматических лестничных систем при фотополимеризации мономерного дека-4,6-диин-1,10-диола в кристаллическом состоянии [4].

В растворах, где затруднено плотное сближение и параллельное расположение макромолекул, все синтезированные нами полимеры и сополимеры устойчивы и их можно хранить неограниченно долгое время.

### Экспериментальная часть

Глицидиловые эфиры диметилэтинилкарбинола, 1-этинилциклогексанола [5],  $\alpha,\gamma$ -дифиры глицерина и пропаргилового спирта (III), а также диметилэтинилкарбинола (IV) [2] синтезированы ранее описанным методом.

Глицидиловый эфир метилтрет.бутилэтинилкарбинола. Конденсацией метилтрет.бутилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином по методике [2] получен метилтрет.бутилэтинилметокси-3-хлорпропанол-2 (выход 64,0%); т. кип.  $75-6^\circ / 1\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4635;  $d_4^{20}$  1,0241.

Найдено, %: Cl 16,19;  $MR_D$  58,88.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$ . Вычислено, %: Cl 16,21;  $MR_D$  59,03.

Дегидрохлорированием этого хлоргидрина получен глицидиловый эфир метилтрет.бутилэтинилкарбинола (выход 88,1%); т. кип.  $45^\circ / 1,5\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4494;  $d_4^{20}$  0,9333.

Найдено, %:  $MR_D$  52,42; C 72,28; H 10,02.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено, %:  $MR_D$  52,08; C 72,48; H 9,95.

Получение смешанных  $\alpha,\gamma$ -дифиры глицерина I. В 28 г (0,5 моля) пропаргилового спирта растворяли 0,28 г (1%) натрия и добавляли 0,05 моля глицидилового эфира соответствующего третичного ацетиленового спирта. Реакционную смесь нагревали 6 час. при  $50^\circ$  и обрабатывали обычным образом. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных 1-диметилэтинилметокси-, 1-(1-этинилциклогексил)- и 1-метилтрет.бутилэтинилметокси-3-этинилметокси-пропанолов-2 приведены в табл. 1.

Окислительное сочетание I и совместное сочетание III и IV проводили по ранее описанному методу [1, 2]. Полимеры и сополимеры очищали осаждением из реакционной смеси водой, после чего из растворов в диметилформамиде сначала разбавленной (1:10) соляной кислотой и затем водой. В табл. 2 и 3 приведены выходы и данные элементного анализа полимеров.

По обогащению сополимеров пропаргиловым компонентом III их цвет меняется от желтого до темно-коричневого.

Бромирование полимера II ( $R = R' = \text{CH}_3$ ). Раствор 1,9 г свежеприготовленного полимера в 30 мл диметилформамида титровали бромом на свету. После осаждения в воде и высушивания в вакууме (12 мм) при  $54^\circ$  получено 3,2 г (62,7%) бромированного полимера в виде желтого порошка с  $[\eta] = 0,06$  (в диметилформамиде, при  $20^\circ$ ).

Таблица 1

Некоторые свойства  $\text{CH} \equiv \text{CC}(\text{RR}')\text{OCH}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

R	R'	Выход, %	Т. кип. °C/1,5 мм	Брутто- формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		C, %		H, %	
							найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
$\text{R} + \text{R}' = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---}(\text{CH}_2)_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3$		83,9	92	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$	1,4625	1,0084	53,55	53,81	67,09	67,32	7,51	8,22
		75,6	127-8	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$	1,4882	0,9773	67,35	67,66	70,47	70,56	9,40	9,30
		78,9	113	$\text{C}_{14}\text{O}_{22}\text{O}_3$	1,4645	0,9459	65,13	65,46	71,12	71,16	8,69	8,53

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров  $\text{---}[\text{---C} \equiv \text{CC}(\text{RR}')\text{OCH}_2 \begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{HCH}_2\text{C} \equiv \text{C---} \\ \text{OH} \end{matrix}]_n\text{---}$

R	R'	Выход полиме- ра, %	$[\eta]$ в ДМФ при 20°, дл/г	Внешний вид полимера	C, %		H, %	
					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
$\text{R} + \text{R}' = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---}(\text{CH}_2)_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3$		96,0	—	Коричневый, кау- чукоподобный	68,02	68,02	7,25	7,26
		77,8	0,16	Желтый, порош- кообразный	70,96	71,77	7,79	7,74
		63,8	0,15	То же	70,85	71,11	8,50	8,53

Таблица 3

Совместное окислительное сочетание мономеров (III) и (IV)

Мольное соотношение III : IV	Выход сополимера, %	C *, %		H *, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено
1 : 3	67,3	68,76	68,54	8,38	8,63
1 : 1	54,9	68,00	67,32	7,50	8,22
3 : 1	55,7	66,53	65,91	7,69	7,74
19 : 1	70,7	64,79	64,62	6,90	7,31

\* Вычисленные значения рассчитаны для азеотропного сополимера.

Найдено, %: C 26,56; H 2,55; Br 63,22.  $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_4)_n$ . Вычислено, %: C 25,71; H 2,75; Br 62,20.

Бромирование сополимера V с мольным соотношением 1:1. Аналогично вышеописанному из 1,6 г сополимера получено 3,6 г (84,2%) бромированного продукта с  $[\eta] = 0,1$ .

Найдено, %: C 27,01; H 3,50; Br 60,42.  $(\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Br}_3)_n$ . Вычислено, %: C 25,61; H 3,13; Br 61,96.

Бромированные продукты в конденсированном состоянии не структурируются.

### Выводы

1. Показано, что при окислительном сочетании пропаргиловых эфиров, содержащих одновременно первичную и третичную ацетиленовые группировки, а также при совместном сочетании биспропаргилового соединения и соответствующего производного с концевыми третичными ацетиленовыми группировками образуются растворимые диацетиленовые полимеры.

2. Найдено, что диацетиленовые полимеры в конденсированном состоянии проявляют различную склонность к структурированию в зависимости от содержания первичной диацетиленовой группировки  $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2-$ , регулярности его расположения, а также объема заместителей в полимерной цепи.

3. Предложен механизм структурирования диацетиленовых полимеров в конденсированном состоянии.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
15 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 23, 716, 1970.
3. Ю. П. Кудрявцев, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 87; А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1343, 1852; 1964, 733; В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Узб. химич. ж., 1964, № 1, 67; Докл. АН СССР, 155, 1140, 1964.
4. F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82, 1957.
5. С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, Арм. химич. ж., 19, 275, 1966.

УДК 541.64:547.341

### СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*А. И. Вали, З. А. Роговин, Л. С. Слеткина,  
Ю. А. Чебурков*

В литературе описан синтез, полимеризация и в некоторых случаях сополимеризация ряда алкиловых эфиров винилфосфиновой кислоты от диметилового до ди-*n*-амилового [1, 2], а также  $\beta, \beta'$ -ди-хлорэтилового [3] и дибензилового эфиров [1].

Синтез этих соединений осуществляли действием спиртовых растворов КОН [3] или триэтиламина [1] на соответствующие эфиры  $\beta$ -хлор- или  $\beta$ -бромэтилфосфиновой кислоты или взаимодействием хлорангидрида винилфосфиновой кислоты с соответствующими спиртами [2, 4].

Большой интерес представляет синтез фторалкиловых эфиров винилфосфиновой кислоты, так как наличие фтора в молекуле должно существенно влиять на химические и физические свойства производных винилфосфиновой кислоты. Результаты проведенных нами исследований в этой области кратко изложены в данной статье.

Объектом исследования явились  $\alpha, \alpha$ -дигидро- и  $\alpha, \alpha, \gamma$ -тригидроперфторбутиловые эфиры винилфосфиновой кислоты, синтез которых осуществляли путем отщепления хлористого водорода от соответствующих эфиров  $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты, полученных двумя методами.

По первому методу фторалкиловые эфиры  $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты получены аналогично [5] взаимодействием хлорангидрида  $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты со спиртом; по второму — смесь хлористого алюминия, треххлористого фосфора и дихлорэтана обрабатывали соответствующим спиртом [1].

Выход и характеристика фторалкиловых эфиров  $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты приведены в табл. 1.