

2. Найдено, что диацетиленовые полимеры в конденсированном состоянии проявляют различную склонность к структурированию в зависимости от содержания первичной диацетиленовой группировки $-\text{CH}_2\text{C}=\text{CC}=\text{CCH}_2-$, 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

- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мадоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мадоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мадоян, Арм. химич. ж., 23, 716, 1970.
- Ю. П. Кудрялев, 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.
- F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82, 1957.
- С. Г. Мадоян, 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 β,β' -ди-хлорэтилового [3] и дibenзилового эфиров [1].

Синтез этих соединений осуществляли действием спиртовых растворов KOH [3] или триэтиламина [1] на соответствующие эфиры β -хлор- или β -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 α,α -дигидро- и α,α,γ -тригидроперфторбутиловые эфиры винилфосфиновой кислоты, синтез которых осуществляли путем отщепления хлористого водорода от соответствующих эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты, полученных двумя методами.

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

Выход и характеристика фторалкиловых эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты приведены в табл. 1.

Физические константы фторалкиловых эфиров, синтезированных двумя описанными методами, полностью совпадают.

Как видно из табл. 1, выход фторалкиловых эфиров, полученных по второму методу, значительно выше. Следует отметить, что нефторированый аналог исследуемых фторалкиловых эфиров — ди-*n*-бутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получается по второму методу с выходом лишь 55% [1].

Превращение эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты в эфиры винилфосфиновой кислоты осуществляли обработкой β -хлорэтилового эфира триэтиламином в течение 3 час. при 30—40°, 3 час. при 50—60° и 3 час. при 80°. Свойства полученных по этой схеме фторалкиловых эфиров винилфосфиновой кислоты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Фторалкиловые эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты

Эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты	Выход, % *	T. кип., °C/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}
Ди- <i>a,a</i> -дигидроперфторбутиловый	41	92—93/2	1,3435	1,616
	89			
Ди- <i>a,a,\gamma</i> -тригидроперфторбутиловый	37	109—110/2	1,3565	—
	69			

* В числителе — по первому, в знаменателе — по второму методу.

Таблица 2

Фторалкиловые эфиры винилфосфиновой кислоты

Эфир винилфосфиновой кислоты	Выход, %	T. кип., °C/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}
Ди- <i>a,a</i> -дигидроперфторбутиловый	85	81—82/3	1,3328	1,5986
	87			

Выход соответствующего нефторированного эфира винилфосфиновой кислоты в аналогичных условиях составляет 40% [1]. Строение полученных продуктов подтверждено методами ИК-спектроскопии и ЯМР- F^{19} .

Полученные фторалкиловые эфиры винилфосфиновой кислоты были подвергнуты полимеризации нагреванием при 65° в атмосфере аргона в присутствии перекиси бензоила. При пагревании в течение 12 час. ди-*a,a,\gamma*-тригидроперфторбутиловый эфир винилфосфиновой кислоты превратился в прозрачную вязкую массу, растворимую в спиртах, кетонах, эфирах. Из ди-*a,a*-дигидроперфторбутилового эфира после нагревания в течение 12 час. был получен с 92%-ным выходом стеклообразный полимер, растворимый в метиловом эфире перфтормасляной кислоты и нерастворимый в спиртах, кетонах, диметилформамиде, CCl_4 , дихлорэтане. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера ди-*a,a*-дигидроперфторбутилового эфира винилфосфиновой кислоты в метилперфторбутирате равна 0,1.

При изучении термомеханических характеристик полимера ди-*a,a*-дигидроперфторбутилового эфира винилфосфиновой кислоты на весах Кар-

гина найдено, что температура стеклования этого полимера составляет 140° , а температура его течения 250° . Это дает возможность сделать вывод о высокозластических свойствах этого продукта. При термогравиметрическом анализе полимера показано, что потеря веса полимера начинается при 280 — 300° . Значительная потеря веса наблюдается при прогревании полимера от 300 до 400° , когда вес остатка понижается с 96 — 97 до 35% .

Количество поглощаемой влаги для исследуемого полимера после выдерживания в течение 500 час. при относительной влажности 65% составляет 0% . Действие концентрированных соляной, азотной и серной кислот в течение 200 час. при 25° не приводит к изменению веса и химического состава полимера.

Экспериментальная часть

Синтез фторбутиловых эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты. Взаимодействие хлорангидрида α -хлорэтилфосфиновой кислоты с фторспиртами. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали $0,1$ моля дихлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты, 30 мл серного эфира и $18,2$ г пиридина, охлаждали смесь и при -4 — -5° прибавляли $0,2$ моля фторбутанола, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5° . После полного прибавления спирта содержимое колбы нагревали до комнатной температуры и перемешивали при 40° в течение 4—5 час. На следующий день отфильтровывали выпавший осадок солянокислого пиридина, отгоняли серный эфир, а остаток перегоняли в вакууме в токе аргона. После повторной перегонки в вакууме получали ди- α , α -дигидроперфторбутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 92 — $93^{\circ}/2$ мл (выход $41,5\%$) и ди- α , α , γ -тригидроперфторбутиловый эфир с т. кип. 109 — $110^{\circ}/2$ мл (выход $37,5\%$). Чистоту продуктов контролировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Взаимодействие $AlCl_3$ и дихлорэтана с фторспиртами. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещали $0,25$ моля $AlCl_3$ и $0,25$ моля PCl_3 , перемешивали и добавляли $12,5$ г ($0,125$ моля) дихлорэтана. Содержимое колбы нагревали в течение 5—6 час. при 70 — 75° до растворения $AlCl_3$ и оставляли на ночь, а затем прибавляли 100 мл CH_2Cl_2 , охлаждали до -20 — -25° и прибавляли по каплям 1 моль фторбутанола при температуре не выше -20° . После полного прибавления спирта содержимое колбы нагревали до комнатной температуры, а затем перемешивали при 40 — 50° в течение 5 час. По окончании нагревания реакционную смесь охлаждали и прибавляли 50 мл воды, затем отделяли органический слой, промывали его 50 мл воды, 50 мл 15% -ного раствора KOH , снова водой и сушили $CaCl_2$. После отгонки CH_2Cl_2 и двукратной перегонки в токе аргона в вакууме получали ди- α , α -дигидроперфторбутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 92 — $93^{\circ}/3$ мл (выход $88,7\%$) и ди- α , α , γ -тригидроперфторбутиловый эфир с т. кип. 109 — $110^{\circ}/3$ мл (выход $69,4\%$). Чистоту продуктов контролировали по ГЖХ. Найдено для ди- α , α -дигидроперфторбутилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты, %: C 23,96; H 1,7; F 51,26; P 5,98. $C_{10}H_8ClF_4O_3P$. Вычислено, %: C 23,59; H 1,57; F 52,3; P 6,09. Найдено для ди- α , α , γ -тригидроперфторбутилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты, %: C 25,2; F 47,9; P 6,31. $C_{10}H_10ClF_{12}O_3P$. Вычислено, %: C 25,42; F 48,24; P 6,55.

Синтез фторбутиловых эфиров винилфосфиновой кислоты. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали $0,1$ моля фторбутилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты и $0,1$ моля триэтиламина. Содержимое колбы нагревали при перемешивании в течение 5—6 час. при 80 — 85° , после чего оставляли на ночь при комнатной температуре, а затем отфильтровывали выпавший в осадок солянокислый триэтиламин и остаток дважды перегоняли в вакууме. Выход ди- α , α -дигидроперфторбутилового эфира с т. кип. 81 — $82^{\circ}/3$ мл — $84,5\%$; выход ди- α , α , γ -тригидроперфторбутилового эфира винилфосфиновой кислоты с т. кип. 103 — $104^{\circ}/3$ мл — $87,2\%$.

Найдено для ди- α , α -дигидроперфторбутилового эфира винилфосфиновой кислоты, %: C 25,26; H 1,51; F 56,52; P 6,54. $C_{10}H_8F_4O_3P$. Вычислено, %: C 25,42; H 1,48; F 56,35; P 6,55.

Найдено для ди- α , α , γ -тригидроперфторбутилового эфира винилфосфиновой кислоты, %: C 27,45; H 2,19; F 51,34; P 7,11. $T_{10}H_9F_{12}O_3P$. Вычислено, %: C 27,5; H 2,07; F 52,2; P 7,11.

Полимеризация фторбутиловых эфиров винилфосфиновой кислоты. В ампулы помещали по 10 г фторбутиловых эфиров винилфосфиновой кислоты, добавляли 1 мол.% свежепереосажденной перекиси бензоила, затем после удаления воздуха ампулы заполняли аргоном и выдерживали в термостате при 65° в течение 12 час.

По окончании нагревания продукт полимеризации ди- α,α -дигидроперфторбутилового эфира винилfosфиновой кислоты очищали трехкратным переосаждением в метанол из 30%-ного раствора в метилперфторбутирате с последующей промывкой метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса. Конверсия мономера 91,5%.

При выдерживании в указанных условиях ди- α,α,γ -тригидроперфторбутиловый эфир винилfosфиновой кислоты превращался в вязкую прозрачную массу, растворимую в органических растворителях, не способную высаживаться в воду.

Термомеханические кривые полимера ди- α,α -дигидроперфторбутилового эфира винилfosфиновой кислоты определяли на весах Картина при скорости нагревания 2 град/мин и нагрузке 0,9 г/см². Термогравиметрический анализ проводили на установке УВДТ-01-3-500 при скорости нагревания 4,5 град/мин.

Выходы

Впервые синтезированы фторсодержащие эфиры β -хлорэтилfosфиновой и винилfosфиновой кислот. Изучена полимеризация эфиров винилfosфиновой кислоты и некоторые свойства полимера.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
- Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, Высокомолек. соед., A12, 1051, 1970.
- М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 233.
- Пат. ФРГ 1158509; Chem. Abstrs, 60, 6870, 1963.
- М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 97.

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНИМИНА НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $[ZnL_2]Cl_2(H_2O)_x$

*Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, В. В. Сулима,
Г. А. Сытов*

Нами изучена полимеризация этиленимина в интервале температур 50–150° на катализаторах $[ZnL_2]Cl_2(H_2O)_x$, где L – первичные, вторичные, третичные амины; $x = 1–4$.

Характеристика полиэтениминов

Система	Температура полимериза- ции, °C	Время, часы	M	Наличие в полимере групп, %		
				NH	NH ₂	NR ₃
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ H ₂ O	120	5	4100	20	40	40
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₂	120	6	3600	21	39,5	39,5
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₃	120	5	2700	19	40,5	40,5
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂ (H ₂ O) ₄	120	5	1950	24	38	38
{Zn(C ₄ H ₉ NH ₂) ₂ }Cl ₂ H ₂ O	90	4	1600	26	37	37
{Zn[(C ₂ H ₅) ₂ NH]}Cl ₂ H ₂ O	90	4	1700	34	33	33
{Zn[(C ₂ H ₅) ₃ N] ₂ }Cl ₂ H ₂ O	100	4	1100	32	34	34
[Zn(NH ₃) ₂]Cl ₂	150	6	—	—	—	—
[Zn(C ₄ H ₉ NH ₂) ₂]Cl ₂	150	6	—	—	—	—