

Таблица 3

**Полимеризация бутадиена под влиянием систем на основе пентахлорида молибдена**  
 $[\text{Mo}] = 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>, 313 К)

Системы	Время полимеризации, с	Выход полимера, %	1,2-звенья, %	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг
$\text{MoCl}_5 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^*$	16 200	3	97	Нерастворим
$\text{MoCl}_5 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5^*$	16 200	43	95	0,29
$\text{MoCl}_5 - \text{CHP} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5^{**}$	3 600	60	96	0,46

\* По данным работы [1].

\*\* Результаты получены авторами данной работы.

Исходный пентахлорид молибдена непосредственно перед использованием очищали от примесей оксихлоридов молибдена, легко возгоняющихся при 373 К и  $p=106$  ГПа.

Сульфоксиды нефтяного происхождения представляют собой смесь циклических сульфоксидов с числом углеродных атомов  $C_9 - C_{12}$ , содержание групп  $>S=O$  в СНП составляет 12,4%,  $M=250$ , плотность 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> [2, 3]. СНП сушили в две стадии: сначала откачивали в вакууме до остаточного давления 1,33 Па, после чего выдерживали над прокаленными в вакууме молекулярными ситами (4 Å).

В качестве сульфидов использовали тиациклогексан, 4-амилтиациклогексан, тиофен, 2-гексилтиофан, дибутилсульфид и др.

Растворители и мономер очищали и сушили согласно методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями.

Опыты по полимеризации бутадиена проводили в ампулах в атмосфере аргона. Загружали необходимое количество мелкодисперсного пентахлорида молибдена, толуола и модифицирующей добавки, после чего к растворившемуся молибденовому комплексу добавляли алюминийорганическое соединение. Кинетику полимеризации бутадиена изучали в дилатометрах, снабженных магнитной мешалкой. При определении порядков реакции по компонентам концентрацию молибдена изменяли от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>, а бутадиена – в пределах от  $10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dawans F., Teyssie Ph. Bull. chim. France, 1967, № 8, с. 2930.
2. Муринов Ю. И., Монаков Ю. Б., Шумаева З. Г., Марина Н. Г., Колосницын В. С., Никитин Ю. Е., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 12, с. 2790.
3. Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Розен А. М. Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 12, с. 2233.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

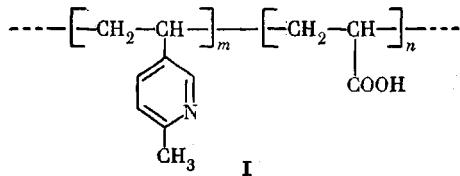
Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64 : 547.39 : 539.2 : 543.422.23

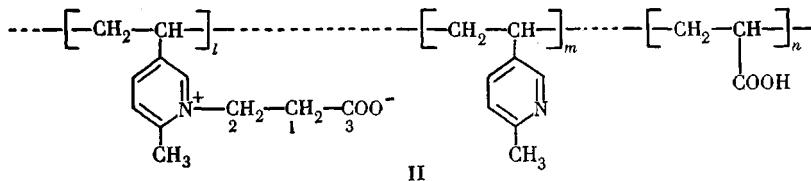
#### СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР-<sup>13</sup>C

*Русак А.Ф., Савинова И.В., Евдаков В.П.*

Синтетические полиамфолиты на основе слабых непредельных кислот (акриловой (АК) и метакриловой) и слабых непредельных оснований (2-метил-5-винилпиридин (МВП) и 2-винилпиридин) изучены в целом ряде работ [1–4]. Как правило, их получают методом радикальной сополимеризации мономеров в массе или в растворе; считалось установленным, что такие соединения являются линейными статистическими сополимерами следующей структуры:

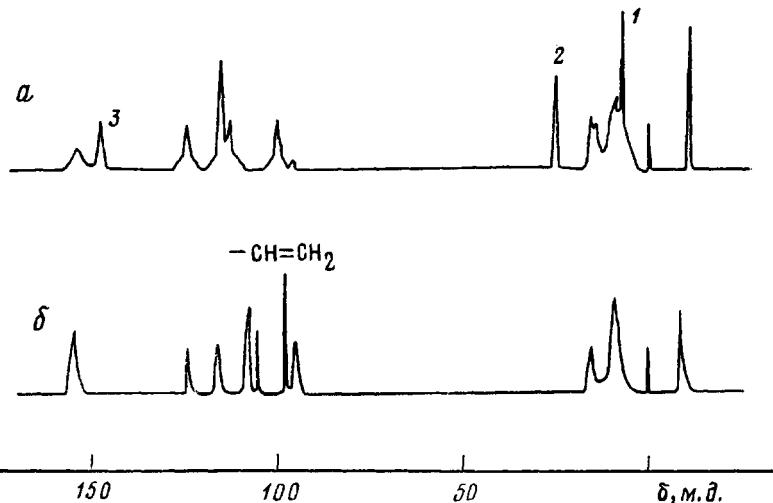


Из спектров ЯМР-<sup>13</sup>C сополимеров (СПЛ) МВП и АК различного состава, содержащих от 20 до 70 мол.% звеньев АК (условия сополимеризации аналогичны приведенным в работе [5]: 30–40 об.% сомономеров в метаноле, инициатор – ДАК, 9 ч при 60°), было найдено, что СПЛ содержат определенную долю звеньев АК, привитых к звеньям МВП основной цепи, и в действительности имеют структуру



На рисунке, а приведен характерный спектр ЯМР-<sup>13</sup>C СПЛ, содержащего 70 мол.% звеньев АК (СПЛ-70) (спектры регистрировали на спектрометре НХ-90Е фирмы «Брукнер», растворитель – D<sub>2</sub>O, внутренний эталон – трет-бутанол, 70°), и указаны в соответствии с обозначениями схемы II сигналы углеродов привитых групп ( $\delta_{\text{CH}_2}^{(1)} = 7,4$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}^{(2)} = 25,1$  и  $\delta_{\text{C=O}}^{(3)} = 146,8$  м.д.).

Обработка СПЛ-70 (5%-ный раствор в воде) 2 н. КОН (1:1 по объему) в течение 5 ч при 90° полностью освобождает сополимер от привитых звеньев АК. В спектре ЯМР-<sup>13</sup>C при этом исчезают хорошо различимые сигналы с  $\delta = 7,4$ ; 25,1 и 146,8 м.д. и появляются сигналы виниль-



Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C сополимера МВП и АК (70 мол. % звеньев АК): а – раствор сополимера в D<sub>2</sub>O (концентрация 100 мг/мл, внутренний эталон – трет-бутанол, число накоплений 30 000, 70°); б – то же после обработки КОН

ных групп мономерной АК (рисунок, б). После диализа продуктов реакции против воды через полупроницаемую мембрану (пленка ЛКВ) донейтральных pH получается продукт структуры I.

Известно [6], что протонированный 4-винилпиридин (ВП) способен к так называемым реакциям пиридилэтилирования с образованием поли-1,4-пиридинийдиэтилена. В то же время убедительно показано [6], что подобные реакции для солей МВП невозможны. Поэтому трудно ожидать, что наблюдаемые в спектрах ЯМР-<sup>13</sup>С сигналы с  $\delta=7,4$  и  $25,1$  м.д. обусловлены протеканием реакции пиридилэтилирования.

Далее, в работе [7] при спонтанной полимеризации ВП в водном растворе (рН 0,4) в присутствии АК наблюдали образование продукта, содержащего в своем составе АК, ковалентно-связанную с азотом пиридинового цикла. О способности МВП к подобным реакциям ничего не сообщалось.

Исследование СПЛ методом ЯМР-<sup>13</sup>С свидетельствует о протекании в условиях радикальной сополимеризации МВП и АК (метанол,  $60^\circ$ ) реакции, аналогичной присоединению солей пиридина к  $\alpha$ -ненасыщенным карбонильным соединениям, приводящей к образованию структуры II.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Katchalsky A., Miller I. R. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 57.
2. Куннер А. И., Дмитриенко Л. В., Птицын О. Б., Согомонянц Ж. С. Молек. биол., 1970, т. 4, № 2, с. 175.
3. Аввакумова Н. И., Кузнецов Е. В. Тр. Казанск. химико-технол. ин-та, 1969, вып. 40, ч. 2, с. 125.
4. Савинова И. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1666.
5. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Ефдаков В. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 518.
6. Salamone J. C., Ellis E. J., Bardoliwalla D. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1974, v. 45, p. 51.
7. Каргина О. В., Мишустина Л. Н., Свергун В. И., Луковкин Г. М., Ефдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1755.

Институт биофизики  
МЗ СССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64 : 546.273

#### СИНТЕЗ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИБОРАТОВ ИЗ МОНОМЕРНЫХ ГИДРОКСИДОВ БОРА В ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В.

Неорганические полимеры относятся к слабо изученной области полимерной химии. В связи с этим представляют интерес исследования газофазного синтеза стеклообразных полифосфатов [1, 2], являющиеся одним из примеров плодотворного соприкосновения макромолекулярной химии с неорганической.

Существование неорганических мономеров с кратными связями — своего рода аналогов непредельных органических мономеров — возможно лишь в газовой фазе. К числу подобных мономеров относится, в частности, молекула  $B_2O_3$  в парогазовой фазе [3].

Цель настоящей работы, осуществленной в рамках направления по газофазному синтезу неорганических полимеров, — поиск оптимального пути получения боркислородных мономеров в парогазовой фазе и осуществление на этой основе газофазного синтеза полимерных стеклообразных боратов. Интерес к последним обусловлен их широким использованием во многих областях техники, а также развитием представлений об их полимерной природе [3—5].