

have been established on the basis of results obtained from thermochemical calculations. The estimation of the thermal polymerization effect permits to regulate the technological processes connected with vinylacetylene, including its polymerization.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
2. Т. Ikegami, Rev. Phys. Chem., Japan, 33, 15 (1963).
3. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 328 (1944).
4. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
5. Н. В. Дукстра, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
6. И. М. Долгопольский, Э. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
8. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацоян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
9. Н. Senftleben, H. Gladsch. Ztschr. Phys., 125, 653 (1949).
10. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, M. McCreedy, B. Pesetsky, D. Watter, Chem. Engin., 77, 77 (1970).
11. Е. А. Мельвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакции в растворах, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 134.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. Мищенко, 11974, стр. 82.
13. Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, Изд. «Мир», т. I, 1978.
14. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
15. О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939).
16. В. М. Монохов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 751—755 (1982 г.)

УДК 541.64+547.39+547.37

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛПРОПИОЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

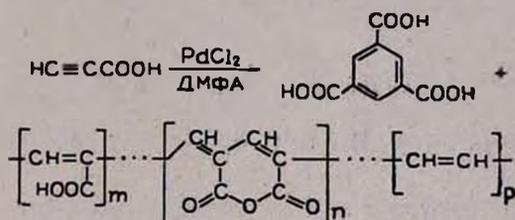
Установлено, что пропиоловая кислота и метилпропионат в присутствии  $PdCl_2$  подвергаются параллельно линейной полимеризации и циклотримеризации. Показано, что продукт полимеризации пропиоловой кислоты имеет соположенное строение из-за спонтанно протекающих под влиянием полисопряженной системы декарбоксилирования и ангидридризации. Приведены некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Ранее было показано, что полимеризации пропаргильных соединений в присутствии солей меди и палладия способствуют заместители, повышающие степень поляризации тройной связи [1]. Было показано также, что  $\alpha$ -ацетиленовые кислоты под влиянием солей меди подвергаются мягкому декарбоксилированию [2].

Настоящая статья посвящена изучению катализированных  $\text{PdCl}_2$  превращений пропиоловой кислоты и ее метилового эфира. Как показали опыты, основным продуктом превращений пропиоловой кислоты в присутствии  $\text{PdCl}_2$  является полимерное вещество, причем и в этом случае имеет место выделение углекислого газа, однако в сравнительно меньших количествах, чем в присутствии солей меди. При этом отсутствие ацетилена в реакционной системе (контроль методом ГЖХ) приводит к заключению, что выделение углекислого газа обусловлено декарбоксилированием образовавшейся полипропиоловой кислоты.

Максимальный выход полимера составляет 50%, причем повышать конверсию варьированием условий реакции не удается (табл.). Оказалось, что наряду с основным количеством полимера образуются также около 6% низкомолекулярной вязкой фракции и 32% продукта циклотримеризации пропиоловой кислоты—тримезиновой кислоты. В ИК спектре полученного полимера имеется поглощение в области  $1780\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии циклических ангидридных групп [3, 4]. По данным рН-метрического титрования, содержание карбоксильных групп в полимере составляет лишь 45% ожидаемого количества. Растворимость полученных полимеров указывает на то, что ангидридизация протекает внутримолекулярно. На основании полученных результатов надо полагать, что процесс полимеризации пропиоловой кислоты в среде диметилформамида под действием хлористого палладия протекает по следующей общей схеме:



Значения  $m$ ,  $n$  и  $p$  рассчитаны методами рН-метрического титрования и ИК спектроскопии, величины их составляют 37,3; 23,3; 39,3 и 43,9; 18,0; 38,1, соответственно (в обоих случаях для расчетов учтено количество выделившегося углекислого газа, равное 11,4% от веса мономера).

Из графика зависимости  $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  от  $\alpha$  путем экстраполяции оценено значение  $\text{pK}_{\text{хар}}$ , составляющее 4,0 (рис.). Интересно отметить, что значение  $\text{pK}$  акриловой кислоты (модель элементарного звена полипропиоловой кислоты), определенное аналогичным методом, составляет 4,25 [5].

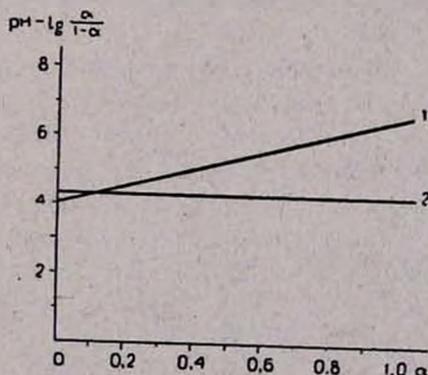
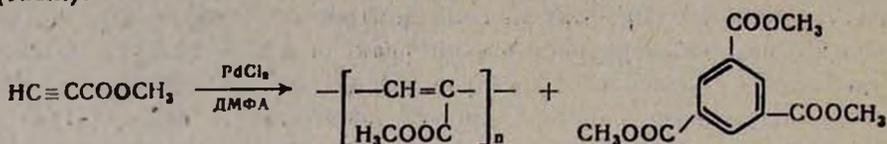


Рис. Зависимость  $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  от  $\alpha$  для полимера пропиоловой (1) и акриловой кислот (2).

Таким образом, несмотря на частичное декарбоксилирование и ангидридизацию полученная поликислота является сравнительно более сильной кислотой, чем акриловая, что объясняется влиянием полисопряженной системы. Наличием полисопряженной системы объясняется также спонтанное декарбоксилирование полипропиоловой кислоты.

При переходе от пропиоловой кислоты к ее метиловому эфиру, как и следовало ожидать, побочные реакции декарбоксилирования и ангидридизации не имеют места. При этом выход продукта циклотримеризации—триметилловый эфир тримезиновой кислоты составляет 23,3% (табл.).



Полимеры пропиоловой кислоты и метилпропиолата представляют собой темно-окрашенные порошки, растворимые в метаноле, ацетоне и ДМФА (первый из них растворяется также в воде). Они мало отличаются по параметрам ЭПР поглощения (концентрация неспаренных электронов  $1,1 \cdot 10^{17}$ — $1,9 \cdot 10^{17}$  спин/г для полипропиоловой кислоты и  $4,6 \cdot 10^{16}$ — $8,4 \cdot 10^{16}$  спин/г для полиметилпропиолата). По электропроводности их можно отнести к высокоомным полупроводникам ( $10^{-11}$ — $10^{-14}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

Пропиоловая кислота [6] и метилпропиолат [7] получали по известным методикам.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian»; эталоном служил дифенилпикрилгидразил. Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм, под давлением 500 кг/см $^2$  с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток 0,5—0,7 мм.

pH-метрическое титрование полимера пропиоловой кислоты проводили на потенциометре ЛПУ—0,1 с применением стеклянного электрода.

Количественное определение—СН=C(СООН)—групп в полимере пропиоловой кислоты осуществляли методом ИКС; рабочая частота 1720 см $^{-1}$ . Эталонем служила акриловая кислота.

*Полимеризация пропиоловой кислоты.* К раствору хлористого палладия в 10 мл ДМФА при перемешивании в течение 15 мин по каплям (во избежание перегрева) добавляли раствор 5 г (0,0714 моля) пропиоловой кислоты в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь термостатировали и выдерживали при этой температуре определенное время. Количество катализатора, температура, продолжительность полимеризации и элементный состав полимеров приведены в таблице. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением эфиром, очищали повторным осаждением из ацетонового раствора эфиром и сушили в вакууме (12 мм)

при комнатной температуре. Для исследования баланса продуктов при полимеризации пропиоловой кислоты опыт проводили в герметизированной колбе, соединенной с емкостью для измерения объема выделившихся газов. Наличие  $\text{CO}_2$  и отсутствие  $\text{C}\equiv\text{C}\text{H}$  в газовой смеси показали при помощи баритовой воды и реактива Илосвая, соответственно, а также методом ИКС. После фильтрации основного полимера эфирный фильтрат оставили на неделю. Декантацией отделили выделившуюся низкомолекулярную полимерную фракцию, а удалением эфира—кристаллическую тримезиновую кислоту с т. пл.  $375^\circ$  (сублимация); по лит. данным,  $380^\circ$  [8]. Суммарное количество продуктов составляет 92,2%.

Таблица

Полимеризация пропиоловой кислоты (5 г, 0,0714 моля) и метилпропиолата (6 г, 0,0714 моля) в среде ДМФА (20 мл) под влиянием хлористого палладия

Кол-во $\text{PdCl}_2$ , г	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФА при $20^\circ$ , $\text{дл}/\text{г}$	Найдено, %**	
					С	Н
Пропиоловая кислота						
0,05	20	24	30	0,085	53,31	3,98
0,05	20	72	41	0,085	54,38	3,99
0,05*	20	120	43	0,085	57,31	5,42
0,10	20	24	40	0,090	54,74	4,66
0,15	20	24	44	0,090	55,50	4,84
0,05	20	5	45	0,090	58,01	5,44
0,05	80	10	46	0,095	60,79	5,30
0,10	80	5	49	0,100	57,37	5,76
Метилпропиолат						
0,10	20	24	27	0,123	57,52	5,42
0,20	20	120	45	0,080	57,49	5,10
0,10	80	5	38	0,115	56,70	5,30
0,20*	80	10	42	0,080	57,62	5,20

\* Для этих опытов исследован баланс продуктов.

\*\* Вычислено для пропиоловой кислоты, %: С 51,43; Н 2,88; для метилпропиолата %: С 57,14; Н 4,79.

Полимеризацию метилпропиолата, выделение и очистку полимера проводили, как в случае пропиоловой кислоты. Эфирный маточник после фильтрации полимера (в случае отмеченного опыта) дважды пропускали через колонку, наполненную окисью алюминия, удаляли эфир. Получено 1,4 г (23,3%) триметилового эфира тримезиновой кислоты с т. пл.  $143,5^\circ$  (сублимация) [8].

ՊՐՈՊԻՈԼԻԱԹՔԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՊՐՈՊԻՈԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ  
ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պալադիումի քլորիդի ներկայությամբ պրոպիոլաթթուն և մեթիլպրոպիոլատը ենթարկվում են միաժամանակյա դժային պոլիմերման և ցիկլոտրիմերման: Ցույց է տրված, որ պրոպիոլաթթվի պոլիմերն ունի սոպալիմերային կառույց, որը հետևանք է բազմազուգորդված համակարգի ազդեցության տակ տեղի ունեցող դեկարբոքսիլացման և անհիդրիդացման ունակ ցիանների: Բերված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

POLYMERIZATION OF PROPIOLIC ACID AND METHYL  
PROPIOLATE IN THE PRESENCE OF PdCl<sub>2</sub>

L. A. AKOPIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

Linear polymerization and cyclotrimerization take place simultaneously when propiolic acid and methyl propiolate are treated with PdCl<sub>2</sub>. It has been shown that the propiolic acid polymer has a copolymeric structure due to spontaneously proceeding decarboxylation and anhydridization which take place under the influence of the polyconjugated system. Some properties of the polymers obtained have been presented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 601 (1982).
2. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 28, 998 (1975).
3. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шлишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехим., 5, 90 (1965).
4. В. Е. Davidov, В. А. Krenzel, О. V. Khutareva, J. Polym. Sci., С, 1365 (1967).
5. Краткая химическая энциклопедия, под общ. ред. И. Л. Кнунянца, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1964, т. 1, стр. 89.
6. V. Wolf, Chem. Ber., 86, 735 (1953).
7. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 95.
8. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 847.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 755—758 (1982 г.)

УДК 542.952.6+678.046+678.744.422

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПЕРЛИТОМ

Л. А. АКОПЯН, Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. АИРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

Осуществлено полимеризационное наполнение поливинилацетата вспученным перлитовым песком в водо-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—