

THE COPOLYMERIZATION OF METHYL- α -RHODIUMVINYLKETONE WITH VINYL MONOMERS

A. A. DURGARIAN, A. S. GRIGORIAN and G. E. YESSAYAN

The copolymerization of methyl- α -rhodiumvinylketone (MRK) with styrene and vinylacetate by the action of azo-*bis*- α , α' -isobutyronitrile at 70° has been investigated. The copolymerization constants have been determined and it has been found that MRK is a more active monomer than styrene and vinylacetate. The copolymerization of MRK with divinylbenzene and ethylstyrene mixtures has produced crosslinked polymers. Ionites containing thiol groups have been obtained from the latter. The volume capacities of the ionite thus obtained have been determined in regard to 0.1 N and 0.15 N Hg(NO₃)₂.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Цуба, З. Григорьевич, Я. Бернард, Пат. ПНР № 68781, РЖХ, 1975, 5Т462П.
2. Ода Накасуги, Хорие Иосио, Итобара Мицэуру, Яп. пат., № 45—82005, РЖХ, 1978, 14С500П.
3. Л. П. Фини, И. Б. Слияков, М. Г. Воронков, Н. Н. Власова, Ф. П. Клецко, РЖХ, 1976, 2Т57П.
4. Я. Фудзимото, И. Масумура, Ю. Хасимото, Яп. пат. № 51—28274, РЖХ, 1977, 9Т335П.
5. E. M. Movers, J. S. Fritz, *Analit. chem.*, **38**, 1117 (1976).
6. Х. Эгава, И. Ноника, М. Кояначи, Яп. пат. № 52—115893, РЖХ, 1978, 14С500П.
7. Е. Б. Троостянская, А. С. Теалина, ЖАХ, **15**, 402 (1969).
8. U. Ringsdorf, C. V. Overberger, *Makromol. chem.* **44**, 418 (1961).
9. U. Ringsdorf, C. G. Overberger, *J. Polymer. Sci.*, **61**, 11 (1962).
10. C. G. Overberger, A. Lebovits, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4792 (1977).
11. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. А. Саркисян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 119 (1979).
12. А. А. Дургарян, Г. Е. Есаян, А. С. Григорян, Авт. свид. СССР № 943233, Бюлл. изобр. № 26 (1982).
13. К. М. Салдзате, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, ч. 3, Госхимиздат, М., 1960, стр. 85.
14. И. М. Кольгоф, Р. Бемгер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. 3, Госхимиздат, М., 1961, стр. 561.

Армянский химический журнал, т. 37, № 12, стр. 763—765 (1984 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

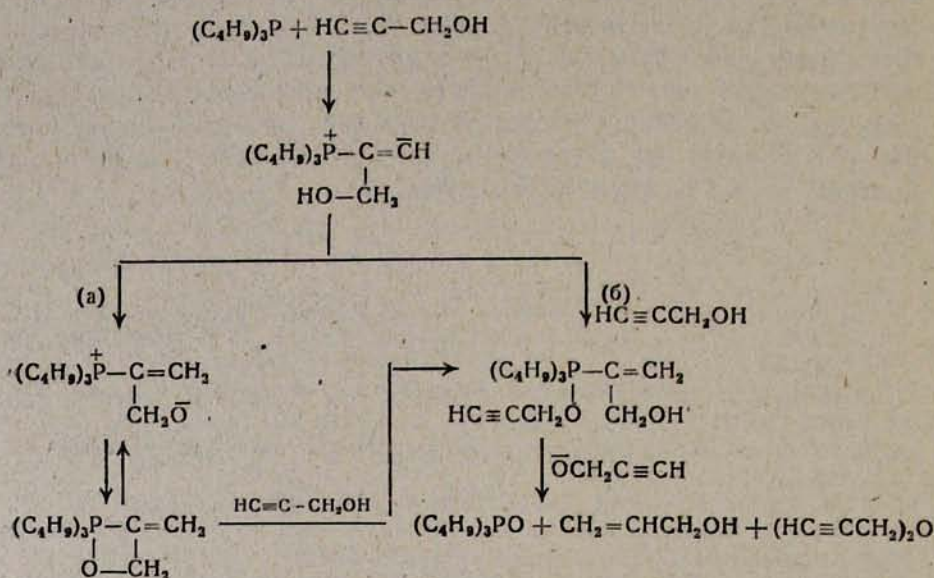
УДК 546.18+547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С ПРОПАРГИЛОВЫМ СПИРТОМ

В предыдущих сообщениях были описаны аддукты трибутилфосфина с α -алкокси-, фенил- и изопропенилацетиленами [1—3].

В настоящей работе установлено, что трибутилфосфин реагирует с пропаргиловым спиртом, образуя после 8-часового нагревания при 120°

трибутилфосфиноксид, дипропаргиловый эфир и аллиловый спирт с выходами 65,2, 13 и 65,4%, соответственно (ГЖХ). Обратно получено 25,8% исходного фосфина. Образование этих продуктов вряд ли можно себе представить иначе, чем через промежуточное образование фосфобетанна с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме. Для дальнейших превращений возможно несколько альтернативных схем, из которых приводятся две наиболее вероятные:



Изучение ИК спектров по ходу нагревания трибутилфосфина с пропаргиловым спиртом показало, что через 0,5 ч появляется поглощение двойной связи при 1625 см^{-1} , которое исчезает через 2 ч. При этом появляется пик $\text{P}=\text{O}$ группы при 1160 см^{-1} . В УФ спектре, также снятом по ходу нагревания, через 0,5 ч появляется частота при 250 нм , исчезающая через 2 ч. Полученные данные говорят об образовании в ходе реакции некоторого промежуточного соединения с двойной связью, переходящего в продукты реакции. Аллен обнаружен в продуктах реакции лишь в незначительных количествах. Специально поставленным опытом было установлено, что аллен в применяемых условиях подвергается вторичным превращениям. Косвенным доказательством образования аллена явилось выделение из остатка в реакционной колбе после обработки водным раствором бромистоводородной кислоты, экстрагирования хлороформом и его удаления четвертичной фосфониевой соли, соответствующей, по данным элементного анализа и ИК спектра, бромистоводородной соли аддукта трибутилфосфина и аллена.

Аналогичные данные были получены при переходе к трифенилфосфину.

Таким образом, нами получены экспериментальные данные в пользу гидрирования тройной связи в β -ацетиленовых спиртах с помощью третичных фосфинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Т. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. Г. Ц. Гаспарян, Г. Г. Минасян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 456 (1983).
3. Г. Ц. Гаспарян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 195 (1983).

Г. Ц. ГАСПАРЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VII 1984

Армянский химический журнал, т. 37, № 12, стр. 765—766 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.15

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ОБЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ДОЗ 50—500 Гр НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Э. А. БАКЛАЧЕВ, Г. А. КАЗАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Исследовано влияние радиационного облучения в различных средах (кислород, азот, гелий) на свойства оксидов. Показано, что облучение сопровождается ростом адсорбционной способности по отношению к триэтиламину и стеариновой кислоте. Использование модифицированных оксидов в качестве наполнителей позволяет значительно повысить адгезионную прочность эпоксидного клея. Предварительная дегидратация или уменьшение давления среды облучения отрицательно сказывается на эффективности модифицирования. Количественно эффект облучения наибольший при облучении в среде кислорода.

В качестве среды облучения изучены также смеси «кислород-гелий» (I) и «кислород-азот» (II). В отличие от I, где кривые «свойство—состав среды облучения» линейны, во II кривые проходят через минимум. Наименьший рост рассмотренных свойств достигается в среде состава кислород: азот = 50 : 50. Возможно, что образующиеся окислы азота при облучении в среде II изменяют механизм протекания радиационно-химических процессов.

На основе анализа литературных данных о возможности увеличения энергетического выхода (G) адсорбционных центров сделан вывод, что наличие смеси адсорбированных электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) молекул должно способствовать росту G за счет подавления холостых актов рекомбинации неравновесных носителей заряда путем их парного захвата ЭА и ЭД молекулами. Координационно-связанная вода на поверхности является центром адсорбции [1], чем