

УДК 678.01:53+678.84

ОБ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ  
ПОЛИМЕРЕ*Е. И. Клабуновский, Л. Ф. Годунова, А. А. Валандин*

Получение оптически активных кремнийсодержащих полимеров представляет известный интерес с точки зрения использования их в стереоспецифической адсорбции. Целесообразно применять такой носитель, на поверхности которого находились бы оптически активные группы, способствующие асимметрической адсорбции. Имея это в виду, нами был получен кремнийорганический полимер гидролизом (+)-2-метилбутилтрихлорсиана, синтез и свойства которого описаны ранее.

Гидролиз (+)-2-метилбутилтрихлорсиана (т. кип. 60°/25 мм,  $d_4^{20}$  1,0552,  $n_D^{20}$  1,4330,  $[\alpha]_D = +6,18^\circ$ ) проводили медленным прикапыванием в воду при температуре не выше 40°. Выделившийся вязкий осадок был промыт через 48 час. водой и растворен в *n*-тексане. Раствор промыт водой, высушен содой и сульфатом натрия. Переосаждение полимера проводили из гексана добавлением ацетона, в котором он нерастворим. Полимер высушен в вакууме. Проба Бейльштейна — отрицательная. Полимер [1] растворим в гексане, гептане, диоксане, этилацетате; нерастворим в метаноле, этаноле, хлороформе, ацетоне.

Температуру плавления, равную 99—102°, определяли в капилляре. Вязкость определяли в вискозиметре Убеллоде в хлороформе при 25° (время истечения чистого хлороформа — 104 сек.). Приведенная вязкость равна 0,0216 (концентрация — 2,226 г/100 мл).

Найдено, %: С 44,32; 44,57; Н 8,35; 8,63; Si 24,23; 24,48%.  
 $[(C_5H_{11})_6Si_2O_{11}]$ . Вычислено, %: С 45,11; Н 8,27; Si 24,56%.

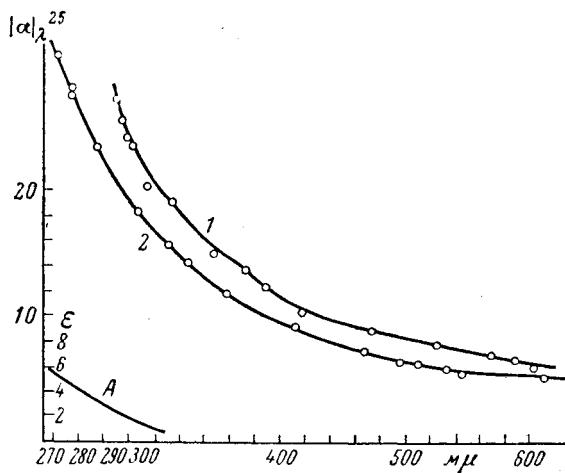
Полимер обладал оптической активностью, близкой к оптической активности исходного 2-метилбутилтрихлорсиана. Дисперсию оптического вращения (д. в.) определяли на автоматическом спектрополяриметре с двойным монохроматором и ртутной лампой ДРШ-100. Исследовали раствор в хлороформе с концентрацией 1,349 г/100 мл. Данные приведены в таблице, где указаны длина волны ( $\lambda$  м $\mu$ ), наблюдаемое вращение  $[\alpha]_\lambda^{25}$  и

Дисперсия вращения полимера  
(Раствор в хлороформе, С = 1,349 г/100 мл; l = 1 дм)

$\lambda, m\mu$	$\alpha_\lambda^{25}$	$[\alpha]_\lambda^{25}$	$[M]_\lambda^{25}$	$\lambda, m\mu$	$\alpha_\lambda^{25}$	$[\alpha]_\lambda^{25}$	$[M]_\lambda^{25}$
623	+0,079	5,86	46,8	366	0,199	14,75	117,7
608	0,088	6,52	52,0	334	0,258	19,13	152,7
589	0,089	6,60	52,7	312,5	0,274	20,31	162,1
546	0,102	7,56	60,3	302	0,317	23,50	187,5
492	0,118	8,75	69,8	296,7	0,325	24,09	192,2
436	0,137	10,16	81,1	292,5	0,347	25,72	205,2
408	0,166	12,31	98,2	289,3	0,368	27,28	217,7
391	0,188	13,94	111,2				

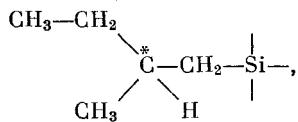
удельное вращение  $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ . Полимер, как и исходный трихлорсилан, обладал положительным вращением:  $[\alpha]_D^{25} + 6,60^\circ$ ;  $[\alpha]_{289,3}^{25} = 27,28^\circ$ . Соответствующие молекулярные вращения в расчете на звено цепи полимера составляют:  $[\alpha]_D^{25} = +52,7^\circ$ ;  $[\alpha]_{289,3}^{25} = +217,7^\circ$ .

На рисунке приведены кривые д.в. полимера (1) и исходного силана (2), а также кривая УФ-поглощения в координатах: молярный коэффициент поглощения ( $\varepsilon$ ) — длина волны, снятая на спектрофотометре СФ-4 в кювете 1 см в растворе в хлороформе с концентрацией 31 ммоль/л (в расчете на молекулярный вес звена цепи полимера, равный 798). Как видно, кривые д.в. полимера и исходного силана очень близки.



Кривые дисперсии оптического вращения (+)-2-метилбутилтрихлорсилана (2) и полимера (1), полученного его гидролизом. Кривая A — УФ-спектр полимера в координатах: молярный коэффициент экстинкции ( $\varepsilon$ ) —  $\lambda$

По уравнению Друде методом Геллера определены: константа вращения  $K = 19,2 \cdot 10^5$ , которая совпадает со значением для силана ( $K = 19,6 \cdot 10^5$ ), и константа дисперсии  $\lambda_0 = 100 \text{ мк}$ , которая не сильно отличается от величины для исходного силана ( $\lambda_0 = 165 \text{ мк}$ ). Это указывает на близкое строение асимметрических центров в полимере и отсутствие вклада в общее вращение со стороны главной цепи, что, вероятно, обусловлено одинаковой группировкой



на оптическое вращение которой мало влияет окружение у атома кремния.

### Выводы

Гидролизом (+)-2-метилбутилтрихлорсилана получен оптически активный кремнийсодержащий полимер и исследованы его свойства и оптическое вращение.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
25 III 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955,  
стр. 319.

### ABOUT OPTICALLY ACTIVE ORGANO-SILICON POLYMER

*E. I. Klabunovskii, L. F. Godunova, A. A. Balandin*

#### Summary

Optically active polymer  $[(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2)_6\text{Si}_7\text{O}_{11}]_x$  was prepared by hydrolysis of (+)-2-methylbutyltrichlorosilane, and its constants were studied.  $T_m = 99-102^\circ$ ,  $\eta_{\text{reduced}} = 0.0216$  (in  $\text{CHCl}_3$  at  $25^\circ \text{C}$ ),  $[\alpha]_D^{25} = +6.60^\circ$ , rototory dispersion  $[\alpha]_{289.3}^{20} = +27.28$  and UV-spectrum.