

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

**Том VII**

## СОЕДИНЕНИЯ

**№ 7**

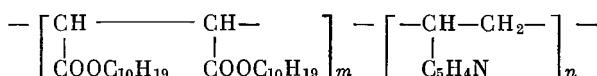
**1966**

УДК 678.13+678.744+678.746

### ОБ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОМ СОПОЛИМЕРЕ ДИМЕНТИЛМАЛЕАТА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ

**E. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, И. И. Брусов,  
A. A. Баландин**

Оптически активные сополимеры карбоновых кислот с винилпиридином интересны с точки зрения придания полимерам амфотерных свойств. В сополимере диментилмалеата с 4-винилпиридином можно, в зависимости от регулярности присоединения мономерных звеньев, ожидать возникновения от одного до трех асимметрических атомов:

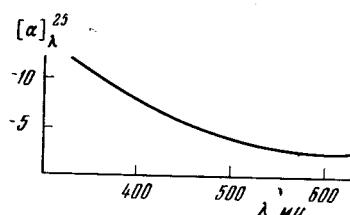


Оптическая активность в таком сополимере должна сохраняться и после удаления индуцирующих асимметрию ментильных групп. Поскольку реакционная способность 4-винилпиридина в условиях радикальной полимеризации значительно превышает способность диментилмалеата к сополимеризации, то соотношение  $n / m$  оказывается значительным, и образующийся сополимер обладает невысокой оптической активностью. Полученный нами сополимер на основании анализа на азот содержал 2 молекулы диментилмалеата на 39 молекул винилпиридина.

В работе применяли: диментилмалеат, т. пл. 96,5—97,5° (из метанола);  $[\alpha]_{D}^{20} - 97,9^{\circ}$  ( $\alpha_D^{20} - 2,05^{\circ}$ ;  $l 2$ ;  $c 0,2621$ ; этанол); 4-винилпиридин, полученный дегидратацией 4-(2'-оксиэтил)пиридина, синтезированного конденсацией  $\gamma$ -николина с параформом; т. кип. 56°/11 мм;  $n_D^{20} 1,5495$ ;  $d_4^{20} 0,9722$ .

Полимеризацию проводили в запаянной ампуле при 60° с 1% перекиси бензоила без растворителя. Диментилмалеат растворяли в 4-винилпиридине, раствор обезгаживали и вносили павеску перекиси бензоила. Изменение соотношения малеат: пиридин с 1 : 2 до 4 : 1 практически не сказывается на соотношении  $n / m$  в образующемся сополимере.

Полимер растворим в хлороформе, метаноле, нерастворим в бензоле, гептане, ацетоне. Переосаждение проводили из раствора в хлороформе добавлением гептана.



Дисперсия оптического вращения сополимера диментилмалеат — 4-винилпиридин ( $c 1,922$ ;  $l 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ )

Выделившийся полимер растворяли в 15%-ной HCl, отфильтровывали от непрореагированного малеата и осаждали 5%-ным водным аммиаком. Осадок промывали водой и высушивали в вакууме.

(C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>39</sub>.      Найдено, %: N 11,25; 11,11.  
Вычислено, %: N 11,1.

Т. пл., равную 204—209°, определяли в капилляре, в блоке для определения температуры плавления. Вязкость определяли в вискозиметре Убеллоде — Фенске при 20° в метаноле (время истечения чистого растворителя 193 сек.),  $[\eta] = 1,37$  (интервал концентраций 0,26—0,65) и в хлороформе при 25° (время истечения хлороформа 104 сек.);  $[\eta] = 0,99$  (интервал концентраций 0,47—0,73).

Исследование дисперсии оптического вращения проводили на спектрополяриметре системы Кудрявцева с двойным монохроматором с ртутной лампой ДРШ-100. Исследовали раствор полимера в этаноле в интервале 623—334 м $\mu$  ( $l = 1$ ;  $c = 1,922 \text{ г}/100 \text{ мл}$ ):  $[\alpha]_D^{25} = -2,39^\circ$ ;  $[\alpha]_{334}^{25} = -12,07^\circ$ . На рисунке приведена кривая дисперсии вращения. Вследствие сильного поглощения ниже 334 м $\mu$  кривую дисперсии снять не удалось.

### Выводы

Получен сополимер диментилмалеата и 4-винилпиридина и исследованы его свойства, включая дисперсию оптического вращения.

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

Поступила в редакцию  
1 VII 1965

## TO OPTICALLY ACTIVE COPOLYMER OF DIMENTHYLMALEATE WITH 4-VINYLPYRIDINE

E. I. Klabunovskii, Yu. I. Petrov, T. I. Brusov,  
A. A. Balandin

### Summary

By means of radical polymerization (with benzoyl peroxide) it was obtained optically active copolymer of dimethylmaleate (I) with 4-vinylpyridine (II) with ratio I : II = 2 : 39. Melt. p. 204—206°C,  $[\eta] = 0,99$  (in CHCl<sub>3</sub> at 25°C),  $[\alpha]_D^{25} = -2,39^\circ$ ,  $[\alpha]_{334}^{25} = -12,07^\circ$  ( $c = 1,922$ ;  $l = 1$ ; in CHCl<sub>3</sub>).