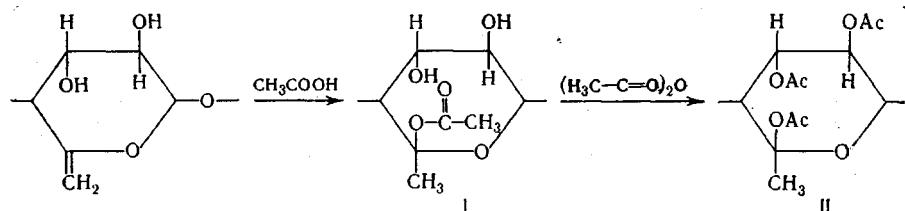


ния заместителей, представляет синтез и исследование свойств полисахарида, содержащего такое же количество тех же функциональных групп, но расположенных у других углеродных атомов пиранозного цикла.

Синтез такого полисахарида был осуществлен нами по следующей схеме:



Исходным продуктом для осуществления этих превращений является 5,6-целлюзен, полученный по методу [1]*. В смешанном полисахариде, полученном после этой реакции, содержится 20 звеньев глюкозена на 100 элементарных звеньев макромолекулы.

Продукт I получается по схеме, описанной ранее для оксивиниловых эфиров [2–3], в условиях, при которых уксусная кислота не реагирует с гидроксильными группами целлюлозы. При ацетилировании ацетата I ацетилирующей смесью обычного состава был получен ацетат II, содержащий 56–57% связанный уксусной кислоты. Для ацетата I

Найдено, %: связ. CH_3COOH 56,6; N 1,36; Br 2. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCOC}_2)_2,77(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_{0,23}$. Вычислено, %: связ. CH_3COOH 56,0; N 1,09; Br 0.

Таким образом, впервые синтезирован ацетат смешанного полисахарида, содержащего в отдельных элементарных звеньях макромолекулы ацетильные группы у второго, третьего и пятого углеродного атомов элементарного звена.

Исследование свойств этого продукта продолжается.

Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин

Поступило в редакцию
23 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Ж. общ. химии, 18, 936, 1948.
3. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии, 18, 1889, 1948.

УДК 66.095.264

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ЦЕПИ НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Уважаемый редактор!

Мы изучали механизм полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе методом обрыва полимеризации с помощью радиоактивного ингибитора — метанола, меченного C^{14} . Полимеризацию проводили при давлении этилена 15 ата и 75° в среде бензина по известной методике [1]. Для отделе-

* При синтезе 5,6-целлюзена по методу [1] в макромолекуле содержатся остатки связанного пиперидина.

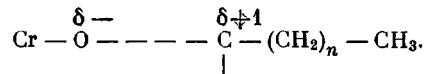
ния катализатора полученный полиэтилен растворяли в ксиоле, отфильтровывали катализатор, затем из раствора полимер высаживали метиловым спиртом. Радиоактивность полимера становилась постоянной после двух переосаждений. Радиоактивность измеряли в пленке на торцовом счетчике Гейгера — Мюллера. Доказательством того, что измеряемая радиоактивность не обусловлена ингибитором, адсорбированным на катализаторе, могут служить данные сравнения радиоактивности полимеров с различным содержанием катализатора (таблица).

Радиоактивность полимеров с различным содержанием катализатора

Опыт, №	Количество ингибитора · 10 ⁴ моль/г катализатора	Полимер переосажденный без отфильтровывания катализатора		Полимер двукратно переосажденный, дважды отфильтрованный		Константа скорости роста · 10 ⁻⁶ л·моль/час
		радиоактивность, имп/мин	содержание катализатора, %	радиоактивность, имп/мин	содержание катализатора, %	
1	1	28	2,8	23	0,30	0,96
2	2	46	3,2	36	0,23	0,78
3	4	78	7,0	43	0,2	0,84
4	4	87	5,3	34	0,28	0,78

Несмотря на резкое изменение содержания катализатора, радиоактивность полимеров после двукратного переосаждения меняется мало. Константы скорости роста, вычисленные по значениям радиоактивности полимеров, очищенных от катализатора двукратным фильтрованием, удовлетворительно совпадают между собой. Полученные данные показывают, что при обрыве полимеризации метанолом, меченым C¹⁴, к растущей полимерной цепи присоединяется аллоксил спирта. Это позволяет заключить, что реакция роста происходит по поляризованной связи углерод — катализатор, в которой атом углерода имеет положительный заряд.

Следовательно, растущая полимерная цепь связана с атомом, имеющим электроотрицательность, большую, чем атом углерода. Исходя из состава окиснохромового катализатора полимеризации, можно представить следующую структуру центра роста, находящегося на поверхности катализатора:



B. A. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, В. А. Балашов

Поступило в редакцию
30 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, Кинетика и катализ, 6, 889, 1965.