

Согласно [2], критическая концентрация равна:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_3} \cong \delta \frac{k_2}{k_3} [\text{RH}], \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости взаимодействия перекисного радикала (RO_2^{\cdot}) с мономерным звеном полимера (RH); k_3 — то же с антиоксидантом, а δ — вероятность вырожденного разветвления цепи. Значения k_2 и k_3 для полиэтилена и бифенола неизвестны; неизвестны даже соответствующие энергии активации. Для ориентировочной оценки можно использовать значения энергии активации взаимодействия RO_2^{\cdot} с RH в n -декане, равное 11,5 ккал/моль [6], и энергии активации взаимодействия RO_2^{\cdot} с близким аналогом бифенола 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом в триметилгептане, равное 6,4 ккал/моль [7]. Оценена энергия активации выхода из клетки, равная 23 ккал/моль (так как δ равна удвоенной вероятности выхода из клетки пары радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси).

Повышение давления в реакционном сосуде говорит о том, что основным путем превращения полиэтилена в конце периода индукции является деполимеризация.

Выводы

1. Изучено окисление полиэтилена низкого давления, содержащего антиоксидант ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метил фенил)метан в интервале температур от 220 до 270°.

2. Показано, что при повышении температуры, наряду с ростом скорости расходования антиоксиданта, растет его критическая концентрация.

3. Оценена энергия активации выхода из клетки, равная 23 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
3. Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1964, № 12, 3.
4. Б. А. Громов, В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
5. Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A9, 2637, 1967.
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 112, 457, 1957.
7. А. Л. Бучаченко, Диссертация, 1961.

УДК 547.455.01.54

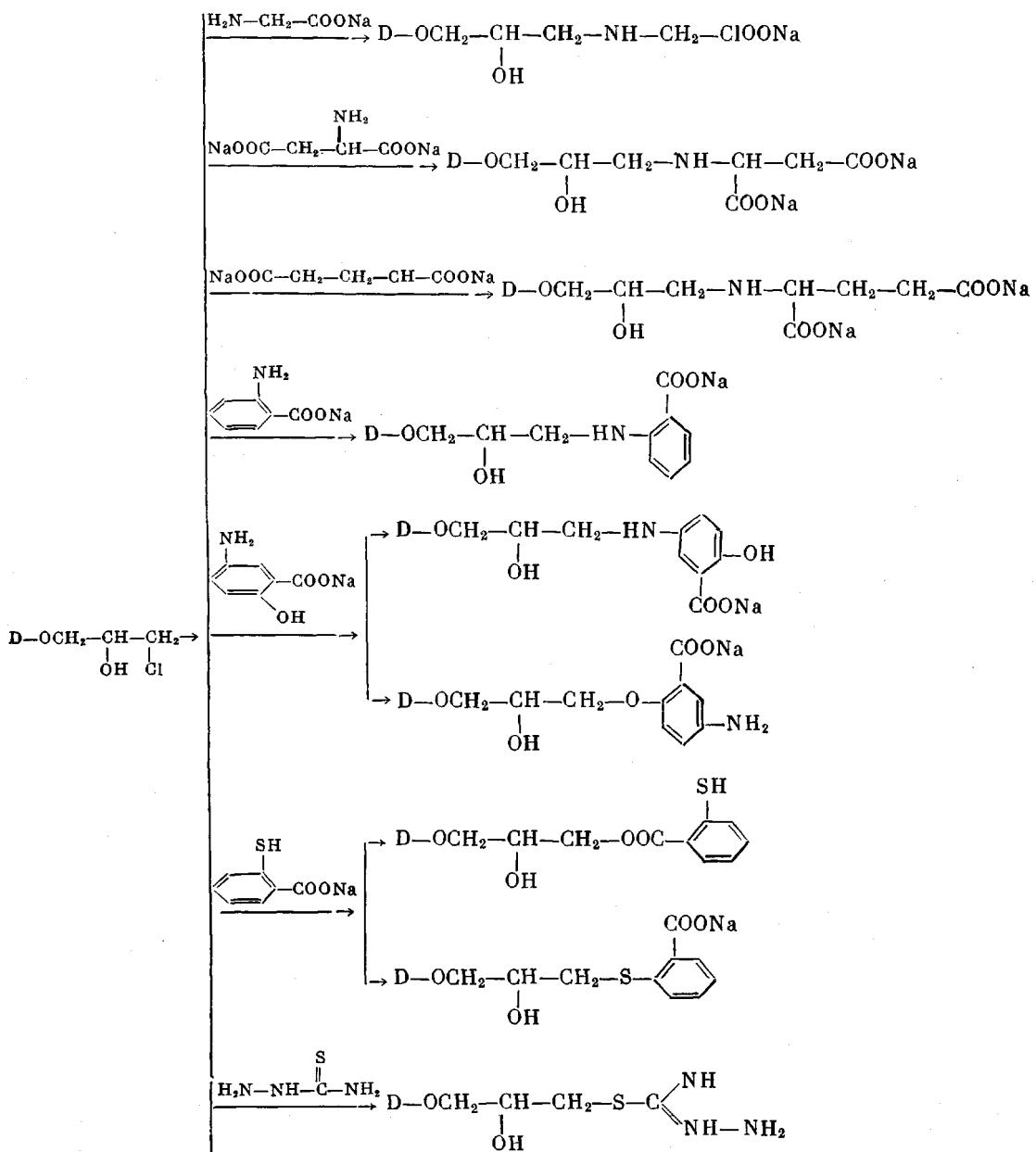
СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕКСТРАНА, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ГРУППИРОВКИ

О. П. Лалетина, А. Д. Вирник, З. А. Роговин

В последние годы все возрастающее внимание привлекает синтез полимерных комплексонов, изучение их свойств и областей применения [1, 2]. Сравнительно небольшое число работ [3, 4] посвящено синтезу и исследованию водорастворимых полимерных комплексонов, хотя последние, по-видимому, могут найти широкое применение, например в биологии и медицине для регулирования содержания в организме различных ионов и дезинтоксикации. Поэтому значительный интерес представляет получение

водорастворимых, содержащих различные комплексообразующие группы, производных декстрана, который находит широкое применение в медицине в качестве кровезаменителя. Мы считали целесообразным синтезировать водорастворимые производные декстрана, содержащие остатки алифатических и ароматических аминокарбоновых кислот (аминоуксусной, аминоянтарной, *α*-аминоглутаровой, *o*-аминобензойной), ароматических тио- и аминооксикарбоновых кислот (*o*-тиобензойной, 2-окси-5-аминобензойной) и тиосемикарбазида.

В качестве исходного продукта для получения новых производных декстрана был использован 3-хлор-2-оксипропиловый эфир декстрана (ХД) с $\gamma = 19$ (3,9% Cl), синтез которого описан ранее [5]. Реакции протекали по следующим схемам:



**Условия реакции и состав продуктов, образующихся при превращениях
3-хлор-2-оксипропилового эфира декстрана**

Реагент	Условия проведения реакции		Найдено, %			γ по введенным остаткам реагентов	Степень полезного превращения хлоргидринных групп, %
	T, °C	продолжительность, час	N	S	Cl		
α-Аминоуксусная кислота	100	20	0	—	3,9	0	0
Натриевая соль α-аминоуксусной кислоты	20	48	0,62	—	2,16	8,8	46,3
	100	3	0,67	—	1,86	9,5	50,0
	100	5	1,12	—	1,24	15,9	83,6
	100	9	1,26	—	0	17,9	94,0
α-Аминоглутаровая кислота (мононатриевая соль; pH 6)	100	9	0,72	—	1,90	10,5	55,4
α-Аминоглутаровая кислота (динатриевая соль; pH 9)	100	9	1,18	—	0,16	17,7	93,0
Аминоянтарная кислота (мононатриевая соль; pH 6)	100	9	0,59	—	2,21	8,55	45,0
Аминоянтарная кислота (динатриевая соль; pH 9)	100	9	1,28	—	0	19,0	99,9
o-Аминобензойная кислота; pH 5	100	3	0	—	3,9	0	0
Натриевая соль o-аминобензойной кислоты; pH 9	20	48	0,82	--	1,42	11,88	62,5
	100	5	0,96	--	1,32	13,93	73,3
	100	20	1,10	--	0,9	16,0	84,0
2-Окси-5-аминобензойная кислота (мононатриевая соль)	100	30	1,30	--	0	18,9	99,2
	100	9	0,65	--	1,89	9,58	50,4
2-Окси-5-аминобензойная кислота (динатриевая соль)	100	15	0,85	--	1,2	12,55	66,0
o-Тиобензойная кислота (мононатриевая соль)	100	9	--	1,1	2,83	6,97	36,7
o-Тиобензойная кислота (динатриевая соль)	100	9	--	2,2	1,56	14,23	75,0
	100	14	--	2,35	0,45	15,2	79,8
Тиосемикарбазид	100	10	1,77	1,35	2,45	8,02	42,2
	100	30	2,69	2,05	1,43	12,2	64,1
	100	50	4,2	3,2	0	19,0	100

На одну хлоргидринную группировку ХД в реакцию вводили 5 молей реагента. Для характеристики состава полученных продуктов определяли содержание азота, хлора и серы. Некоторые данные о влиянии условий проведения реакции на состав образующихся продуктов представлены в таблице.

Полученные результаты показывают, что ХД практически не реагирует с аминоуксусной кислотой, в то время как реакция его с алифатическими аминами (моноэтаноламином, диэтиламином) заканчивается в этих условиях за 30 мин. [6]. При обработке ХД натриевой солью аминоуксусной кислоты практически полное замещение атомов хлора на аминокислотные остатки может быть достигнуто в течение 9 час. при 100°; при 20° в течение 48 час. на остатки аминоуксусной кислоты замещается только 40% хлоргидринных групп; следовательно, ХД реагирует с натриевой солью α-аминокислоты значительно медленнее, чем с алифатическими аминами.

Эти факты можно объяснить тем, что α-аминокислоты при значениях pH, соответствующих их изоэлектрической точке, могут находиться в рас-

твре в виде диполярных ионов или незаряженных молекул (например, $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) [7]. В водных растворах α -аминокислоты находятся преимущественно в виде диполярных ионов, которые, по-видимому, не могут вступать во взаимодействие с хлоргидринными группами ХД. Согласно литературным данным [7], рI аминоуксусной кислоты 5,97 и, следовательно, только при значениях рН, больших чем 5,97, должно увеличиваться содержание ионов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. Однако существует широкая зона, в которой аминоуксусная кислота является почти изоэлектрической; в интервале рН от 4,3 до 7,7 концентрация ионов аминоуксусной кислоты составляет менее 1% от диполярных ионов. Резкое увеличение концентрации ионов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ начинается только при $\text{pH} > 7,7$. Вышеизложенное подтверждается также результатами, полученными при исследовании влияния рН реакционной среды на состав продуктов, образующихся при взаимодействии ХД с амнонитарной и α -амоноглутаровой кислотами.

Практически полное замещение атомов хлора в ХД на остатки α -амино-бензойной кислоты может быть достигнуто при проведении реакции в течение 30 час. при 100°. Реакция между ХД и динатриевыми солями 5-амино-2-оксибензойной и тиосалициловой кислот заканчивается практически полностью, соответственно, за 9 и 14 час., причем динатриевые соли указанных кислот реагируют с ХД значительно интенсивнее, чем мононатриевые соли. При обработке ХД пятикратным избытком тиосемикарбазида реакция заканчивается полностью только за 50 час.

Для подтверждения приведенных схем взаимодействия ХД с α -амино-бензойной и 5-амино-2-оксибензойной кислотами было проведено нитритное титрование [8], которое показало практически полное отсутствие ароматических аминогрупп в продуктах, полученных при проведении реакции ХД с α -амино-бензойной кислотой. При взаимодействии ХД с 5-амино-2-оксибензойной кислотой около 50% азота в синтезированных продуктах находится в виде первичных ароматических аминогрупп, следовательно в реакцию с хлоргидринными группами ХД вступают как амино-, так и фенольные группы 5-амино-2-оксибензойной кислоты. Для выяснения характера взаимодействия ХД с тиосалициловой кислотой в синтезированных продуктах иодометрическим методом было определено содержание сульфгидрильных групп. Результаты анализа показали, что около 50% серы в полученных продуктах находится в виде сульфгидрильных групп, следовательно реакция между ХД и тиосалициловой кислотой осуществляется как за счет сульфгидрильной, так и карбоксильной группы, входящей в ее молекулу.

Полученные результаты показывают, что реакция ХД с аминокислотами протекает медленнее, чем с аминами [6]. Относительно низкую по сравнению с аминами скорость взаимодействия ХД с натриевой солью аминоуксусной кислоты можно объяснить электроноакцепторным действием карбоксильной группы. Более сильное электроноакцепторное действие карбоксильной группы в ароматической аминокарбоновой кислоте (по сравнению с алифатической аминоуксусной кислотой) и тиокарбонильной группы в тиосемикарбазиде приводят к резкому уменьшению скорости взаимодействия этих реагентов с ХД. Напротив, наличие в динатриевой соли 5-амино-2-оксибензойной кислоты ионизированной оксигруппы, обладающей электронодонорными свойствами, способствует более быстрому протеканию реакции с ХД.

Все синтезированные производные декстрана, содержащие комплексообразующие группировки, полностью растворяются в воде, за исключением препарата, содержащего повышенное количество остатков тиосемикарбазида ($\gamma = 19$).

Экспериментальная часть

К раствору 3 г ХД в 24 мл воды приливали раствор тиосемикарбазида, алифатической, или ароматической, аминокислоты, ароматической аминоокси- или тиокарбоновой кислоты или их натриевых солей (5 молей реагента на одну хлоргидринную группу ХД). Реакцию проводили в течение определенного времени при температуре 20 или 100°. Продукт реакции осаждали метаполом или ацетоном, переосаждали из водных растворов указанными растворителями и сушили P_2O_5 .

Выходы

1. Превращением 3-хлор-2-оксипропилового эфира декстрана синтезированы водорастворимые производные декстрана, содержащие различные комплексообразующие группы — остатки алифатических аминокислот (аминоуксусной, аминоянтарной, α -аминоглутаровой), ароматических амино-, аминоокси-, тиокарбоновых кислот (α -амиnobензойной, 5-амино-2-оксибензойной, тиосалициловой) и тиосемикарбазида.

2. Исследовано влияние условий проведения синтеза и строения аминокислот на скорость реакции и состав полученных продуктов.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
2. А. Д. Вирник, Л. С. Гальбрейх, Р. М. Лившиц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 657, 1966.
3. Тисси, Химия и технол. полимеров, 1966, № 9, 3.
4. В. Н. Толмачев, П. А. Ломако, Л. А. Гурская, Высокомолек. соед., 5, 512, 1963.
5. К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Химия природных соединений, 1966, № 3, 213.
6. А. Д. Вирник, О. П. Лалетина, М. А. Пененжик, К. П. Хомяков З. А. Роговин, Г. Я. Розенберг, Высокомолек. соед., А10, 362, 1968.
7. Под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, «Белки», т. 2, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 439.
8. Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайштейн, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Изд-во хим. лит., 1958, стр. 142.

УДК 678:01.53:678.76

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СИГНАЛА ЭПР У ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин

Представляет интерес изучение зависимости парамагнетизма полимеров с системой сопряженных связей от их строения и, в частности, от нарушения полисопряжения. Такое исследование проведено нами путем сопоставления свойств ряда карбоцепных полимеров, имеющих структуру полиенов, с соответствующими соединениями, полученными путем окисления этих полимеров.

Изученный ряд полимеров получен поликонденсацией диальдегидов с бисалкилиденфосфоранами по Виттигу [1] и состоит из полиметинового полимера $\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}_n-\text{CHO}$ и полимеров, содержащих в цепи сопряжения бензольные кольца $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}\right]_n-$; аромати-