

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 -аминобензойной, 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-

ческие циклы в этих полимерах расположены через 10 ($m = 5$, II), 6 ($m = 3$, III), 4 ($m = 2$, IV) и 2 ($m = 1$, V) метиновых звеньев.

Полимеры I—V подвергнуты окислению выдерживанием на воздухе в течение месяца. В результате получены соответствующие продукты окисления Ia—IVa (табл. 1).

Таблица 1

Состав окисленных полимеров и их окраска *

Окисленный полимер	Найдено, %			Окраска	
	C	H	O (по разности)	до окисления	после окисления
Ia	67,73	5,72	26,55	Черная	Коричневая
IIa	62,13	4,70	33,17	Темно-красная	Светло-желтая
IIIa	68,37	5,22	26,41	Красно-оранжевая	Светло-желтая
IVa	73,62	4,98	21,40	Оранжевая	Светло-оранжевая

* Полимер V на воздухе заметному окислению не подвергается. Изменение окраски, сопровождающее окисление, свидетельствует о происходящем нарушении полисопряжения.

Полимер I был подвергнут длительному кипячению в воде, при этом был получен продукт (Iб) светло-желтого цвета, содержащий (%): C 58,86; H 6,25, O (по разности) 34,89.

Данные ИК-спектров подтверждают нарушение системы полисопряжения при окислении полимеров. Вместо сильного поглощения около 1600 см^{-1} , наблюдавшегося для полимера I, в спектре полимера Ia отмечается слабое поглощение около 1600 см^{-1} . Полоса карбонильного поглощения несколько смещается в коротковолновую область (1670 вместо 1660 см^{-1}), что может быть истолковано как проявление сокращения системы сопряженных связей, взаимодействующей с карбонильной группой. Вместе с тем, в полимере Ia отмечено появление полосы поглощения около 1715 см^{-1} , что соответствует образованию насыщенных алифатических карбонильных групп.

В спектре полимера IIa наблюдается поглощение около 1610 см^{-1} . Вместо полосы 1655 см^{-1} у исходного полимера карбонильное поглощение проявляется в виде широкой полосы в области $1680\text{--}1720\text{ см}^{-1}$.

В спектре полимера IVa сохраняется карбонильное поглощение около 1680 см^{-1} . Наблюдавшееся в спектре исходного полимера IV поглощение около 1620 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям C=C-связи, сопряженной с бензольным кольцом, отсутствуют в спектре окисленного продукта.

Нарушение полисопряжения в процессе окисления полимера сопровождается ослаблением сигнала ЭПР до пределов чувствительности прибора. Полученные данные наглядно опровергают представления, связывающие сигнал ЭПР у полимеров с системой сопряженных связей с внесением парамагнитных загрязнений.

Одновременно опровергаются для изученных систем и представления о влиянии на сигнал ЭПР застрявших радикалов, так как их появление исключено при использованном методе синтеза рассматриваемых полимеров [2].

Окисленные полимеры Iб и IIa были подвергнуты нагреванию в течение 2 час. при 250° в вакууме $1 \cdot 10^{-3}\text{ мм}$. При этом окраска полимеров становится темно-коричневой, элементарный анализ показывает увеличение содержания углерода и уменьшение содержания водорода: Iб — C 65,06%; H 4,89; IIa — C 70,91; H 4,05.

Нагревание полимеров приводит к образованию новой системы сопряженных связей, что находит отражение в ИК-спектрах. В спектре поли-

мера I отмечается усиление поглощения около 1610 см^{-1} , карбонильное поглощение отмечается около 1690 см^{-1} , поглощение около 1720 см^{-1} исчезает. В спектре полимера II усиливается карбонильное поглощение около 1680 см^{-1} и исчезает полоса поглощения около 1720 см^{-1} . Образование новой системы сопряженных связей сопровождается появлением сигнала ЭПР, превышающего сигнал ЭПР исходного полимера (табл. 2).

Таблица 2
Сравнительные парамагнитные характеристики полимеров *

Полимер	Исходный полимер		Полимер после окисления		Полимер после окисления и прогрева в вакууме	
	концентрация неспаренных электронов, с^{-1}	ширина линии ΔH , э	количество неспаренных электронов в образце, с^{-1}	ширина линии ΔH , э	концентрация неспаренных электронов, с^{-1}	ширина линии ΔH , э
I	$2,5 \cdot 10^{18}$	4,1	$< 10^{14}$	—	$1,4 \cdot 10^{19}$	4,5
II	$2,5 \cdot 10^{17}$	4,1	$< 10^{14}$	—	$1,2 \cdot 10^{18}$	5,4

* Измерения проводили для образцов, вакуумированных в течение 6 час. при $80-90^\circ$ и 10^{-1} м.м.

Ослабление сигнала ЭПР при нарушении системы сопряженных связей и его возрастание при восстановлении полисопряжения в полимере показывает, что наличие парамагнетизма является одним из проявлений свойств полисопряженных систем.

Выводы

1. Установлено, что при окислении полимеров с системой сопряженных связей происходит нарушение системы полисопряжения, приводящее к ослаблению интенсивности сигнала ЭПР ниже предела чувствительности прибора.

2. При нагревании продуктов окисления в вакууме образуется новая система полисопряжения, что ведет к появлению сигнала ЭПР, соответствующего более высокой концентрации неспаренных электронов, чем у исходных полимеров.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A9, 1274, 1967.
2. Л. А. Яновская, Успехи химии, 30, 813, 1961.