

## Выводы

Исследованы ИК-спектры 5—13-членных циклических амидов (лактамов) в области 3 и 7 мк. Сопоставление спектров разного состояния вещества (кристалл — расплав, растворы разных концентраций) позволило высказать предположение об отнесении поглощения в области  $1400\text{ см}^{-1}$  к полосе амид II при *цикло*-расположении амидной группировки. Показано, что уменьшение размера цикла приводит к низкочастотному сдвигу полос амид II.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
27 V 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 843, 1959; **34**, 245, 1961; N. Ogata, J. Polymer Sci., **A1**, 3151, 1963; R. Huisgen, H. Braden, H. Wall, Chem. Ber., **90**, 1437, 1957.
2. М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, Ж. прикл. спектроскопии, **3**, 56, 1965.
3. R. Huisgen, H. Wall, Chem. Ber., **89**, 2616, 1956.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, 270, 304, 310.
5. F. Miyazawa, J. Molec. Spectr., **4**, 155, 1960; Ю. Н. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, изд-во «Наука», 1965.
6. A. Koshimoto, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 55, 1965.

УДК 678.01:54

## ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ЦЕПЯХ

*Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева,  
В. А. Каргин*

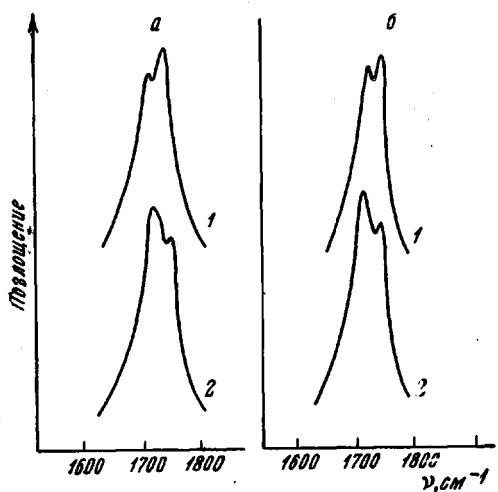
Известно, что гидрирование низкомолекулярных соединений, в том числе карбонилсодержащих, в присутствии асимметризующих агентов приводит к образованию веществ, обладающих оптической активностью [1]. По-видимому, использование в этой реакции макромолекулярных карбонилсодержащих соединений должно приводить к асимметрической индукции в полимерных цепях.

Удобным объектом для этой цели оказались полимерные  $\beta$ -кетоэфиры, полученные нами сложноэфирной поликонденсацией диэфиров дикарбоновых кислот [2]. При этом можно было воспользоваться восстановлением кетогруппы в присутствии асимметризующих агентов, применявшимся в реакциях асимметрического синтеза для низкомолекулярных органических соединений (производные глюкозы [3], хинина [4], амино- и оксикислоты и их производные [5—7]).

Для целей асимметрической модификации в реакции гидрирования поли- $\beta$ -кетоэфиров (метилового и этилового) (получены в соответствии с [2], коэффициент полимеризации 7—10, определенный криоскопически в бензоле) были выбраны следующие условия реакции. Гидрирование растворов полимеров в метаноле проводили в автоклаве в присутствии свежеприготовленного скелетного никеля, предварительно обработанного раствором оптически активного модифицирующего агента (амино- или оксикислотой) (см. таблицу) в количестве 0,1 моля модификатора на 1 моль гидрируемого вещества. После окончания модификации катализатор промывали водой и метанолом и переносили в автоклав. Выделенную из автоклава после гидрирования реакционную смесь отфильтровывали от катализатора, отгоняли растворитель в вакууме и тщательно промывали эфирные растворы продуктов гидрирования. Контроль за качеством отмычки от модификатора осуществляли поляриметрически по отсутствию оптической активности в промывных водах и с помощью пингидринной реакции. Элементарный анализ продуктов асимметрического гидрирования поли- $\beta$ -кетоэфиров подтверждает принимаемое строение (I).

Из данных таблицы видно, что условия гидрирования, так же как и условия модификации и природа модификатора, влияют на выход поли-

мера при асимметрическом синтезе: наибольший асимметризующий эффект наблюдается при модификации (в указанных в таблицах условиях) *L*-глютаминовой кислотой и при гидри-



В ИИ «Эксперт» пропущен зам.

В ИК-спектрах продуктов асимметрического гидрирования полив- $\beta$ -кетоэфиров наблюдается исчезновение или уменьшение интенсивности полосы поглощения кето-

Рис. 1. ИК-спектры продукта: *a* — асимметрического гидрирования поли- $\beta$ -кетоэфира (1) сравнительно со спектром исходного поли- $\beta$ -кетоэфира (2); масло на пластинке NaCl; *b* — гидрирования никелевого комплекса поли- $\beta$ -кетоэфира (1) сравнительно со спектром исходного лиганда (2); масло на пластинке NaCl

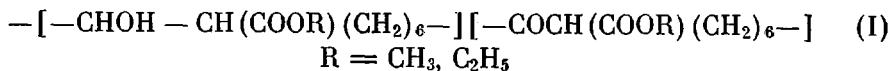
группы при  $1710 \text{ см}^{-1}$ , находящейся в дублете с полосой поглощения карбонила сложноэфирной группы ( $1740 \text{ см}^{-1}$ ), характерной для исходных поли- $\beta$ -кетоэфиров [2] (рис. 1, а).

Асимметрическое гидрирование поли- $\beta$ -кетоэфиров и поли- $\beta$ -дикетонов ( $P = 100 \text{ atm}$ ,  $80\text{--}100^\circ$ , время — 10—12 час., катализатор — скелетный никель\*, растворитель — метанол)

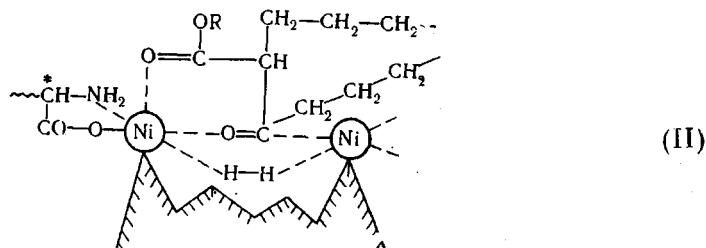
Опыт, №	Исходное вещество	Количество, моли (г)	Модифицирующий агент	Продукт реакции		
				степень гидрирования, %	выход, г	$[\alpha]_{589}^{20}$
1	$[\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6 -]_n$	0,15 (30,0)	<i>L</i> -Глютаминовая кислота	80,5	23,3	+3,12° в эфире
2	$[-\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6 -]_n$	0,132 (27,3)	То же	52,0	15,0	+3,30° в эфире
3	$[-\text{COCH}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_2)_6 -]_n$ ***	0,10 (18,4)	» »	70,8	17,7	+3,75° в эфире
4	$[-\text{COCH}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_2)_6 -]_n$	0,162 (30,0)	<i>D</i> -Винная кислота	42,0	10,2	+1,42° в эфире
5	$[-\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6 -]_n$	0,066 (13,9)	<i>D,L</i> -Глютаминовая кислота	94,3	12,8	0° в ДМФА **
6	$[-\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6 -]_n$	0,036 (7,2)	—	20,0	4,0	0°
7	$-(\text{CH}_2)_6-\text{C}=\text{C}-$  $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	0,003 (1,30)	—	100,0	0,6	0°
8	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]_n$ ****	0,008 (0,9)	<i>L</i> -Глютаминовая кислота	100,0	0,75	+6,30° в $\text{CHCl}_3$
9	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ *****	0,20 (26,0)	То же	96,6	12,0	-0,465° в метиловом спирте

\* Модификация катализатора: pH = 5,1; 0,5 часа, 0°. \*\* ДМФА — диметилформамид. \*\*\* Элементный анализ продукта гидрирования: найдено, %: С 64,69, Н 9,39, О 25,92. Вычислено, %: С 64,46, Н 9,66, О 25,88. \*\*\*\* Растворитель — хлороформ. \*\*\*\*\* Для продукта гидрирования т. кип. 72—74°/8 мм.,  $n_{D}^{20}$  1,4222 (по литературным данным т. кип. 72—74°/8мм.;  $n_{D}^{20}$  1,4220[[12]]).

Все вышеизложенное позволяет считать, что асимметрическое гидрирование полимерных  $\beta$ -кетоэфиров приводит к образованию полимерных оксиэфиров, содержащих в основной цепи повторяющиеся  $\beta$ -окси- и, в некоторых случаях, остаточные  $\beta$ -кетоэфирные группировки:



Учитывая высокую комплексообразующую способность поли- $\beta$ -кетоэфиров, описанную нами ранее [8, 9], и широко известную способность к комплексообразованию используемых модификаторов [10], можно полагать, что асимметрическое гидрирование проходит через стадию образования промежуточного аддукта хелатного типа со смешанными лигандами, например:



Чтобы подтвердить образование предполагаемого промежуточного аддукта хелатного типа в процессе асимметрического гидрирования поликетоэфира, мы провели реакцию гидрирования никелевого комплекса, предварительно синтезированного из поли- $\beta$ -кетоэфира и ацетата никеля, в принятых нами условиях без модификатора. В результате реакции был выделен полимерный  $\beta$ -оксиэфир (опыт 7), ИК-спектр которого идентичен с ИК-спектром продукта гидрирования поликиетоэфира и представлен на рис. 1, б. Молекулярная модель Стюарта — Бриглебба для фрагмента промежуточного комплексного соединения II хелатного типа представлена на рис. 2. Из этой модели видно, что образование смешанного аддукта определенным образом фиксирует конформацию макромолекулы с пространственным ограничением доступности ненасыщенных связей водороду, в результате чего может происходить преимущественное образование одного из оптических антиподов полиоксиэфира I.

Модификация катализатора рацемической глютаминовой кислотой, равно как и проведение гидрирования в отсутствие модификатора, приводит к восстановлению кетогруппы в изученных полимерах, но не сопровождается образованием оптически активных макромолекул (опыты 5 и 6). Следует отметить, что асимметрическое гидрирование ацетоуксусного эфира — низкомолекулярной модели исследуемых поликиетоэфиров — в использованных нами условиях приводит к получению описанного ранее Ицуми и сотр. (—)-этил- $\beta$ -оксибутирата [5] (опыт 9).

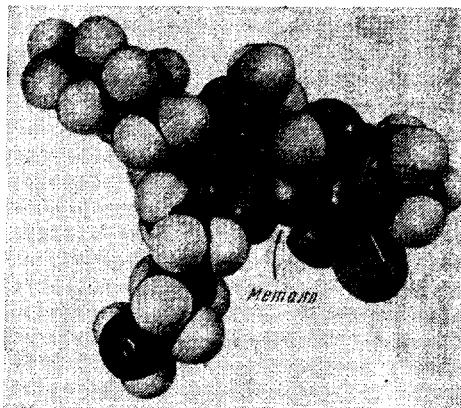


Рис. 2. Молекулярная модель Стюарта — Бриглебба для фрагмента промежуточного аддукта хелатного типа со смешанными лигандами

Возможность асимметрической индукции на полимеры в принятых условиях подтверждена нами также на примере гидрирования полиметакроил-ацетона ( $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{COCH}_3-$ )<sub>n</sub>, полученного согласно [11]. Асимметрическое гидрирование последнего приводит к образованию поли-(2-метил-5-окси)гексен-2-она-3 (или поли-(2-метил-3-окси)гексен-2-она-5), характеристика которого приводится в таблице (опыт 8).

Таким образом, проведение реакции полимераналогичного превращения — восстановления кетогруппы в гидроксильную в присутствии асимметризующего каталитического агента, как это показано выше на примере превращений поли- $\beta$ -кетоэфиров и поли- $\beta$ -дикетонов, открывает пути синтеза оптически активных полимеров с асимметрическими атомами углерода в основной или, соответственно, боковой, цепи макромолекул.

### Выводы

На примере реакции гидрирования поли- $\beta$ -кетоэфиров и поли- $\beta$ -дикетонов в присутствии скелетного никелевого катализатора, модифицированного оптически активными окси- и аминокислотами, показана возможность асимметрической индукции с образованием оптических активных полимеров с асимметрическими атомами углерода в основной, или, соответственно, боковой, цепи. Высказано предположение о возможном механизме асимметрической индукции, включающем стадию образования полимерного аддукта хелатного типа со смешанными лигандами.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Клабуновский, Асимметрический синтез, Изд-во АН СССР, 1959.
2. С. Л. Давыдова, С. Ш. Раширова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A9, 150, 1967.
3. L. H. Landor, B. J. Miller, A. R. Tatchell, Proc. Chem. Soc., 1964, 227; J. Chem. Soc., 1966, 1822.
4. D. Cervinska, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 30, 1684, 1965.
5. J. Izumi, M. Y마다, H. Fukawa, S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 21, 1963.
6. J. Izumi, M. Y마다, H. Fukawa, S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 155, 1963.
7. S. Tatsumi, M. Y마다, H. Fukawa, S. Akabori, Y. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 846, 1964.
8. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1004, 1968.
9. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Proceedings X International Conference on Coordination Chemistry, Tokyo — Nikko, 1967, p. 255.
10. A. Martell, M. Calvin. Chemistry of the Metal Chelate Compounds, N. Y., 1959.
11. M. T. Teyssie, P. Teyssie, J. Polymer Sci., 50, 154, 253, 1961.
12. Th. Curtius, E. Müller, Ber., 37, 1277, 1904.

УДК 678.01: (53+54):678.(743+86)-13

### ПРИМЕНЕНИЕ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*B. И. Гольданский, Н. А. Платэ, Ю. А. Пуринсон,  
B. В. Храпов*

Ранее было показано, что при взаимодействии поливинилхлорида (ПВХ) с литийоловоорганическими соединениями  $R_3\text{SnLi}$  ( $R = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ ) образуются полимеры, содержащие в боковой цепи оловоорганические группы [1]. Был предложен также механизм взаимодействия этих полимеров с хлористым водородом [2]. Предполагается, что при взаимодей-