

Возможность асимметрической индукции на полимеры в принятых условиях подтверждена нами также на примере гидрирования полиметакроил-ацетона ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{COCH}_3-$)_n, 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- β -кетоэфиров и поли- β -дикетонов, открывает пути синтеза оптически активных полимеров с асимметрическими атомами углерода в основной или, соответственно, боковой, цепи макромолекул.

Выводы

На примере реакции гидрирования поли- β -кетоэфиров и поли- β -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.

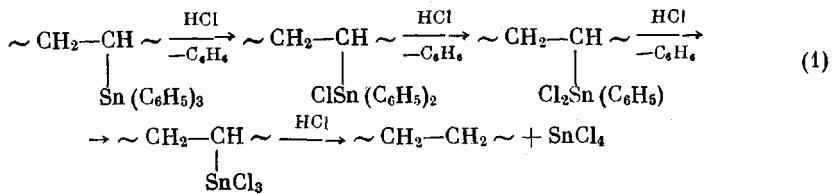
УДК 678.01: (53+54):678.(743+86)-13

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

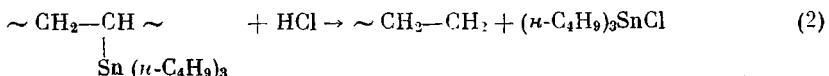
*B. И. Гольданский, Н. А. Платэ, Ю. А. Пуринсон,
B. В. Храпов*

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-

ствии хлористого водорода с трифенилстанильным производным ПВХ происходит последовательное замещение фенильных групп при атоме олова на атомы хлора, после чего олово отщепляется от полимера с образованием SnCl_4 :



Взаимодействие хлористого водорода с три-*n*-бутилстанильным производным ПВХ протекает по другому механизму, и оловоорганическая группа отщепляется от полимера в виде три-*n*-бутилоловохлорида:

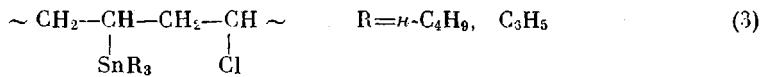


Для подтверждения строения оловоорганических производных ПВХ и получения прямых доказательств о характере взаимодействия хлористого водорода с оловоорганической группой исходные полимеры и продукты их взаимодействия с HCl были изучены с помощью метода гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии (ГРС).

ГР-спектры были получены на ГР-спектрометре ИХФ АН СССР при температуре жидкого азота (77°K) с использованием источников резонансных гамма-квантов в виде $\text{Sn}^{119}\text{O}_2$ и сплава $\text{Pd}(\text{Sn}^{119})_m$.

Известно, что изомерный сдвиг, δ и квадрупольное расщепление Δ в ГР-спектрах соединений олова дают возможность изучения характера как ближайших, так и более удаленных от атома олова химических связей [3, 4]. Так, например, ГР-спектры соединений $\text{R}_n\text{SnR}'_{4-n}$ (где R и R' различные алфатические или ароматические радикалы) состоят из одной синглетной линии ($\Delta = 0$), и δ мало зависит от природы R и R' . ГР-спектры соединений $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$, где R — органический радикал, X — электроноакцепторные заместители (например, F, Cl, Br, I, OH, OR, SR, OCOR и т. д.) состоят уже из двух линий ($\Delta \neq 0$), причем величины δ и Δ сильно зависят от химической природы как R , так и X .

Для исходных трифенил- и три-*n*-бутилстанильных производных ПВХ было предложено следующее строение [1]:



Могло оказаться, что кроме групп $\text{RR}'_2\text{Sn}$ в полимере содержатся также группы типа $\text{RR}_n'\text{SnCl}_{3-n}$. Последние могли бы образоваться при взаимодействии групп $\text{RR}_3'\text{Sn}$ с хлористым водородом, который выделяется в результате незначительного дегидрохлорирования ПВХ при его взаимодействии с R_2SnLi [1]. Однако ГР-спектры оловоорганических производных ПВХ состоят из синглетной неуширенной линии с $\delta = -0,75 \text{ мм/сек}$ * (рис. 1, *a*), характерным для соединений типа R_4Sn и $\text{RR}_3'\text{Sn}$ [3, 4]. Таким образом ГР-спектры станированного ПВХ подтверждают, что он содержит оловоорганические группы типа $\text{RR}_3'\text{Sn}$ и имеет строение (3).

ГР-спектры обработанного в течение различного времени хлористым водородом трифенилстанильного производного ПВХ имеют дублетную структуру с $\Delta \approx 2,70 \text{ мм/сек}$ и $\delta = -0,75 \text{ мм/сек}$ (рис. 1, *b*). Наличие квадрупольного расщепления и характерные изомерные сдвиги ГР-спект-

* Здесь и далее изомерные сдвиги даны относительно $\alpha\text{-Sn}$.

ров соединений типа R_nSnX_{4-n} свидетельствуют об образовании оловоорганических хлоридов в боковой цепи полимера при его взаимодействии с HCl по схеме (1).

Так как параметры ГР-спектров моно- и дихлорарильных соединений олова очень близки (для $(C_6H_5)_3SnCl \Delta = 2,55 \text{ мм/сек}, \delta = -0,85 \text{ мм/сек}$, а для $(C_6H_5)_2SnCl_2 \Delta = 2,66 \text{ мм/сек}, \delta = -0,79 \text{ мм/сек}$ [3, 4], то на осно-

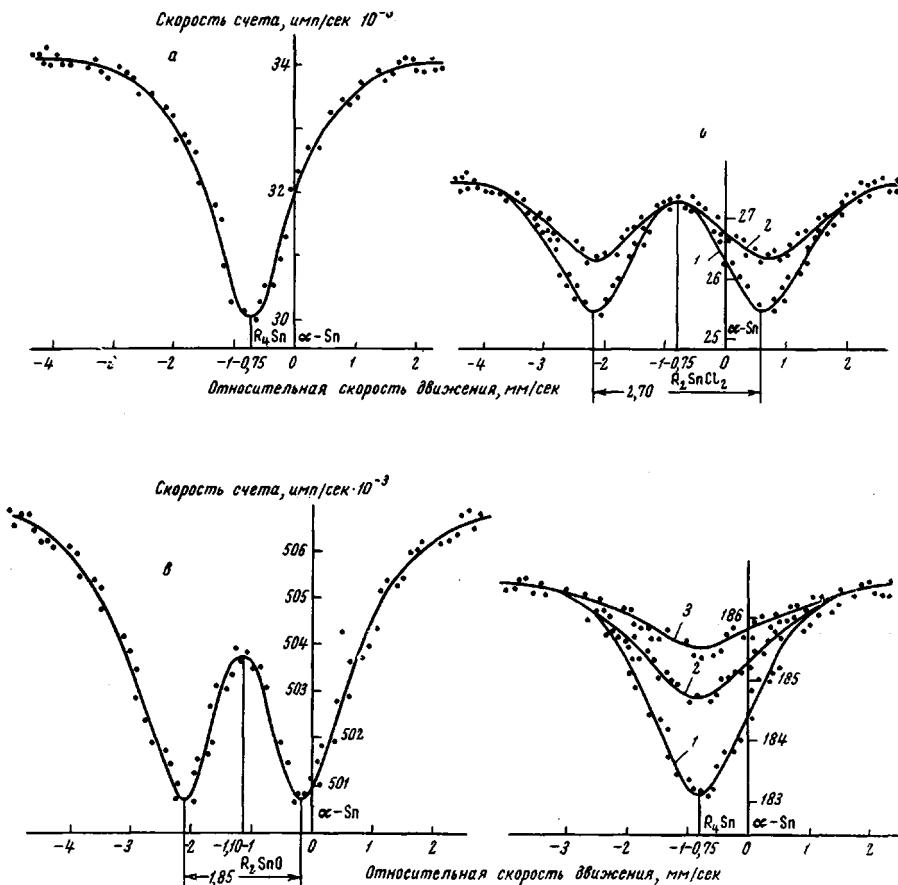


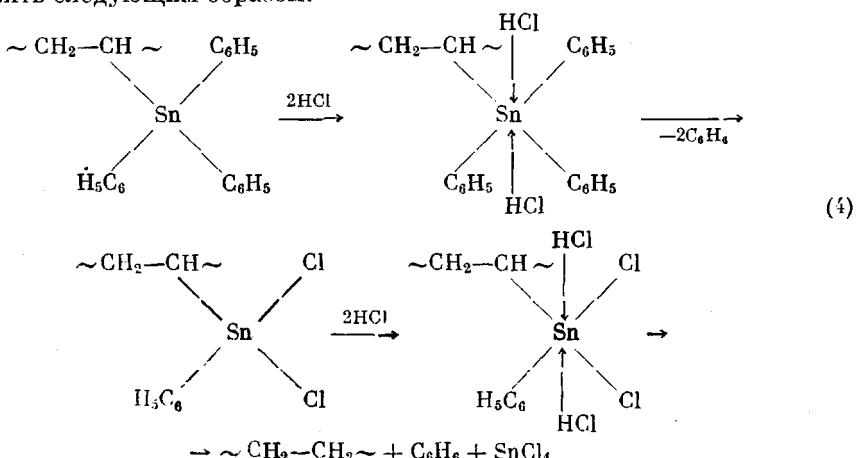
Рис. 1. ГР-спектр: *а* — оловоорганических производных ПВХ; *б* — *в* трифенилстанильного производного ПВХ после обработки HCl в течение 30 (1) и 90 (2) мин. (*б*) и последующего гидролиза (*в*); *г* — три-*n*-бутилстанильного производного ПВХ после обработки HCl в течение: 1 — исходный; 2 — 60; 3 — 90 мин.

вании полученных данных нельзя было утверждать, являются ли указанные соединения моно- или дихлоридами. Для выяснения этого вопроса полученные соединения были гидролизованы едким кали, в результате чего из R_3SnCl должна была образоваться оловоорганическая гидроокись R_3SnOH [5], а из R_2SnCl_2 — окись R_2SnO [6], ГР-спектры которых сильно различаются друг от друга [7]. Спектры гидролизованных образцов имеют $\Delta = 1,82-2,05 \text{ мм/сек}$ и $\delta = 1,10-0,93 \text{ мм/сек}$ (рис. 1, *в*), что указывает на присутствие только оловоорганической окиси [7] и подтверждает образование R_2SnCl_2 соединений. Нам не удалось с помощью ГРС обнаружить в обработанном хлористым водородом полимере ни оловоорганического трихлорида, ни образующейся при его гидролизе станиноновой кислоты [6]. Обработка полимера хлористым водородом после образования R_2SnCl_2 приводит лишь к уменьшению содержания олова в образцах. Это видно по уменьшению величины эффекта Мессбауэра, а также по уменьшению ин-

тенсивности полосы поглощения, соответствующей связи С—Sn в ИК-спектрах [2].

Отсутствие в продуктах реакции моно- и треххлорстанильных групп и уменьшение содержания олова в полимере после образования фенилдихлорстанильных групп можно объяснить, предполагая, что заместители при атоме олова отщепляются не по одному, а по два одновременно, сначала две фенильные группы, а затем третья фенильная группа и полимерная цепь. Возможность одновременного отщепления двух фенильных групп от атома олова не противоречит литературным данным. Например, в работе [8] установлено, что при обработке хлористым водородом бутилтрифенилоловодихлорид.

Попарное отщепление заместителей от атома олова, при взаимодействии полимера с HCl, вероятно, связано с образованием промежуточных шестикоординационных комплексов, имеющих октаэдрическое строение. Схему реакции с образованием шестикоординационных комплексов можно представить следующим образом:



Методом ГРС были исследованы также продукты взаимодействия три-*n*-бутилстанильного производного ПВХ с хлористым водородом. При этом было установлено, что ГР-спектры полимера, обработанного HCl, независимо от времени обработки, состоят только из синглетной линии с $\delta = -0,75$ мм/сек (рис. 1, г), интенсивность которой уменьшается по мере протекания реакции, что связано с падением содержания олова в полимере, подтвержденным результатами элементарного анализа [2]. После завершения реакции резонансное поглощение гамма-квантов не наблюдалось. На основании этих данных можно считать, что при взаимодействии три-*n*-бутилстанильного производного ПВХ с HCl, в отличие от трифенилстанильного производного, в боковой цепи полимера не образуются оловоорганические хлориды (т. е. не образуются промежуточные комплексы по схеме (4)), и оловоорганические группы отщепляются от полимера в виде три-*n*-бутилоловохлорида по схеме (2). В литературе [9] имеются указания, что фенильные производные олова легче образуют комплексы, чем алкильные.

Таким образом, с помощью метода ГРС получены прямые доказательства строения оловоорганических производных ПВХ и продуктов их взаимодействия с хлористым водородом, что позволило установить механизм этого взаимодействия.

Выходы

- Установлено, что при взаимодействии поливинилхлорида (ПВХ) с литийоловоорганическими соединениями R_3SnLi , где $R = n\text{-}C_4H_9$, C_6H_5 образуются полимеры с группами R_3Sn в боковой цепи.

2. Показано, что при взаимодействии трифенилстанильного производного ПВХ с хлористым водородом происходит попарное замещение органических радикалов при атоме олова на атомы хлора, сначала замещаются две фенильные группы, а затем третья фенильная группа и полимерная цепь. Предполагается, что эта реакция проходит через стадию образования промежуточного шестикоординационного комплекса.

3. Установлено, что в результате взаимодействия хлористого водорода с три-*n*-бутилстанильным производным ПВХ происходит отщепление оловоорганической группы от полимерной цепи с образованием три-*n*-бутилоловохлорида.

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

Поступила в редакцию
28 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пурисон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, З. С. Нуркеева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **B10**, 257, 1968.
2. К. С. Минскер, Ю. А. Пурисон, Т. Б. Заварова, Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **A10**, 1336, 1968.
3. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд-во АН СССР, 1963.
4. V. S. Goldanskii, V. V. Kharlov, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rochev, Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy. Editors: V. J. Goldanskii, R. H. Herberg, Academic Press, New York — London, 1968, p. 336.
5. К. А. Кочешков, М. М. Надь, А. П. Александров, Ж. общ. химии, **6**, 1672, 1936.
6. К. А. Кочешков, М. М. Надь, Ж. общ. химии, **4**, 1434, 1934.
7. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукац, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, **151**, 357, 1963.
8. F. B. Kipping, J. Chem. Soc., 1928, 2365.
9. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, **136**, 1079, 1961.

УДК 678.01:53:678.84

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СИЛИКОНОВЫХ КАУЧУКОВ

Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович

Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что с увеличением степени поперечного спшивания молекул способность полимеров к кристаллизации уменьшается [1—3]. Исключение составляют силиконовые каучуки. Как сообщалось [4], вулканизаты на основе каучуков СКТ, СКТВ и СКТВ-1 кристаллизуются значительно быстрее, чем исходные каучуки. Вероятность того, что вулканизаты могут обладать большей способностью к кристаллизации, чем исходные каучуки, отмечалась также в обзоре [5].

В данной работе представлены результаты изучения кристаллизации вулканизатов и исходных силиконовых каучуков различных типов, полученные дилатометрическим методом и с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Из дилатометрических кривых рассчитывали максимальную скорость кристаллизации (\dot{C}_k) (угол наклона касательной к кривой в точке ее перегиба), время полупериода ($t_{0,5}$) и глубину кристаллизации (H) (общее изменение относительного объема образца в ходе кристаллизации) [6].