

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:678.744

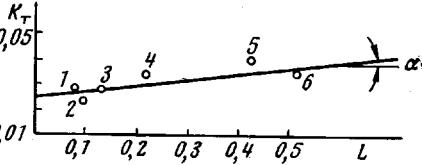
О КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ β-КЕТОЭФИРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Кето-енольное равновесие в комплексообразующих макромолекулярных лигандах должно играть существенную роль в их реакционной способности и структуре. Хотя лиганда такого типа, например β -дикарбонильные [1], в литературе описаны, сведения о кето-енольной таутомерии для них отсутствуют.

Нам удалось определить содержание енола в синтезированном нами ранее [2] поли- β -кетоэфире строения: $[-\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_6-]$ — в различных растворителях (метанол, хлороформ, этанол, бензол, эфир, четыреххлористый углерод) бромометрическим титрованием по Дикману [3]. На рисунке представлена зависимость константы таутомерного равновесия K_t от енолизирующей способности растворителя L , равной константе таутомерного равновесия стандартного вещества (ацетоуксусного эфира) в данном растворителе.

Из рисунка следует линейный характер зависимости и небольшая величина степени енолизации полимера. Известно [4], что для β -дикарбонильных соединений с открытой цепью $K_t = EL + E_1$, где E и E_1 — енолизуемость кето-енола в сторону *цис*- и *транс*-енола соответственно. Из зависимости $K_t = f(L)$ можно определить долю *цис*-енола в енольной фракции, а также E и E_1 ($E = \operatorname{tg} \alpha = 0,024$; $E_1 = 0,024$). Доля *цис*-енола в енольной фракции рассчитывается по формуле $100 EL / (EL + E_1)$. Полученные результаты приведены в таблице.



Зависимость K_t от L : 1 — метанол, 2 — хлороформ; 3 — этанол, 4 — бензол, 5 — эфир, 6 — CCl_4

Степень енолизации поли- β -кетоэфира в различных растворителях

Растворитель	Енол, %	K_t	Доля <i>цис</i> -енола в енольной фракции, %	Растворитель	Енол, %	K_t	Доля <i>цис</i> -енола в енольной фракции, %
Метанол	2,7	0,028	6,9	Бензол	3,3	0,034	18,0
Хлороформ	2,3	0,023	8,3	Эфир	3,7	0,038	30,0
Этанол	2,5	0,026	11,5	CCl_4	3,2	0,033	34,0

Таким образом, в исследуемом поли- β -кетоэфире преобладает *транс*-енольная форма, что вообще характерно для α,γ -замещенных ацетоуксусных эфиров. Преобладание *транс*-енольной формы с открытыми OH-группами (в противоположность циклической форме с внутримолекулярной водородной связью), возможно, объясняет довольно высокую кислотность исследуемого полимера ($pK_a = 6,4$ в смеси диоксан — вода (4 : 1 по объему) на фоне 0,1 M NaNO₃) [5].

Таким образом, впервые оцененные величины констант енолизации для полимерного лиганда дают возможность сравнения их с известными низкомолекулярными веществами. В частности, оказалось, что по сравнению с ацетоуксусным эфиром исследованный поли- β -кетоэфир, хотя и енолизован в меньшей степени, но в его енольной фракции преобладает *транс*-форма. Последнее, возможно, связано с конформационными трудностями реализации определенных пространственных структур для полимерной молекулы.

H. A. Платэ, B. A. Барабанов, С. Л. Давыдова

Поступило в редакцию
3 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Успехи химии, 37, 2221, 1968.
2. С. Л. Давыдова, С. Ш. Раширова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А9, 134, 1967.
3. W. Dieckmann, Ber., 45, 2843, 1912.
4. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, К. В. Вадуро, Tetrahedron, 12, 76 1961.
5. В. А. Барабанов, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Ж. физ. химии, 42, 990, 1968.

УДК 674.494.675.027.98:535.822+537.533.35

МОРФОЛОГИЯ ПОПЕРЕЧНОЙ ПОЛОСАТОСТИ КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН

Глубокоуважаемый редактор!

При больших деформациях кристаллических полимерных пленок микроскопически наблюдаются поперечные полосы [1]. Мы наблюдали возникновение поперечных полос при низкотемпературном (комнатная температура) растяжении промышленного капронового волокна (рис. 1). Тонкая структура этих полос отчетливо наблюдается в электронном микроскопе и представляет собой наслойенные друг на друга кристаллические плоскости с отчетливо различимой макропериодичностью в 0,8—1,2 мк и микропериодичностью в 100 Å [2] (рис. 2).

Дифрактограмма (рис. 3), снятая с ориентационной рубашки волокна, свидетельствует об отсутствии сферолитов и дает поперечные размеры волокна (экваториальные рефлексы) и величину макропериодичности, совпадающую с морфологическими картинами (меридиональные рефлексы).

Поскольку дифрактограмма, полученная нами от неориентированного волокна, свидетельствует о сферолитном строении, то, по нашему мнению, большие деформации при температуре ниже температуры стеклования аморфных областей приводят к полному разрушению сферолитов на кристаллитные осколки с последующей рекристаллизацией в процессе ориен-