

15—200 мк. Величина электропроводности, рассчитанная по остаточному току, при 100° не зависит от диаметра сферолитов изотактического полипропилена и полистирола при наличии прослоек между сферолитами.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Н. Г. Подосенова, Г. П. Андрианова, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., А9, 295, 1967.
2. V. Desgeux, M. C. Spiegeleis, Bull. Soc. chim. Belg., 59, 476, 1950.
3. O. Fuchs, Z. Electrochem., 60, 229, 1956.
4. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
5. В. А. Карагин, Н. П. Павлюченко, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 147, 407, 1962.
6. З. П. Колосова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
7. С. Ида, Кобунси Караку, 23, 865, 1966.

УДК 541.64:678(546+86)

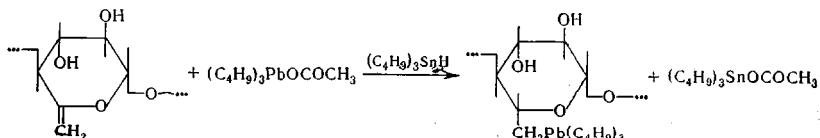
СИНТЕЗ СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. А. Назарынина, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин

В последнее время уделяется большое внимание элементоорганическим производным целлюлозы [1—4]. Для синтеза элементоорганических производных целлюлозы применяются в той или иной мере все основные методы элементоорганической химии. Одним из таких методов является присоединение неорганических и элементоорганических гидридов к кратным связям. Последний метод широко использовался для синтеза полимерных элементоорганических соединений [5, 6]. Для полимерных соединений этот метод нашел применение в последнее время. Производные целлюлозы, содержащие свинецорганические группировки, до настоящего времени неизвестны. Поэтому нам казалось интересным изучить взаимодействие элементоорганических гидридов свинца с целлюлозой, содержащей кратные связи.

Синтез модифицированной целлюлозы, содержащей в элементарном звене в положении 6 триалкилсвинцовую группу, был осуществлен присоединением трибутилсвинецгидрида к 5,6-целлюзееену.

Поскольку соединения, содержащие связи Pb—H, термически нестойки, реакцию проводили по методике Ван дер Керка и сотр. [7], т. е. присоединением к двойной связи гидрида в момент его образования. Реакция проходит по схеме:



Исходный целлюзееен содержал ~22 двойных связей на 100 элементарных звеньев. При проведении реакции в абсолютном тетрагидрофуране при —20° в течение 2 час. были получены продукты, не содержащие определимых количеств олова (после сжигания с азотной кислотой). Содержа-

ние свинца составляло 15,3 %, что соответствует присоединению трибутилсвинецгидрида к 50 % от общего числа двойных связей. В ИК-спектре в области валентных колебаний СН (2800—3000 см⁻¹) появление новых полос четко не обнаруживается вследствие перекрывания очень сильной, широкой полосой поглощения групп OH и присутствия в исходном веществе групп CH₂, поглощающих в той же области. Однако обнаруживаются полосы поглощения 1420 и 1350 см⁻¹, которые отсутствуют в спектре исходного целлюлозеена и могут быть отнесены к деформационным колебаниям СН в бутильной группе при атоме Pb.

Можно предположить, что фотолиз целлюлозы, содержащей в элементарном звене в положении 6 триалкилсвинцовую группу, позволит получать свободные радикалы целлюлозы со строго фиксированным положением свободной валентности.

Экспериментальная часть

5,6-Целлюлозеен был получен дегидроидированием иоднитрата целлюлозы [8].

Трибутилоловогидрид получали восстановлением трибутилоловохлорида литий-алюминийгидридом [9]. Трибутилоловогидрид отгоняли непосредственно из реакционной массы в вакууме.

Ацетат трибутилсвинца был получен реакцией тетрабутилсвинца с уксусной кислотой [10].

В реакционную колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, помещали 1,4 г 5,6-целлюлозеена (2 моля 5,6-целлюлозеена в пересчете на 100%-ное содержание двойных связей на моль гидрида) и соответствующее количество ацетата трибутилсвинца в абсолютном тетрагидрофуране (реакцию проводили в среде аргона). Затем добавляли по каплям при -20° раствор трибутилоловогидрида в абсолютном тетрагидрофуране. Реакционную смесь выдерживали при -20° в течение 2 час. Полученный продукт промывали эфиrom, экстрагировали эфиrom в аппарате Сокслета в течение 6 час. и высушивали в вакууме. Определение содержания олова и свинца в полученном продукте проводили по методике [11].

Выходы

Присоединением к двойной связи 5,6-целлюлозеена трибутилсвинецгидрида в момент его образования получены свинецорганические производные целлюлозы с содержанием свинца 15,3 %.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Аковбян, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 10.
2. С. Т. Шапошникова, Б. Й. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Высокомолек. соед., 7, 1314, 1965.
3. Э. М. Аковбян, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1967, 456.
4. Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник, Н. Н. Землянский, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 797, 1967.
5. Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейса, изд-во «Мир», 1964.
6. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилирование, Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1964.
7. H. M. J. Creemers, A. J. Leusink, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Letters, 27, 3167, 1966.
8. Д. Г. Димитров, В. Б. Ачвал, Л. С. Антонюк, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А10, 1372, 1968.
9. G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, J. Appl. Chem., 7, 366, 1957.
10. Bowne Reid, J. Amer. Chem. Soc., 49, 830, 1927.
11. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Госхимиздат, 1956.