



ИК-спектры целлюлозы I (a) и III (b)

a — полосы поглощения 3400 (I) и 3410 см^{-1} (III) группы ОН; б — 1625 (I) и 1650 см^{-1} (III) группы С=О

Одним из интересных свойств III является способность связывать некоторые ионы металлов.

Исследования в этом направлении продолжаются.

Д. Г. Димитров, С. К. Караванова,
Ц. С. Христов, С. А. Тодорова

Поступило в редакцию
7 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, Изд-во АН СССР, 1952.
2. М. Н. Козлов, М. В. Прокофьев, Этерификация целлюлозы по типу реакции Михаэля, ВНИИСС, Владимир, 1969.
3. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Химия», 1967.
4. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.

УДК 541.64:539.199

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ РАЦЕМИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глубокоуважаемый редактор!

Одним из методов получения оптически активных полимеров является метод хроматографического разделения макромолекул рацемических полиг- α -олефинов [1] и полипропиленоксида [2] на фракции с оптической активностью противоположного знака. Однако малая эффективность разделения и сложность подбора оптически активных адсорбентов создают известные ограничения для расширения исследований в этой области.

Новые возможности открываются при использовании методов кинетического разложения рацемических полимеров, позволяющих получать не только высокомолекулярные, но и низкомолекулярные оптически активные соединения. Это важно для оценки эффективности расщепления и стереоспецифичности оптически активных реагентов, что оказалось невозможным при хроматографическом разделении [1].

Разложение ППС на системе $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$: (—)ментоксид лития
(25°; бензол — 15 мл; ППС — 0,6—1,0 г; мольное соотношение ППС *:
 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} = 20 : 1$)

Исходный ППС получен на системе	Исходный ППС		Время разложе- ния, дни	Полученный ППС				
	$[\eta]^{25}_{\text{C}_6\text{H}_6}$, д.л./г	$M \cdot 10^{-4}$ ***		выход, %	$[\eta]^{25}_{\text{C}_6\text{H}_6}$, д.л./г	$M \cdot 10^{-3}$ ***	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{400}$ ***
CdCO_3 в H_2O	1,26	21,2	30	30,6	0,045	4,4	0,70°	1,74°
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	0,44	6,2	20	37,1	0,073	7,7	1,01	2,50
$\text{ZnC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)$	0,74	11,1	16	64,3	0,095	10,5	0,36	0,93
$\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ **	0,36	4,9	4	35,0	0,063	6,5	2,84	15,70

* В расчете на мономерное звено. ** ППС : $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} = 5 : 1$. *** Молекулярный вес вычислен из соотношения $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$ [4]. **** Измерено при $l = 0,39$; $c = 3$; бензол.

Ранее нами [3] было показано, что полимеризация d,l -пропиленсульфида на катализаторе $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$: (—)ментоксид лития протекает с разложением образующихся полимерных цепей. В связи с этим нам представлялось интересным исследовать процесс асимметрического разложения поли-(d,l -пропиленсульфида) (ППС) на этой же катализитической системе.

Из таблицы видно, что независимо от условий получения исходных образцов ППС при их асимметрическом разложении образуются низкомолекулярные оптически активные полимеры, знак вращения которых противоположен таковому катализатора. Это указывает на то, что полученную оптическую активность нельзя приписать (—)ментокси-группам, поскольку (—)ментол и его производные имеют отрицательный знак вращения и кинетически предпочтительному разложению подвергаются полимерные цепи или их участки, имеющие l -конфигурацию асимметрических атомов углерода.

Следует отметить, что представленные данные не позволяют пока еще сделать выводы о закономерностях протекания асимметрического разложения рацемических ППС, так как исходные образцы отличались как по степени стереорегулярности, так и по содержанию —SH—концевых групп.

При асимметрическом разложении других рацемических полимеров, в частности полиалкиленоксидов, также образуются оптически активные продукты, причем скорость разложения последних выше, чем скорость разложения соответствующих полиалкиленсульфидов.

Таким образом, асимметрическая деструкция рацемических полимеров может служить новым методом получения оптически активных полимеров.

Исследования закономерностей протекания этого процесса продолжаются.

И. П. Соломатина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель

Поступило в редакцию
22 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Пино, Химия и технол. полимеров, 12, 54, 1967.
2. J. Fugikawa, S. Akutsi, T. Saegusa, Makromolek. Chem., 94, 68, 1966.
3. И. П. Соломатина, Е. П. Тюрина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Труды II Всесоюзного симпозиума по химии и физико-химии физиологически и оптически активных полимерных веществ, Рига, 1970, стр. 10.
4. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 141, 1966.