

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Schulz, *Kunststoffe*, **47**, 303, 1957.
2. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская,  
Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., **8**, 1389, 1966.
3. L. Hunter, J. W. Forbes, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3471, 1965.

УДК 541.64:542.952

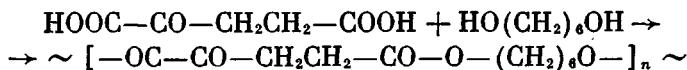
## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИКЕТОЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В $\alpha$ -ПОЛОЖЕНИИ АЗОМЕТИЛЕНОВУЮ СВЯЗЬ

*Т. Р. Попова, Р. Р. Шифрина, С. Л. Давыдова,  
Н. А. Платэ*

В последнее время появилось много данных, подтверждающих важную роль азометиленовой связи в некоторых биохимических процессах, связанных с реакциями переаминирования  $\alpha$ -кетокислот в организме. Простейшие ферментативные системы, содержащие группу  $C=N$ , изучены достаточно хорошо в работах Снелла [1], где показано, что переаминирование  $\alpha$ -кетокислот в пиридоксалевых системах осуществляется в условиях стереоспецифического протонирования  $\alpha$ -азометиленовой связи. В неферментативных системах восстановление асимметрических  $\alpha$ -азометиленов или сходных промежуточных соединений [2, 3] является другим способом образования оптически-активных аминокислот из  $\alpha$ -кетокислот. В то же время в литературе нет никаких данных, указывающих на осуществление подобных превращений на полимерах. Учитывая это, представлялось интересным исследовать эти реакции на полимерах, содержащих в  $\alpha$ -положении к эфирной группе азометиленовую связь в основной цепи. В данной работе рассматриваются некоторые вопросы синтеза таких полимеров.

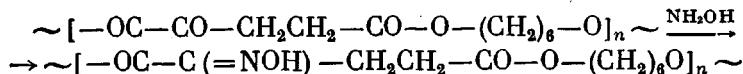
При осуществлении поликонденсации оксима диэтилового эфира  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты с  $n, n'$ -диоксидифенил-2,2-пропаном продукт реакции имел низкую характеристическую вязкость ( $[\eta] = 0,04$ ), что можно объяснить наличием в мономере третьей функциональной группы — оксимной, а также использованием в реакции оксима диэфира кислоты вместо неустойчивого оксима  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты.

Синтез полимера с  $\alpha$ -азометиленовой связью в основной цепи был осуществлен реакцией полимераналогичного превращения предварительно синтезированного поли- $\alpha$ -кетоэфира. Поли- $\alpha$ -кетоэфир получен прямой этерификацией  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты гексаметиленгликолем по схеме



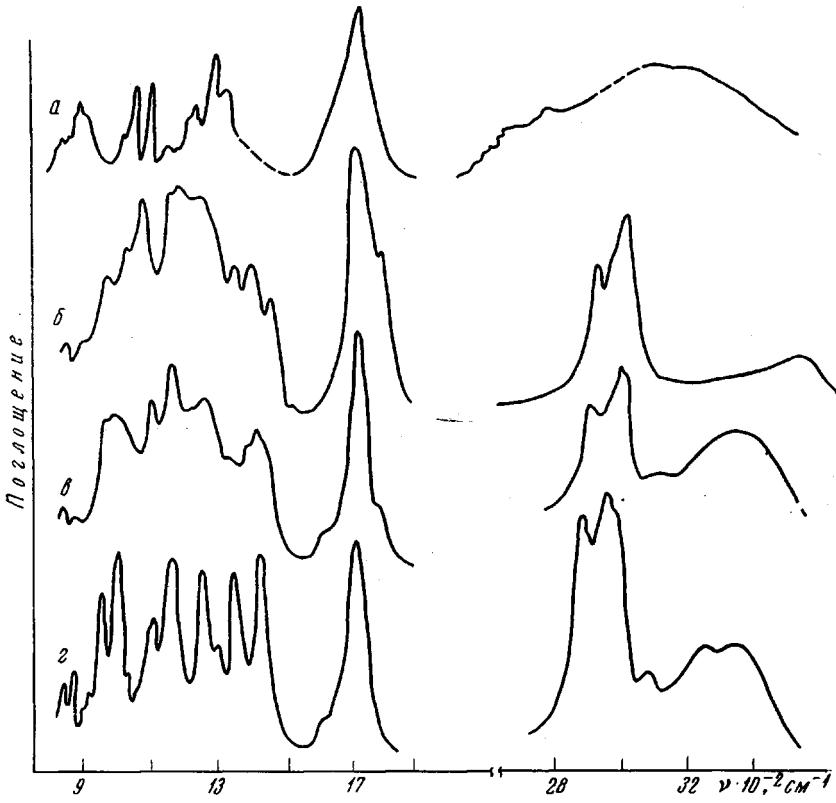
Сравнение ИК-спектров полученного полимера и  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (рисунок, *a*, *b*) указывает на образование линейного полимера (исчезновение в ИК-спектрах полиэфира полос поглощения в области 2500–3000  $\text{cm}^{-1}$  и широкой полосы поглощения 3200–3400  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующих свободные карбоксильные группы).

Для введения в  $\alpha$ -положение полиэфира азометиленовой связи для этого класса полимеров была использована методика оксимирования кетогруппы полимера спиртово-диоксановым раствором гидроксилиамина [4].



Элементный анализ продуктов реакции указывает на полное оксимирование кетогруппы поли- $\alpha$ -эфира. В ИК-спектре полученного полимера (ри-

сунок, в) возникает полоса поглощения  $1650 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания группы  $\text{C}=\text{N}$  в оксимах, а также широкая полоса поглощения в области  $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая наличие гидроксильных групп [5]. Кроме того, в ИК-спектре полученного полиоксимиминоэфира почти полностью исчезает полоса поглощения валентных колебаний кетогруппы  $1785 \text{ см}^{-1}$ , находящаяся в дублете с полосой поглощения



ИК-спектры:  
а —  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (в вазелиновом масле, пунктир — области поглощения вазелинового масла); б — поли- $\alpha$ -кетоэфира (в тонком слое); в — поли- $\alpha$ -оксимиминоэфира (в тонком слое); г — оксима диэтилового эфира  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (таблетки из КВг)

валентных колебаний карбоксила сложноэфирной группы  $1735 \text{ см}^{-1}$ . Для сравнения приводится ИК-спектр оксима диэтилового эфира  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (рисунок, г).

На основании полученных данных можно заключить, что в результате реакции полимераналогичного превращения (оксимирования) получен полиэфир, содержащий в  $\alpha$ -положении в основной цепи азометиленовую связь.

### Экспериментальная часть

**Синтез поли- $\alpha$ -кетоэфира.** Условия синтеза поли- $\alpha$ -кетоэфира подобны условиям спиртозы поли- $\alpha$ ,  $\beta$ -кетоэфиров [6—8]. Полиэтерификацию  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты гексаметиленгликолем осуществляли при соотношении мономеров 1 : 1, количестве катализатора (*n*-толуолсульфокислоты) 1% от веса мономеров. Реакцию поликонденсации проводили в растворе абсолютного толуола с начальной концентрацией 15% при 95—115° в течение 12 час. Поликетоэфир получен в виде светло-желтой массы; растворим в диоксане, метилэтилкетоне, этилацетате, горячем метаноле; молекулярный вес 3000 (эбулиоскопия, диоксан), характеристическая вязкость  $[\eta] = 0,17\text{--}0,20$  (диоксан). Элементный состав: вычислено, %: С 57,88; Н 7,02; найдено, %: С 57,07; Н 7,17.

**Оксимирирование поли- $\alpha$ -кетоэфира.** К кипящей смеси 50%-ного спиртово-диоксанового раствора ацетата натрия (0,062 моля) прибавляли раствор солянокислого гидроксиамина (0,062 моля) в этаноле и диоксановый раствор 4 г полимера; образующийся мутный раствор отфильтровывали, фильтрат концентрировали, и полимер высаживали в воду. Элементный состав: вычислено, %: С 54,30; Н 6,99; N 5,77; найдено, %: С 55,12; Н 7,50; N 5,63.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 фирмы Цейсс в виде таблеток из КВг или масел.

### Выходы

Поликонденсацией  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты и гексаметиленгликоля синтезирован и охарактеризован поли- $\alpha$ -кетоэфир, в основную цепь которого последующей реакцией полимераналогичного превращения (оксимирирования) введена  $\alpha$ -азометиленовая связь.

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

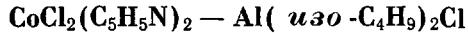
Поступила в редакцию  
17 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. V. B. Longenecker, E. E. Snell, Proc. Nat. Acad. Sci., **42**, 221, 1956.
2. R. G. Hiskey, R. C. Northrop, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4798, 1961.
3. K. Harada, K. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1794, 1967.
4. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 280, 1938.
5. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. В. Добровольская, Н. А. Платэ, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 475.
7. H. Holtschmidt, Makromolek. Chem., **13**, 141, 1954.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 541.64:547(314 + 35)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



**C. С. Медведев, Л. А. Волков, Т. Н. Бабушкина**

Как известно [1], каталитическая система  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  не способна вызывать полимеризацию бутадиена с достаточной скоростью и с образованием 1,4-цис-полибутидана в отсутствие активирующих добавок.

Было установлено, что активаторами данной каталитической системы могут служить самые разнообразные соединения: вода, третичные спирты, перекиси, галогены, изо-хлорбутаны [2]. Наиболее эффективной активирующей добавкой является вода. Именно в присутствии воды удается проводить процесс полимеризации с большими скоростями и получать полибутидан с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев и различным молекулярным весом [3, 4].

Отличительной особенностью воды является ее своеобразное влияние на кинетику полимеризации. Как было установлено многими авторами, зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации воды имеет ярко выраженный экстремальный характер [2—4].

Исследование роли воды в процессе полимеризации бутадиена в присутствии данной каталитической системы [5, 6] показало, что роль воды, как активатора, заключается в образовании комплекса с алюминийорганическим компонентом. Этот комплекс наряду с имеющимся в системе свободным  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  принимает участие в реакции с  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ , приводящей к образованию активных центров полимеризации.