

Поскольку центрами основности всех ЦФ являются атомы азота цикла [12], видимо, пространственные эффекты боковых групп оказывают значительно меньшее влияние на катализитическую активность ЦФ, чем их ос-

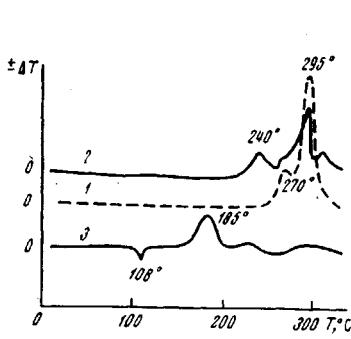


Рис. 3. Кривые ДТА ЭД-6 (1) и смесей ЭД-6 с 0,0186 моля АФФ (2) и стехиометрическим количеством АФФ (3)

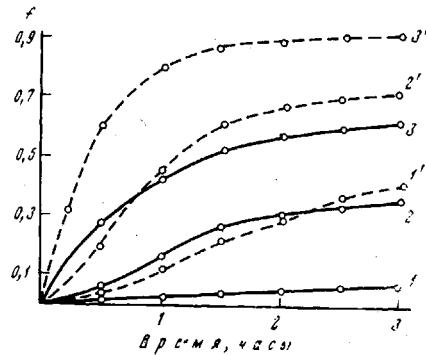


Рис. 4. Зависимость f от времени взаимодействия ЭД-6 с 0,0186 моля АФФ (1-3) и 0,1 моля АФФ (1'-3') при 120° (1, 1'); 140° (2, 2') и 180° (3, 3')

новность. Так, в присутствии более сильного основания, каким является АФФ, отмечена наибольшая скорость процесса, несмотря на наличие у атомов фосфора объемистых фенильных заместителей.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
3 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, Т. А. Зырянова, Г. А. Балаев, Г. М. Григорьева, Н. А. Дрейман, Пласт. массы, 1967, № 9, 24; Авт. свид. 184443, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
2. А. Ф. Николаев, М. С. Тризно, Ю. П. Беляев, Пласт. массы, 1972, № 3, 50; Авт. свид. 328148, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 6.
3. A. Wende, D. Joel, Plaste und Kautschuk, 18, 99, 1966; Пат. ГДР 31181; РЖХим, 1964, 18C242П.
4. В. К. Латов, М. Ф. Сорокин, Авт. свид. 260166, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 3.
5. Пат. США 3448086, 1969; РЖХим, 1970, 12C593П.
6. Яп. пат. 26298, 1968; РЖХим, 1969, 22C215.
7. С. М. Жиенухин, В. В. Киреев, В. П. Понилин, Г. С. Колесников, Ж. неорган. химии, 15, 1229, 1970.
8. J. Nagy, J. Barta, J. Reffy, Period. polytechn. Chem., 10, 451, 1966.
9. A. M. Ficquelmont, Ann. chim., 12, 169, 1939.
10. E. T. Bee, K. Okuhara, C. J. Morten, Inorgan. Chem., 5, 450, 1966.
11. A. J. Durbetaki, Analyt. Chem., 28, 2000, 1956.
12. D. Feakins, W. A. Last, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 2387.

УДК 541.64:547.241

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИКЕТИМИНОВ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Ф. Шелих, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова

В присутствии солей переходных металлов конденсация эквимольных количеств бензила и 1,6-диаминогексана (ДАГ) в расплаве с удалением воды вакуумированием приводит к образованию поликетиминов с молекулярными весами M , в 2–3 раза более высокими, чем в аналогичных условиях без добавления солей или при применении уксусной или серной

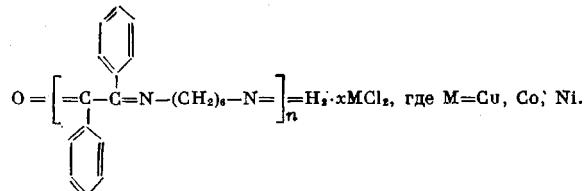
кислот в качестве катализаторов (таблица). Полученные аморфные продукты содержат в среднем примерно одну молекулу соли на молекулу полимера (в случае хлорида меди несколько больше).

Содержание солей не изменяется даже после многократного переосаждения из их бензольных или толуольных растворов *n*-гептаном. Соли щелочных металлов, неспособные образовывать комплексы, не вызывают повышения *M* и не входят в состав продукта. Элементный состав комплексов

Характеристики продуктов конденсации бензила и ДАГ

(Мольное отношение бензил : ДАГ : $\text{MCl}_2 = 1 : 1 : 0,2$; $420 \pm 5^\circ$, 3 часа,
вакуумирование при 100° в течение 20 час.)

Соль	Элементный состав, %						<i>M</i>
	C	H	N	Cl	<i>n</i> *	<i>x</i> *	
Без соли	80,30	7,68	8,37	—	3	0	810
	81,08	7,66	9,46	—			888
CuCl_2	76,28	7,32	8,78	3,81	9	1,4	2870
	76,70	7,10	8,94	3,52			2816
CoCl_2	77,38	7,03	8,82	2,97	8	1,0	2420
	77,80	7,21	9,07	2,87			2468
NiCl_2	77,45	7,02	8,69	2,96	7	0,9	2180
	77,59	7,20	9,05	2,94			2165
LiCl	80,65	8,02	8,81	—	3	0	720
	81,08	7,66	9,46	—			888



Приложение. В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

хорошо согласуется с рассчитанным по *M* с учетом связанной соли. ИК-спектры полимеров, синтезированных как с добавлением солей, так и без них качественно идентичны, что позволяет исключить изомеризацию в процессе возрастания *M*. Последнее сопровождается только снижением интенсивности поглощения карбонильных групп (1680 cm^{-1}) по отношению к C=N-связям (1635 cm^{-1}). Сохранение в полимерах концевых карбонильных и аминных групп (химический анализ) свидетельствует о том, что замкнутых макроциклических структур не образуется. Комплексование приводит не только к увеличению *M*, но и к повышению термической стабильности продуктов в инертной среде.

Полученные полимеры количественно присоединяют озон по C=N-связям, растворы комплексов в хлороформе обладают электро проводностью. Комpleксы способны существенно ускорять окисление кумола кислородом. Приведенные данные позволяют высказать предположение о структуре продуктов конденсации бензила с ДАГ в присутствии солей переходных металлов как о комплексах, в которых ион металла окружен полидентатным полимерным лигандом. Описанная реакция, по-видимому, представляет интерес как пример координационно-темплатного влияния ионов переходных металлов на процесс синтеза полимеров методом поликонденсации.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 X 1973