

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б)ХХII

1980

№ 2

УДК 541(64+128):547.587

ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАЦЕМИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОКИСЛОТ: ИММОБИЛИЗАЦИЯ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА НА ПОЛИСТИРОЛЬНОМ КАРКАСЕ

Ямков И. А., Тихонов В. Е., Даванков В. А.,
Вельц А. А., Рыжов М. Г., Ваучский Ю. П.

Среди возможных полимерных структур с группировками салицилового альдегида, проявляющими каталитическую активность в процессах рацемизации аминокислот [1], достаточно устойчивыми в щелочных условиях этой реакции и в то же время легко доступными в препаративных масштабах, представляются структуры, в которых салициловый альдегид был бы связан метиленовым мостиком с трехмерным полистирольным каркасом. С целью синтеза таких структур в данной работе подробно исследовано взаимодействие спиртного поли-*n*-хлорметилстирола (ПХМС) и салицилового альдегида (СА) в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса.

Используемый в реакции ПХМС, содержащий 22% хлора, был получен сополимеризацией стирола с 0,8 мол.% *n*-дивинилбензола с последующим сшиванием при помощи 2 мол.% *n,n'*-бис-хлорметилдифенила по методике работы [2] и хлорметилированием полученного макросетчатого каркасаmonoхлордиметилическим эфирем.

Реакцию ПХМС с СА проводили следующим образом: к 3,5 г ПХМС приливали 6 мл сухого нитробензола и через 15–20 мин. приливали раствор рассчитанного количества СА и SnCl_4 (или ZnCl_2) в 14 мл нитробензола (в 20 мл нитробензола в случае ZnCl_2), выдерживали при постоянной температуре, отбирая через определенные промежутки времени пробы (~0,5 г) полимера, которые промывали нитробензолом, ацетоном, 0,1 н. соляной кислотой и водой до отрицательной реакции на ионы хлора, сушили и подвергали анализу на содержание хлора и содержание карбонильных фрагментов.

Общее содержание карбонильных фрагментов определяли методом косвенного титрования: к навеске ~0,4 г пробы полимера приливали 10 мл 1 н. раствора хлоргидрата гидроксиамина в воде и 10 мл диоксана, нагревали в запаянной ампуле при 95–100° 3 часа, ампулу охлаждали, вскрывали, отделяли полимер, промывали 20 мл воды, фильтраты объединяли и титровали выделившийся HCl при помощи 0,1 н. NaOH с бромфеноловым синим в качестве индикатора.

Содержание альдегидных групп определяли методом количественной ИК-спектроскопии по калибровочной прямой (рис. 1). При ее построении использовали смеси полистирола (ПС) и 5-хлорметилсалицилового альдегида (ХМСА) в качестве внутреннего стандарта. Навеску ХМСА растирали с 1 г полистирола и из 10–30 мг смеси и ~300 мг КBr готовили таблетки для снятия ИК-спектра на приборе UR-10.

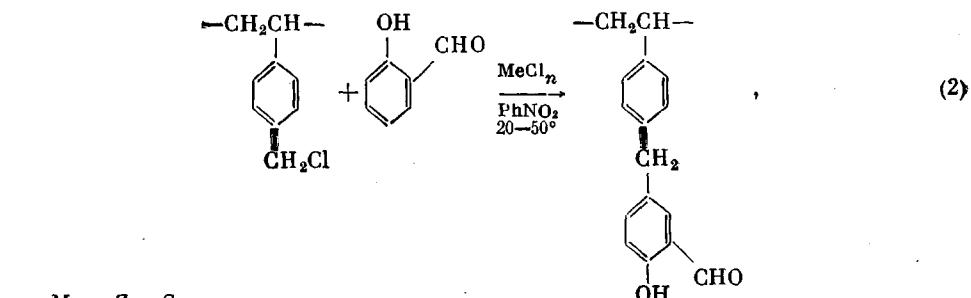
Аналитической была выбрана полоса 1660 cm^{-1} , характерная для 5-алкилзамещенного СА. Полоса поглощения 1450 cm^{-1} , присущая в полистироле и ПХМС и отсутствующая в ХМСА, была выбрана в качестве полосы сравнения. При использовании внутреннего стандарта можно легко показать, что при $d=d'$

$$D/D' = \varepsilon c / \varepsilon' c', \quad (1)$$

где D и D' – соответственно оптические плотности при выбранной аналитической полосе и полосе сравнения, соответствующей компоненте, концентрация которой известна и не меняется в условиях эксперимента. Тогда, учитывая уравнение (1), зависимость отношения оптических плотностей от концентрации будет выражаться прямой (рис. 1): $D/D' = a\mu + b$, где $a = \varepsilon / \varepsilon' \mu = c/c'$ (ммоль ХМСА/1 г ПС), а « b » характеризует все факторы, приводящие к отклонению от закона Ламберта – Бера. Определение со-

держания альдегидных групп в продукте реакции ПХМС с СА проводили, используя калибровочную прямую (рис. 1) и пересчитывая полученное значение на грамм соответствующего продукта.

Алкилирование СА по Фриделя – Крафтсу поли-*n*-хлорметилстиролом приводит к ковалентному связыванию СА. Реакцию проводили в нитробензоле – растворителе, в котором хорошо набухает ПХМС и растворяются СА и катализатор



где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Sn}$
 $n = 2,4$

Как видно из рис. 2, скорость реакции ПХМС с СА в присутствии SnCl_4 существенно выше, чем в случае катализатора ZnCl_2 ; кроме того, скорость

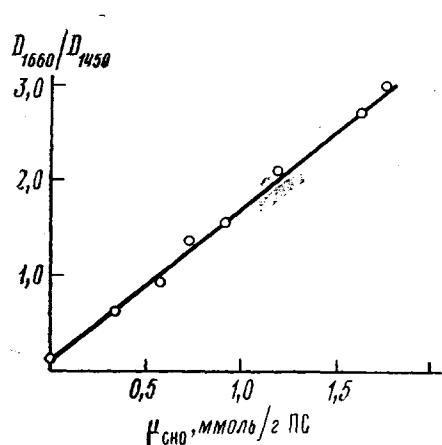


Рис. 1

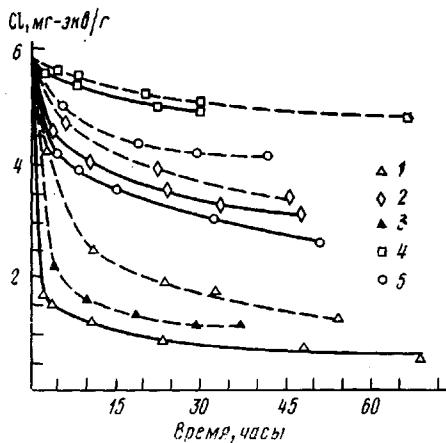


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочный график для определения содержания групп СНО в полимере
Рис. 2. Изменение содержания хлора в ПХМС, реагирующем с эквимольным количеством СА в присутствии SnCl_4 (сплошные линии) или ZnCl_2 (пунктир)

Количество катализатора, (моль/моль СА: 1,0 (1); 0,2 (2, 3); 0,04 (4, 5); $T, ^\circ\text{C}$: 20 (1, 2, 4), 50 (3, 5))

реакции сильно зависит от температуры и количества катализатора, увеличиваясь вместе с ними.

Однако данная реакция может сопровождаться побочными процессами, которые при определенных условиях могут стать доминирующими. Так, реакция хлорметильных групп полимера с соседними ароматическими ядрами приводит к спшиванию полистирольного каркаса. Возможно также участие карбонильной группы СА в реакции Фриделя – Крафтса. Поэтому ясно, что уменьшение содержания хлора в полимере в процессе реакции не может количественно характеризовать содержание фрагментов СА в конечном продукте.

Рис. 3. ИК-спектры ПХМС (а) ХМСА (г) и продукта реакции ПХМС с СА в присутствии SnCl_4 (1 : 1 : 0,4, моль 50°) через 3,5 (б) и 23 часа (в)

Рис. 4. Рост содержания карбонильных фрагментов $>\text{C=O}$ (пунктир) и альдегидных групп СНО (сплошные линии) в продукте реакции эквимольных количеств ПХМС и СА в присутствии ZnCl_2 (а) и SnCl_4 (б)

Количество катализатора (моль/моль СА): 1,0 (1); 0,2 (2, 3); 0,04 (3—5); Т, °С: 20 (1, 2, 5); 50 (3, 4); 8 (6)

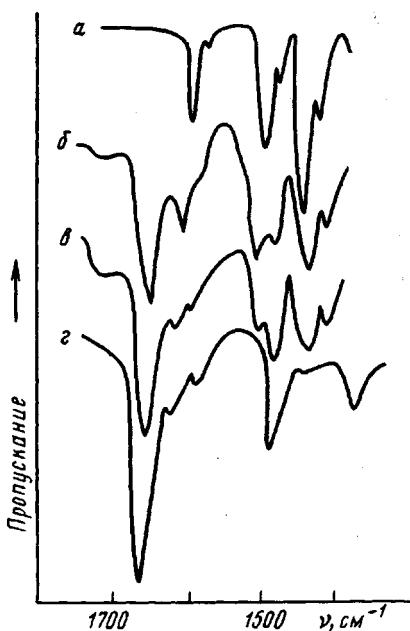


Рис. 3

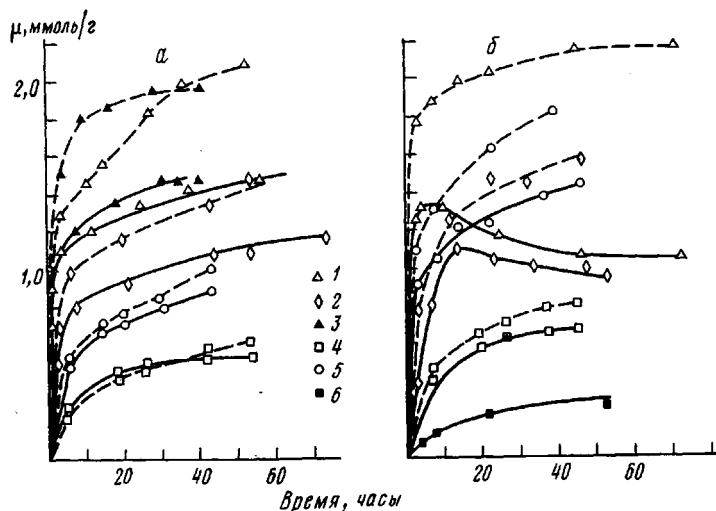


Рис. 4

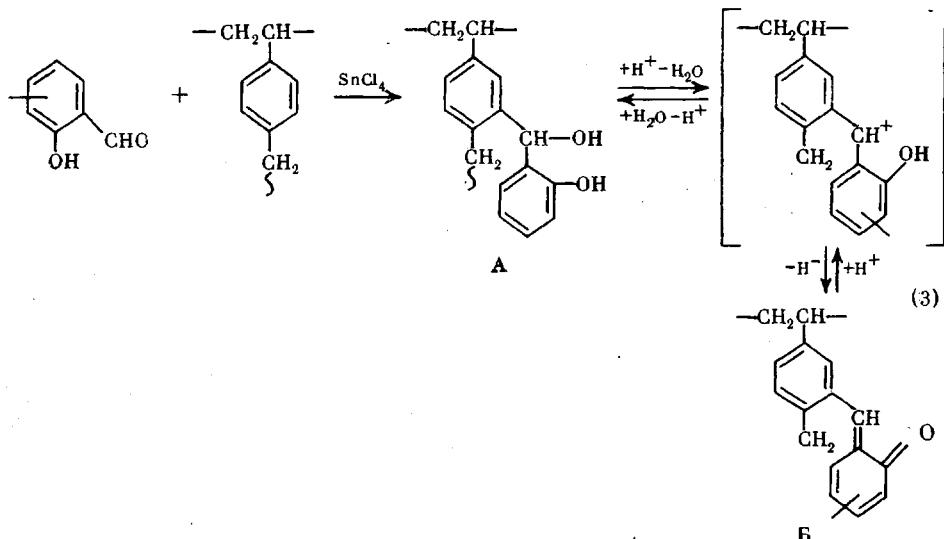
Для количественного определения СА, иммобилизованного на полистирольном каркасе, нами была разработана методика определения альдегидных групп, основанная на количественной ИК-спектроскопии.

На рис. 3 представлены ИК-спектры ПХМС с иммобилизованным на нем в различных количествах СА, а также показаны соответствующие участки ИК-спектров исходных соединений.

Рис. 4 дает возможность проследить за ходом реакции ПХМС с СА по изменению содержания альдегидных групп, определенного методом ИК-спектроскопии, и общего содержания карбонильных фрагментов, определенного с помощью гидроксилиамина, в зависимости от типа катализатора, его количества и температуры.

Применение SnCl_4 , более сильного катализатора Фриделя — Крафтса, чем ZnCl_2 , как и следовало ожидать, ускоряет реакцию. Однако предельное

значение содержания альдегидных групп в полимере меньше, и кривая зависимости их содержания от продолжительности реакции проходит через максимум. Это, по-видимому, связано с дальнейшим превращением альдегидных групп на полимере, поскольку альдегиды в присутствии кислых катализаторов способны алкилировать ароматические соединения. В случае СА реакция, по-видимому, может протекать по схеме



Дегидратация продукта А под действием кислых катализаторов должна приводить к образованию высокосопряженной системы Б, что проявляется в углублении окраски полимера в процессе реакции от светло-желтой до коричневой. Появление в ИК-спектре полос 1620 cm^{-1} и 1710 cm^{-1} , характерных для сопряженных $\text{C}=\text{C}-$ и $\text{C}=\text{O}-$ связей, с увеличивающейся в процессе реакции интенсивностью также согласуется с предположением об образовании структур типа Б.

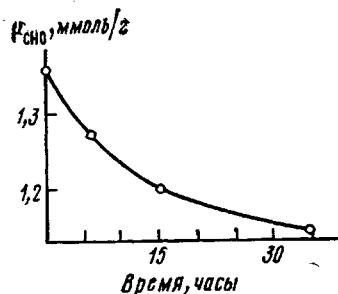
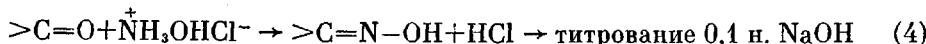


Рис. 5. Снижение содержания группы CHO при добавлении 0,32 ммоль SnCl_4 к 1 г полимера, содержащего 1,35 ммоль групп CHO

ИК-спектроскопии и методом косвенного титрования с применением хлоргидрата гидроксиламина, реагирующего по схеме



Это расхождение особенно значительно при использовании повышенного количества катализатора или повышения температуры реакции. Напротив, при использовании небольшого количества катализатора, в особенности ZnCl_2 , и снижении температуры скорость побочных процессов снижается. В этом случае наблюдается хорошее совпадение результатов определения карбонильных фрагментов двумя независимыми методами.

Таким образом, в результате ковалентного связывания СА при реакции

его с ПХМС в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса нами были получены полимеры с достаточно высоким содержанием альдегидных групп — до 1,5—1,6 ммол/г. Участие альдегидных групп в реакции Фриделя — Крафтса с соседними ароматическими ядрами затрудняет дальнейшее увеличение степени иммобилизации СА.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ямков, В. Е. Тихонов, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., A21, 1838, 1979.
2. V. A. Davankov, M. P. Tsyrupa, S. V. Rogozhin, Angew. Makromolec. Chem., 53, 19, 1976.

УДК 541.64:547.341

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ 1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Березина Г.Г., Машляковский Л.Н., Охрименко И.С.,
Лебедев В.Б.*

Фосфорсодержащие бутадиены с двумя фосфоновыми группировками в положениях 2 и 3 диеновой системы не способны к гомополимеризации [1]. Напротив, диалкиловые эфиры 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты образуют растворимые полимеры с высоким выходом [2—4]. Полимеризация производных 1,3-бутадиенфосфоновой кислоты в литературе практически не отражена. В данном сообщении приводятся результаты исследования радикальной полимеризации бис-(бромфенил)фосфено-1,3-бутадиенинов (БФБ) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})(\text{OR})_2$, где R=С₆H₅ (БФБ-1), 4-C₆H₄Br (БФБ-2), 2-C₆H₄Br (БФБ-3), 2,4-C₆H₃Br₂ (БФБ-4), 2,4,6-C₆H₂Br₃ (БФБ-5), 4-C₆H₅Br (БФМБ-фосфонат с 2-метил-1,3-бутадиеновым радикалом), микроструктуры и свойства полученных полимеров.

Синтез мономеров и их очистка описаны нами ранее [5]. Кристаллические продукты дополнительно перекристаллизовывали из смеси бензол: гексан (объемное соотношение 1 : 1). Строение и чистоту мономеров подтверждали с помощью элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для полимеризации использовали свежеочищенные мономеры с константами, приведенными в работе [5].

ДАК очищали перекристаллизацией из метанола. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в среде бензола или в массе в атмосфере воздуха. Конверсию определяли гравиметрически, полимер очищали переосаждением серным эфирем из растворов в хлороформе с последующей сушкой в вакууме до постоянной массы. Вязкость определяли в хлороформе при 20° в вискозиметре Уббелоде. Термомеханические кривые получали на консистометре Хеппера при нагрузке 2,45·10⁻⁴ н/м² (162·10⁻⁴ н/м² для БФБ-5) и скорости нагревания 1 град/мин, кривые термораспада — на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин.

ИК-спектры снимали в виде растворов в хлороформе на спектрофотометре ИКС-14А в области частот 600—3600 см⁻¹, спектры ЯМР ¹Н и ¹³C растворов в СCl₄ или в CdCl₂ — на приборах НА-100 «Varian» и CFT-20, хим. сдвиги ¹Н и ¹³C считали относительно тетраметилсилиана; хим. сдвиги ³¹P растворов полимеров в хлороформе определены относительно 85% H₃PO₄ методом прямого резонанса на приборе, созданном в ЛТИ им. Ленсовета, рабочая частота 11,7 Мгц.

Изучение ЯМР-спектров мономеров свидетельствует о том, что они состоят из одного изомера с транс-конфигурацией

