

го растворителя толуола на гептан. Уменьшение выхода ПФА в этих опытах естественно связать с замедлением процесса алкилирования и восстановления  $UCl_4$ . Однако увеличение времени созревания, а также добавление сильного восстанавливающего агента (бутиллития) не увеличивает кардинально выход ПФА.

Возможной причиной наблюдаемых низких выходов ПФА в системах на основе  $UCl_4$  и в присутствии  $UBr_3$  является блокировка активных центров сопряженными связями растущей цепи [11, 12]. Замедляющий эффект может усиливаться также выводом из реакции соединений урана вследствие образования нерастворимых структур ПФА.

Судя по данным ИК-спектроскопии, ПФА с  $M_n \approx 10^3$  целиком состоит из изомера *транс*-цисоидной формы. ВМ-фракция, полученная на  $UBr_3$ , представляет собой почти эквимольную смесь изомеров *цис*-*транс*-цисоидной и *транс*-цисоидной форм. В присутствии систем циглеровского типа удается получать ВМ-фракцию ПФА с высоким содержанием изомера *цис*-*транс*-цисоидной структуры. Его содержание в некоторых опытах превышает 80%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 695.
2. Simionovsky C., Perches V. // Prog. Polymer Sci. 1982. V. 8. P. 133.
3. Кольцова Л. С., Кузнецов А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 708.
4. Кац Дж., Рабинович Е. // Химия урана. М., 1954. 491 с.
5. Лалаян С. С., Китайгородский А. Н., Миневич В. Я., Турсунов Х. Т., Фушман Э. А., Шупик А. Н., Хеостик Г. П. // Физ. химия. 1985. Т. 59. № 10. С. 2516.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. // Органические растворители. М., 1958. 518 с.
7. Bruzzone M., Mazzei A., Giuliani G. // Rubber Chem. and Technol. 1974. V. 47. P. 1175.
8. Чайсер М. Г., Кольцова Л. С., Владимиров Л. В., Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Зайченко Н. Л., Олейник Э. Ф., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1464.
9. Помогайло А. Д. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981. 249 с.
10. Матишиян А. А., Кобринский В. М. // Успехи химии. 1983. Т. 11. № 8. С. 1326.
11. Соколов В. Н., Хеостик Г. М., Гребенщиков Г. К., Торопов С. А., Васильев В. И., Кормер В. А., Лобач М. И., Суглобов Д. Н., Волков В. А. // Химия урана. М., 1981. 283 с.
12. Meziane D., Soum A., Fontanille M., Rudler H. // Makromolek. Chem. 1985. V. 186. P. 367.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27.03.89

УДК 541.64:547.458

© 1990 г. С. Н. Дробченко, Л. С. Исаева-Иванова,  
С. А. Грачев, Г. Н. Бондарев

#### ТАУТОМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДИАЛЬДЕГИДДЕКСТРАНОВ

Спектроскопическими методами обнаружена зависимость структуры окисленных периодатом натрия декстранов от pH раствора. Показано, что в водных растворах при  $pH < 4$  диальдегиддекстры находятся в альдегидной форме, а в растворах при  $pH > 5,2$  в диальдегиддекстринах появляется альдоенольная структура. При  $pH = 4-5,2$  для окисленных декстранов, по-видимому, стабильными являются гидратированные или полуацетальные структуры.

Диальдегиддекстры широко применяют в качестве активированного полимера для модификации различными аминсодержащими веществами [1]. Как мы указывали ранее [2], диальдегиддекстры, полученные по методу [3], содержали примеси соединений иода, от которых не удава-

Таблица 1

**Выход продуктов окисления декстрина в зависимости от pH раствора диализатора**

pH раствора, против которого проводили диализ	Выход продукта окисления декстрина, мг	pH раствора, против которого проводили диализ	Выход продукта окисления декстрина, мг
3,2	392	6,8	475
3,8	400	7,5	438
4,8	477	8,0	42
5,8	442		

Таблица 2

**Степень окисления декстрина в зависимости от pH раствора диализатора**

pH раствора, против которого проводили диализ	Иодное число	Степень окисления	pH раствора, против которого проводили диализ	Иодное число	Степень окисления
3,8	110	41	6,8	100	38
4,8	104	40	7,5	102	39
5,8	102	39			

лось избавиться переосаждением из метанола. Для удаления этих соединений мы использовали диализ против воды вместо восстановления их иодистым калием до иода.

При исследовании влияния pH диализирующих растворов на скорость удаление иодатов мы обнаружили, что продукты, выделенные при кислых и щелочных pH, отличаются по УФ-спектрам.

До сих пор альдегидные группы в диальдегиддекстринах физическими методами не обнаруживались. В УФ- и ИК-спектрах практически отсутствовали полосы поглощения, характерные для карбонила. Это явление было объяснено образованием полуацетальных и гем-диольных структур в диальдегиддекстринах [4]. Влияние pH растворов на эти структуры не изучалось.

Цель настоящей работы — исследование структуры окисленных декстринов в зависимости от pH растворов.

Использованы декстрины с  $M=20\,000$  («Fluka AG»), 40 000, 60 000 («Химреактив»), 70 000, 110 000, 500 000 («Loba Chemie»).

Окисление декстринов проводили метапериодатом натрия по методу [2]. К раствору 8,56 г метапериодата натрия в 200 мл воды добавляли медленно порциями 4,86 г декстрина при охлаждении до 10°. Окисление проводили в течение суток при комнатной температуре в темноте. Окисленные декстрины диализовали в течение суток против воды с целью удаления соединений иода, которые могут в щелочной среде окислять альдегидные группы в карбоксильные. Равные объемы таких растворов декстрина помещали в диализатор с pH=3,2; 3,8; 4,8; 5,2; 5,8; 6,8; 7,5 и 8,0. Это проводилось для того, чтобы избежать влияния вязкомолекулярных веществ из-за возможной деструкции полимеров во время опыта. Размеры пор в диализной трубе обеспечивали удаление молекул с  $M=8000-13\,000$ .

УФ-спектры растворов декстринов снимали против буферных растворов диализатора на спектрофотометре «Specord M-40».

Образцы препаратов для записи ИК-спектров готовили прессованием с KBr (3,3–4,0 мг декстрина в 1,9 г KBr). Спектры записывали на приборе «Specord IR-71».

Альдегидные группы определяли по иодному числу [5]. Карбоксильные группы определяли по методу [6].

По завершении опыта от буферных солей освобождались двадцатичасовым диализом против воды. Чтобы проверить, не происходит ли деградация продуктов окисления декстрина в процессе диализа, продукты после диализа относительно воды лиофильно высушивали и взвешивали. В табл. 1 приведены выходы продуктов окисления декстринов в зависимости от pH раствора, против которого велся диализ, на примере декстриана с  $M=60\,000$ . Как видно из приведенных данных, выходы про-

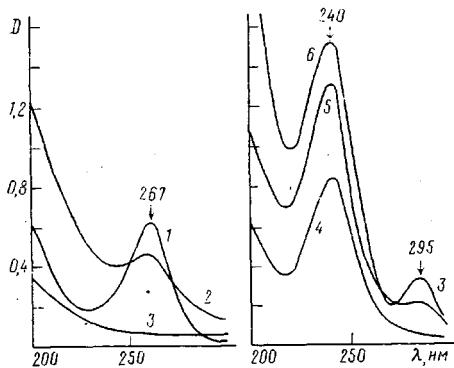


Рис. 1

Рис. 1. УФ-спектры окисленного декстрана в водных растворах в зависимости от pH. pH=3,2 (1); 3,8 (2); 4,8 (3); pH 5,8 (4); 6,8 (разбавление в 2 раза) (5); 7,5 (разбавление в 5 раз) (6). Концентрация 10 мг/мл

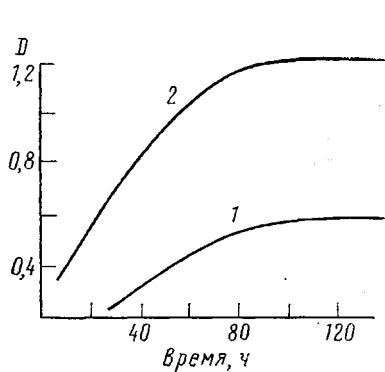


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость экстинкции окисленного декстрана в растворе от времени при pH=3,2 и  $\lambda=267$  нм (1); pH=7,5 и  $\lambda=240$  нм, разбавление в 5 раз (2). Концентрация декстрана 8 мг/мл

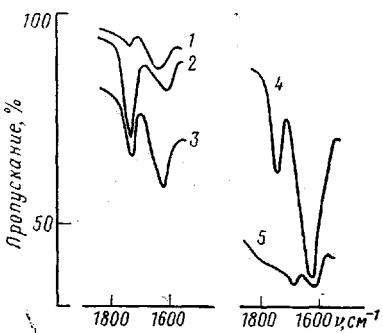


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры окисленного декстрана после диализа при pH=4,8 (1); 3,8 (2); 5,8 (3); 6,8 (4) и 8,0 (5)

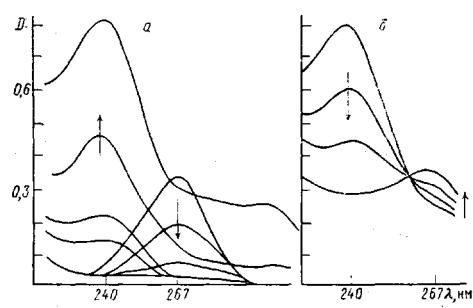


Рис. 4

Рис. 4. Изменение УФ-спектров раствора окисленного декстрана при изменении pH от 3,0 до 7,5 (а) и от 7,5 до 3,0 (б)

дукта при pH=3,2–7,5 практически одинаковы, а при pH=8 и выше резко уменьшается, т. е. при этих pH растворов происходит деградация окисленного продукта и удаление его из диализного мешка. По этой причине мы ограничили рассматриваемый интервал pH растворов от 3 до 7,5.

Для контроляирования степени окисления во всех выделенных образцах определяли иодное число. Для декстрана с  $M=60\,000$  эти данные приведены в табл. 2, из которой видно, что степень окисления декстрана не меняется от условий, при которых ведется диализ в диапазоне от 3 до 7,5. Это свидетельствует о том, что в данных условиях альдегидные группы не претерпевают химических изменений, в частности, не подвергаются дальнейшему окислению. Подтверждением этого также служит практическое отсутствие карбоксильных групп, количество которых не превышает 1–2% от количества альдегидных групп.

На рис. 1 приведены УФ-спектры диализуемых растворов окисленного декстрана в зависимости от pH.

В УФ-спектре окисленного декстрана при pH=3,2 и 3,8 (рис. 1) появляется пик при 267 нм. В УФ-спектре раствора, диализуемого при pH=4,8, не появляется никаких пиков за все время опыта.

В УФ-спектре продукта, диализуемого при pH=5,8, наблюдается пик при 240 нм, а в спектрах растворов при pH=6,8 и 7,5 — два пика при 240

и 295 нм, причем отношение экстинкций длинноволнового пика и коротковолнового увеличивается при переходе к более щелочному рН. На рис. 1 приведены спектры при достижении максимального поглощения пиков при 240 и 267 нм в растворах в условиях опыта. Зависимость роста экстинкции пиков при рН=3,2 и 7,5 от времени показана на рис. 2.

Со временем при диализе против буфера с рН=8,0 наблюдается уменьшение экстинкции пиков при 240 и 295 нм. Это вызвано деградацией полимера и удалением продуктов из диализового мешка. Об этом говорит и значительное уменьшение выхода продуктов окисления декстрана (табл. 1).

Изложенные выше данные можно объяснить, если предположить, что пик при 267 нм обусловлен поглощением свободной альдегидной группы, а пики при 240 и 295 нм — поглощением енольной и енолятной формами альдегидной группы. Из литературных данных известно, что альдегидные группы поглощают около 270 нм, а енольные формы дикарбонильных соединений около 245 нм, причем максимум поглощения енолят-иона сдвигается в длинноволновую область на 50 нм [7].

На рис. 3 представлены ИК-спектры окисленных декстранов, снятые в таблетках КВг. В спектрах наблюдается та же закономерность, что и для УФ-спектров растворов этих же продуктов, снятых при разных рН. Продукт, выделенный после выдержки в растворе при рН=3,8 (рис. 3) в области  $1800-1600 \text{ см}^{-1}$ , практически имеет поглощение только свободных альдегидных групп при  $1740 \text{ см}^{-1}$ , а в спектрах продуктов, выделенных после обработки растворами с рН=5,8 и 6,8 кроме поглощения карбонильной группы при  $1740 \text{ см}^{-1}$  наблюдается поглощение двойной связи енола при  $1620 \text{ см}^{-1}$ , причем чем выше рН раствора, в котором выдерживался окисленный декстран, тем выше интенсивность полосы енола. В спектре продукта, выделенного из раствора с рН=4,8, практически отсутствуют полосы поглощения в рассматриваемом интервале.

В свете этих данных становится понятным отсутствие поглощения при 240 и 267 нм в УФ-спектрах растворов окисленных декстранов при рН=4,8. По-видимому, в растворах с рН в интервале 4–5,2 диальдегиддекстры существуют в гидратированной или полуацетальной формах либо их смеси.

Таким образом, продукты окисления декстранов периодически при разных рН растворов имеют различные структуры: в кислых средах содержат свободные альдегидные группы, в растворах с рН 4,0–5,2 существуют в форме, которая не поглощает в УФ-свете, а при рН выше 5,2 в растворах диальдегиддекстранов появляются альдоенольные структуры.

Подтверждением нашего предположения служит обратимость изменения спектров при изменении рН раствора. Для этого мы исследовали УФ-спектры диальдегиддекстрина, содержащего альдегидную структуру, при изменении рН раствора от 3,0 до 7,5 и диальдегиддекстрина, содержащего енольную структуру, при изменении рН от 7,5 до 3.

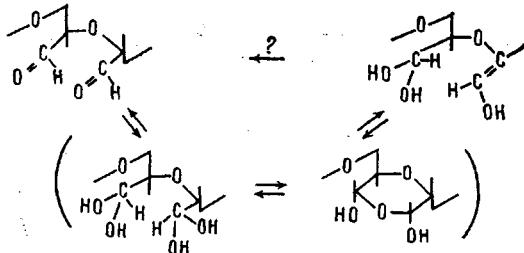
При изменении рН раствора от 3 до 7,5 (рис. 4, а) вначале наблюдается уменьшение альдегидного пика почти до нуля и только после этого начинается рост пика с  $\lambda_{\max}=240 \text{ нм}$ . Причем время достижения максимального поглощения на волне 240 нм в ~20 раз больше, чем время снижения альдегидного пика 267 нм до минимальной отметки.

Иначе протекает изменение УФ-спектров при переходе альдоенольной структуры с  $\lambda_{\max}=240 \text{ нм}$  в альдегидную с  $\lambda_{\max}=267 \text{ нм}$  (рис. 4, б). Она проходит через изобesticическую точку.

Таким образом, эксперименты показывают, что переход из альдегидной формы в альдоенольную происходит через структуры, не поглощающие в УФ-свете. Спектральные данные не позволяют однозначно сказать, что и переход из альдоенольной структуры в альдегидную также происходит с участием не поглощающих в УФ-свете форм, хотя конечные структуры в исследуемых переходах одинаковы. Эти данные могут быть объяснены как тем, что альдоенольные структуры переходят в альдегидные в одну стадию, так и тем, что образование гидратированных струк-

тур много медленнее, чем их переход в альдегидные. В реакционном растворе не происходит накопления этих промежуточных структур, а так как они не поглощают к тому же в УФ-свете, то на спектрах мы фиксируем внутримолекулярный переход с изобестической точкой.

Наблюдаемые нами экспериментальные данные позволяют предположить следующие таутомерные переходы в диальдегиддекстране в растворе в зависимости от pH последнего.



Закономерности, приведенные для декстрана с  $M=60\,000$ , наблюдаются и для декстранов с  $M=20\,000, 40\,000, 70\,000, 110\,000$  и  $500\,000$ .

Авторы благодарят Г. И. Красоцкую и Е. В. Энейскую за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986.
- Бойдарев Г. Н., Исаева-Иванова Л. С., Кривенкова С. Н. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 5. С. 1196.
- Хомяков К. П., Пенежик М. А., Вирник А. Д., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1030.
- Наджимутдинов Ш., Сарымсаков А. А., Усманов Х. У. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1371.
- Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. М., 1957. С. 42.
- Davidson G. // J. Text. Inst. 1948. V. 59. № 1. P. 69.
- Бранд Д., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., 1967. С. 207.

Ленинградский институт ядерной физики  
им. Б. П. Константина АН СССР

Поступила в редакцию  
05.04.89

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, А. Н. Чувыров,  
Ю. А. Лебедев, Н. С. Санникова, В. М. Корнилов, Л. А. Косых

#### ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Исследованы термические превращения полиацетилена, синтезированного межфазным каталитическим дегидрохлорированием ПВХ. Обнаружена аномально низкая термоустойчивость полиацетилена кристаллической модификации. При 500–520 К начинается дегидрирование образца, приводящее к полной карбонизации при 1500–1700 К. При термолизе продукта неполного дегидрохлорирования ПВХ наряду с карбонизированным продуктом образуется пленка толщиной 20–100 мкм, характеризующаяся высокой анизотропией свойств.

Исследования термической стабильности полиацетилена (ПАЦ) в основном посвящены идентификации продуктов, выделяющихся при его термической обработке. Известно [1–3], что пиролиз полиацетилена приводит к образованию в значительном количестве бензола. За ним следуют метан, этилен, пропилен, этан, бутадиен, толуол, ксиолы, индан, метил-