

## ПОЛИЭФИРЫ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА

## I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА И ЕГО ЭФИРОВ

*B. B. Коршак, O. P. Голова, B. A. Сергеев,  
H. M. Мерлис, R. Я. Шнеер*

Левоглюказан ( $\beta$ -1,6-ангидроглюкопираноза) представляет интерес для синтеза полимеров различного строения благодаря наличию в нем семичленного цикла, способного к размыканию, и трех вторичных гидроксилов. Семичленный цикл не вступает во взаимодействие с концентрированными растворами щелочей при  $100^\circ$ , но расщепляется разбавленными кислотами при нагревании [4, 2]. Отмечена повышенная реакционная способность гидроксильных групп при втором и четвертом атомах углерода в щелочной среде [3]. В соответствии с принятой конформацией все три гидроксила являются аксиальными [4, 5], как это показано на рис. 1.

В настоящее время разработаны методы получения, делающие левоглюказан доступным продуктом [6, 7]. В связи с этим нами исследовалась полимеризация левоглюказана и его производных — trimетиллевоглюказана, трибензиллевоглюказана, триacetата, трибутираты и 2,4-дibenзил-3-метакрилата. Настоящая работа является первым сообщением по этому вопросу.

Пикте с сотрудниками описали полимеризацию левоглюказана в присутствии хлористого цинка [8—11] и платиновой черни [12], приводящую к получению полимеров от димера до октамера. Аналогичные продукты были получены в присутствии хлористого цинка Прингсхаймом и Шмальцем [13] и в присутствии цинковой пыли Ирвином и Олдхэмом [14]. В 1959 г. Каравало, Принс, Шуэрх [15] описали полимеризацию левоглюказана под влиянием кислот при  $100$ — $120^\circ$ . Ими были получены полимеры мол. веса 20 000—50 000.

На основании низких значений вязкостей растворов при относительно высоком молекулярном весе по светорассеянию, а также данных по периодатному окислению, эти авторы указывают на разветвленность полимеров. В 1959 г. Вольфром, Томпсон, Вард [16] описали термическую полимеризацию левоглюказана при  $235$ — $240^\circ$ , причем молекулярные веса полимеров не были определены.

Нам казалось интересным провести изучение полимеризации левоглюказана и некоторых полных его эфиров в присутствии катализаторов, которые являются в настоящее время наиболее эффективными для полимеризации  $\alpha$ -окисей олефинов [17—19] и других кислородсодержащих циклов [20, 21]. В случае полимеризации левоглюказана можно было ожидать образования разветвленных или спицовых полимеров благодаря реакциям передачи цепи за счет свободных гидроксильных групп (механизм реакции см. ниже). Полимеризация полных эфиров левоглюказана в этом случае должна была приводить к получению линейных высокомолекулярных продуктов из-за отсутствия свободных гидроксильных групп.

На первом этапе исследования нами была изучена полимеризация левоглюказана в присутствии ряда катализаторов. Полимеризацию вели в аб-

солютном диоксане при 95° в течение 5,5 час. Результаты представлены в табл. 1.

Полученные полимеры хорошо растворимы в воде, пиридине и диметилформамиде. В некоторых случаях их очищали переосаждением из водных растворов метиловым спиртом. При применении в качестве катализатора серной кислоты наряду с образованием растворимого полимера происходило образование нерастворимых, по-видимому, спицых полимеров (табл. 1, опыт 11). Водные растворы полимеров имеют низкую вязкость. Наиболее эффективными катализаторами оказались хлорное железо, хлористый алюминий, бензолсульфокислота и эфират фтористого бора.

Таблица 1

**Полимеризация левоглюкозана в присутствии различных катализаторов**

Опыт, №	Катализатор	Взято катализатора, мол. %	Содержание левоглюкозана в диоксане, %	$\eta_{уд}$ , с	Переосажденный полимер		
					выход, %	$\eta_{уд}$ , с	уд. вращение в воде, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	AlCl <sub>3</sub>	1,0	80	0,082	—	—	—
2	FeCl <sub>3</sub>	1,0	80	0,026	69,5	0,030	+85°
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	1,0	80	0,011	65,0	0,048	+91°
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	3,1	16,6	—	46,5	—	—
5	ZnO	1,0	80	Низкая	Не высаживается	—	—
6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0	80	То же	То же	—	—
7	CCl <sub>3</sub> COOH	1,0	80	0,029	12,5	0,027	—
8	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	25,0	Полимер не образуется	—	—	—
9	ZnCl <sub>2</sub>	1,0	80	Низкая	Не высаживается	—	—
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	80	0,016	То же	—	—
11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,92	16,6	—	17,9 <sup>1</sup>	—	—
12	BF <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3,0	28	—	51,0	0,029	—

<sup>1</sup> Получено также 14,9 % продукта, не растворимого в воде.

Дальнейшее исследование заключалось в установлении оптимальных условий полимеризации в присутствии эфирата фтористого бора и в характеристике полученных полимеров. В табл. 2 приведены результаты полимеризации левоглюкозана в присутствии различных количеств эфирата фтористого бора.

Таблица 2

**Полимеризация левоглюкозана в присутствии эфирата фтористого бора  
(Температура полимеризации 90 °С)**

Опыт, №	Содержание левоглюкозана в диоксане, %	Количество BF <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O, мол. %	Время полимеризации, часы	Выход непересажденного полимера, %	Переосажденный полимер				
					выход, %	$\eta_{уд}$ , с	мол. вес по светорассеянию	уд. вращение в воде, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	содержание ОН-групп по Верлею, %
1	15	0,1	10	Следы	—	—	—	—	—
2	15	1,0	5	56,4	9,2	0,008	—	+ 53,8°	—
3	15	2,0	5	95,0	57	0,038	67 600	+ 84,0°	25,6
4	15	3,0	5	86,0	53	0,020	—	+ 87,0°	—
5	28	3,0	3	99,0 <sup>1</sup>	51	0,029	—	—	29,45
6	15	5,0	5	99,0	33	0,008	37 500	+ 103,0°	—

<sup>1</sup> Содержание гидроксильных групп в непересажденном полимере 23,29 %.

Лучшие выходы полимеров получены при применении 2—5 мол. % катализатора. Вязкости 0,5%-ных водных растворов, измеренные в вискозиметре Оствальда при 20°, во всех случаях оказались низкими, однако молекулярные веса, определенные светорассеянием в диметилформамиде, составляли 37 500—67 600. Для того чтобы охарактеризовать

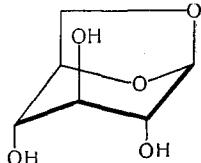


Рис. 1. Кресловидная конформация левоглюкозана.

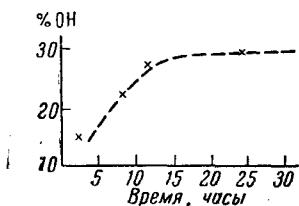


Рис. 2. Ацетилирование левоглюкозана во времени

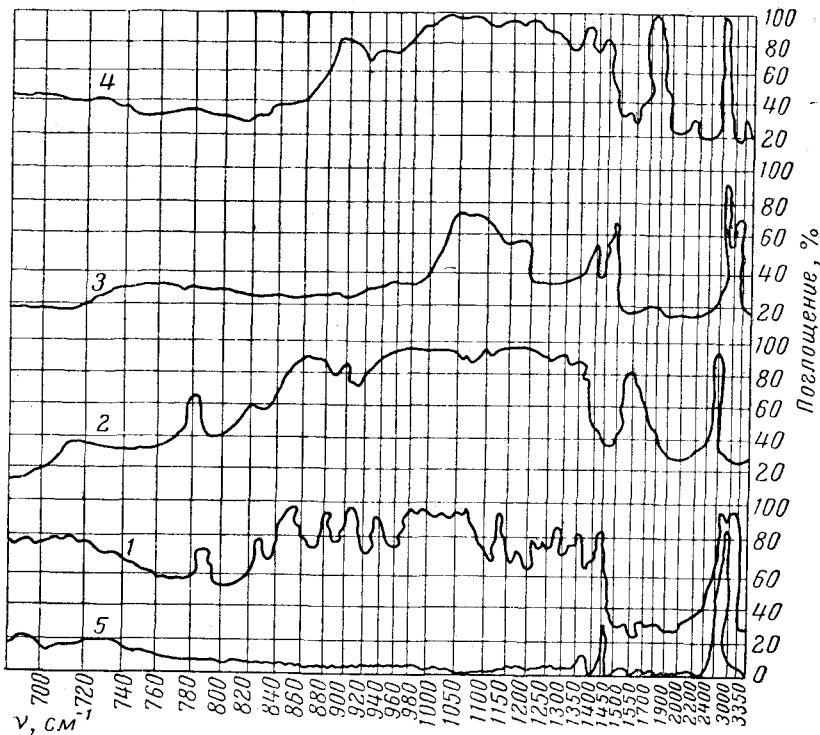


Рис. 3. ИК-спектры  
1 — левоглюкозана; 2 — триацетата левоглюкозана; 3 — полимера левоглюкозана;  
4 — ацетилированного полимера левоглюкозана; 5 — вазелинового масла

реакционную способность полимеров, изучено ацетилирование переосажденного полимера левоглюкозана по Верлею [22] во времени (рис. 2) и ацетат исследован на присутствие незамещенных гидроксильных групп путем измерения ИК-спектра (в вазелиновом масле) (рис. 3).

Из рис. 2 видно, что ацетилирование полимера практически заканчивалось в течение 14 час.; поэтому во всех опытах продолжительность ацетилирования была принята равной 24 час. Несмотря на это, в спектре ацетилированного полимера левоглюкозана (рис. 3, кривая 4) обнаружена характерная для гидроксильных групп полоса поглощения [23] в обла-

сти  $3330 \text{ см}^{-1}$ , хотя и обладающая значительно меньшей интенсивностью, чем в случае исходного полимера (рис. 3, кривая 3).

Таким образом, ацетилирование полимера не проходит полностью. В отличие от полимера, левоглюказан в тех же условиях этерифицируется нацело. Найденное для него число гидроксильных групп (31,16%) хорошо согласуется с вычисленным (31,40%) и с отсутствием в ИК-спектре полосы поглощения в области  $3330 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, кривая 2). Неполнота ацетилирования полимера левоглюказана объясняется, по-видимому, стерическими трудностями. Эти трудности могут быть связаны с особенностями расположения ангидроглюказных единиц как на линейном участке цепи, так и при ее разветвлении.



Рис. 4. Зависимость приведенных вязкостей полимеров от концентрации

1 — непереосажденный полимер левоглюказана; 2 — переосажденный полимер левоглюказана; 3 — ацетилированный полимер левоглюказана (в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $20^\circ$ )

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость вязкостей водных растворов полимеров левоглюказана (табл. 2, опыт 5). Прямые 1 и 2 соответственно отвечают непереосажденному и переосажденному полимерам. Для сравнения приведена прямая для ацетилированного полимера (прямая 3). Как видно из рис. 4, все полимеры имеют низкую вязкость. Следует отметить, что содержание гидроксильных групп в непереосажденном полимере (23,29%) было ниже, чем в переосажденном (29,45%) (табл. 2, опыт 5).

На рис. 5 приведены термомеханические кривые сжатия полимеров левоглюказана (табл. 2, опыт 6). Кривая 1 соответствует непереосажденному полимеру левоглюказана, кривая 2 — переосажденному полимеру и кривая 3 — ацетилированному полимеру.

Таблица 3

Полимеризация триметиллевоглюказана в присутствии различных катализаторов

Катализатор, мол. %	Концентрация триметиллевоглюказана, г/100 мл толуола	Время полимеризации, часы	Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Выход полимера, %	$\eta_{sp}/c$
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 0,2	16,6	24	20	25	0,224
$\text{FeCl}_3$ , 1	100	20	50	15	0,134
$\text{AlCl}_3$ , 1	100	20	50	10	0,104
$\text{CCl}_3\text{COOH}$ , 1	100	20	50	—	—

Как видно из анализа термомеханических кривых сжатия, переосажденный полимер (кривая 2) является довольно термостойким продуктом с температурой разложения порядка  $210$ — $220^\circ$ . Непереосажденный полимер левоглюказана разлагается при  $160$ — $180^\circ$ . Это, по-видимому, связано с тем, что фтористый бор, являясь катализатором полимеризации левоглюказана, образует довольно устойчивые комплексы со вторичными гидроксильными группами. Эти комплексы, представляя собой сильные кислоты [24], способствуют разложению полимера при более низких температурах.

Рентгеноструктурный анализ полимеров левоглюказана показал их полную аморфность, что хорошо согласуется с представлениями о разветвленности этих полимеров.

Несколько отличающиеся результаты получаются при полимеризации эфиров левоглюкозана. Полимеризацию триметиллевоглюкозана вели в абсолютном толуоле при 20—50° в течение 20—24 час. Результаты полимеризации в присутствии различных катализаторов приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, эффективными катализаторами являются эфират фтористого бора, хлорное железо и хлористый алюминий. В отличие от левоглюкозана трихлоруксусная кислота не является катализатором полимеризации триметиллевоглюкозана (см. табл. 1). Также не удалось выделить полимер триметиллевоглюкозана при полимеризации под влиянием трифторуксусной кислоты по методике, описанной в литературе [25].

В табл. 4 представлены данные о полимеризации триметиллевоглюкозана под влиянием различных количеств эфирата фтористого бора.

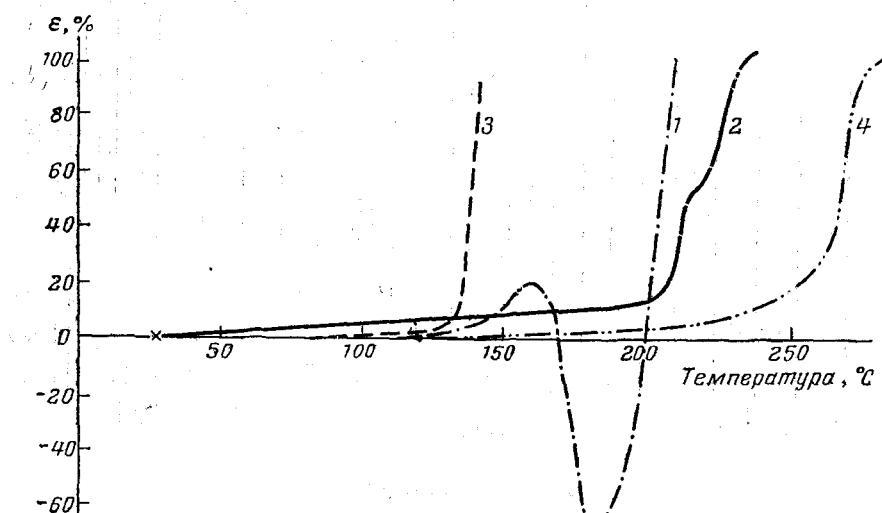


Рис. 5. Термомеханические кривые сжатия полимеров:  
1 — непереосажденный полимер левоглюкозана; 2 — переосажденный полимер левоглюкозана; 3 — ацетилированный полимер левоглюкозана; 4 — полимер триметиллевоглюкозана

Таблица 4

**Полимеризация триметиллевоглюкозана в присутствии эфирата  
фтористого бора**

(Температура полимеризации 20 °С)

Содержание триметиллевоглюкозана в толуоле, %	Количество $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , мол. %	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	$\eta_{уд}/\text{с}$	Мол. вес по свето-рассеянию
22,0	8	72	76	0,22	280 000
30,0	6,0	70	95	0,30	394 000
14,0	5	70	35	0,130	
16,6 <sup>1</sup>	3	70	13,5	0,120	
16,0	1	70	—	—	

<sup>1</sup> При проведении реакции в хлороформе и диоксане полимера выделить не удалось.

Полученные полимеры хорошо растворимы в хлороформе и крезоле и нерастворимы в воде, спирте, ацетоне, эфире и других растворителях.

Растворы полимеров в хлороформе имеют довольно высокую приведенную вязкость (0,12—0,28), что согласуется с линейным характером полимера. Термомеханическая кривая сжатия полимера триметиллевоглюкозана (табл. 4, опыт 2) приведена на рис. 5 (кривая 4). Как видно из этого рисунка, полимер триметиллевоглюкозана (кривая 1) является

более термостойким полимером по сравнению с полимером левоглюкозана и разлагается при температурах порядка 270°.

Исследование ИК-спектров исходного триметиллевоглюкозана (рис. 6, кривая 1) и его полимера (рис. 6, кривая 2) показало отсутствие гидроксильных групп.

Молекулярные веса, определенные светорассеянием в хлороформе, были найдены порядка 280 000—394 000 (см. табл. 4).

Полимер триметиллевоглюкозана оказался кристаллическим, как это видно из рентгенограммы, приведенной на рис. 7. В отличие от полимеров левоглюкозана образование кристаллического высокомолекулярного

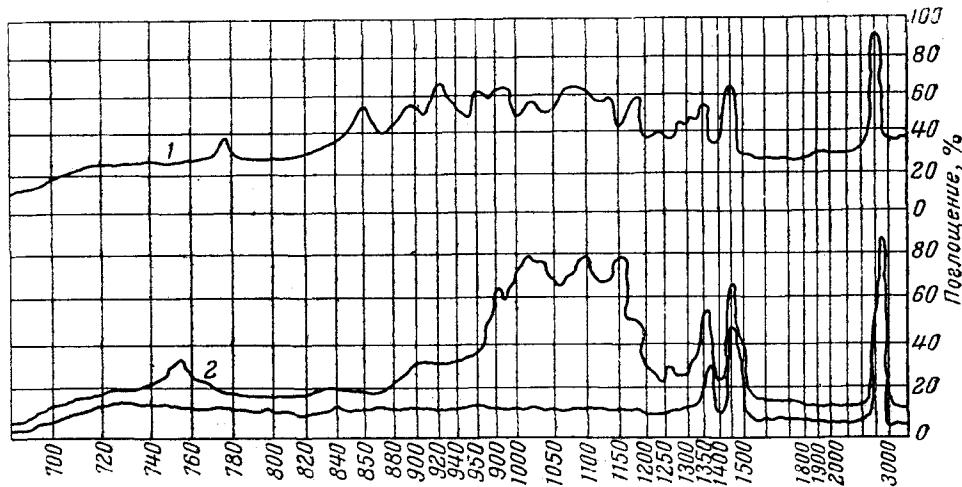
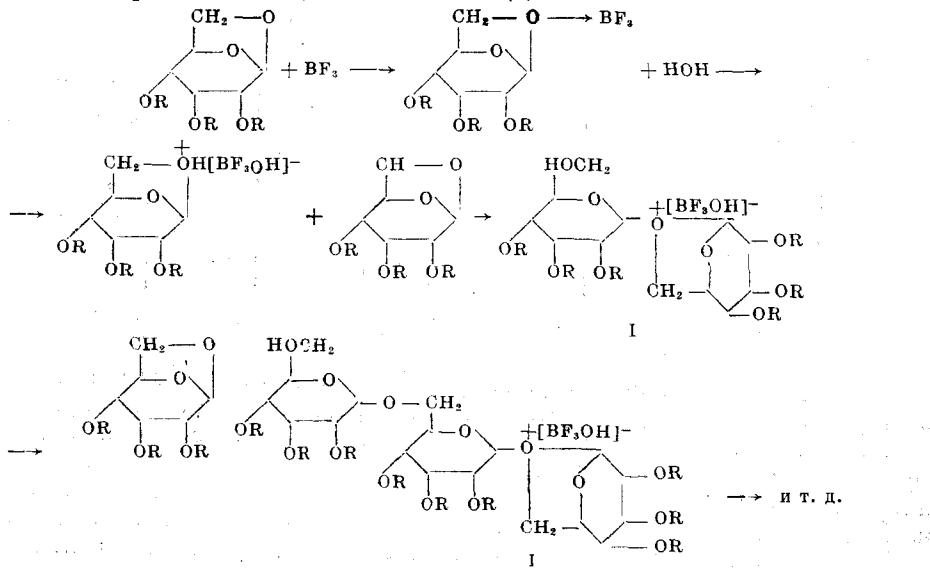
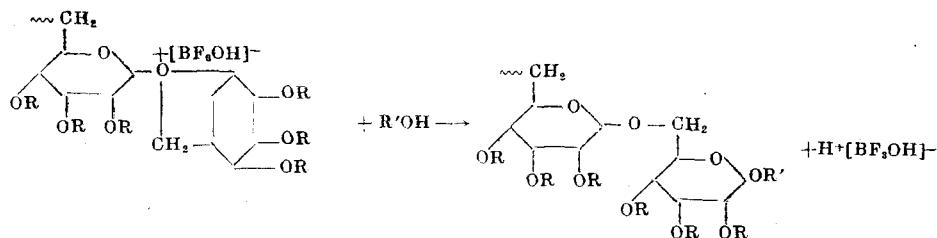


Рис. 6. ИК-спектры  
1 — триметиллевоглюкозана; 2 — полимера триметиллевоглюкозана

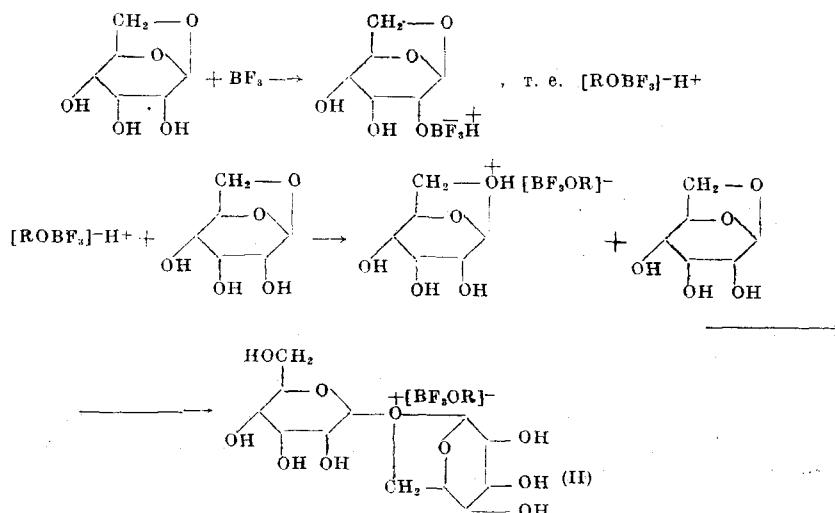
продукта при полимеризации триметиллевоглюкозана связано с особенностями катионной полимеризации кислородсодержащих циклов. При полимеризации триметиллевоглюкозана под влиянием эфирата фтористого бора механизм полимеризации аналогичен механизму полимеризации оксациклобутанов [20]. По-видимому, реакция идет через образование четвертичного оксониевого иона (I).



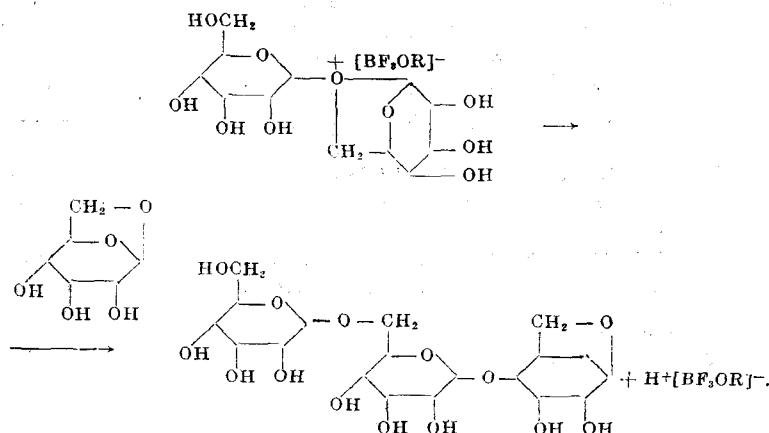
Рост цепи прекращается или благодаря исчерпыванию мономера, или под влиянием воды, спирта и тому подобных веществ, обрывающих цепь:



В случае полимеризации левоглюкозана присутствие сокатализатора не является обязательным из-за наличия свободных гидроксильных групп.



Образующийся оксониевый ион (II) подвергается нуклеофильной атаке левоглюкозаном или полимером левоглюкозана:



Таким образом, при полимеризации левоглюкозана под влиянием фтористого бора большое значение имеют реакции передачи цепи, приводящие к образованию разветвленных продуктов.

В условиях, аналогичных полимеризации триметиллевоглюкозана, была предпринята попытка полимеризации триацетата левоглюкозана. При полимеризации в толуоле при температурах от 0 до 50° в присутствии

эфирата фтористого бора, хлористого алюминия и хлорного железа образование полимера не наблюдалось. При полимеризации в блоке при температурах выше 100° происходит обугливание продукта с выделением уксусной кислоты.

### Экспериментальная часть

**П о л и м е р и з а ц и я л е в о г л ю к о з а н а .** Левоглюказан получают путем кристаллизации продукта термического распада целлюлозы в вакууме, т. пл. 176—178°;  $[\alpha]_D^{20} = -67,7^\circ$  ( $c = 2,5$ , H<sub>2</sub>O). Литературные данные: т. пл. 180°;  $[\alpha]_D^{20} = -66,0^\circ$  ( $c = 1,8$ , H<sub>2</sub>O) [26].

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой с приспособлением для уравнивания давления, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и патрубком для ввода сухого очищенного азота, помещают левоглюказан и добавляют необходимое количество абсолютного диоксана. Над поверхностью жидкости пропускают слабый ток азота и смесь термостатируют при 95°, перемешивая до полного растворения левоглюказана. Затем приливают или добавляют сразу рассчитанное количество катализатора и продолжают перемешивание. Через несколько минут происходит образование белого осадка, после чего выдерживают реакционную смесь при 95° еще в течение 3—4 час. Осадок отфильтровывают, промывают горячим диоксаном и сушат до постоянного веса в вакууме при 70°. В случае необходимости продукт очищают переосаждением из водных растворов в 10-кратный избыток спирта.

**П о л и м е р и з а ц и я т р и м е т и л е в о г л ю к о з а н а .** Триметиллевоглюказан получают из левоглюказана двукратным метилированием диметилсульфатом [27], т. пл. 62°; по литературным данным т. пл. 65° [28].

В ампулу помещают триметиллевоглюказан и добавляют рассчитанное количество абсолютного толуола и катализатора. Ампулу продувают сухим очищенным азотом, запаивают и хранят при комнатной температуре. Через несколько дней ампулу вскрывают, добавляют эфир и осадок отфильтровывают. Продукт растворяют в хлороформе, переосаждают в 10-кратный избыток метилового спирта, отфильтровывают и сушат в вакууме при 70° до постоянного веса.

**П о п у т к и п о л и м е р и з а ц и и т р и а ц е т ат а л е в о г л ю к о з а н а .** Триацетат получают ацетилированием левоглюказана уксусным ангидридом в пиридине [29] т. пл. 110°,  $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$  ( $c = 2$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). По литературным данным т. пл. 109—110°  $[\alpha]_D^{20} = -51^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) [30]. Полимеризацию проводят аналогично полимеризации триметиллевоглюказана.

### Выводы

1. Описана полимеризация левоглюказана в абсолютном диоксане при 80—90° в присутствии различных катализаторов. Найдено, что эффективными катализаторами полимеризации являются эфират фтористого бора, хлорное железо, хлористый алюминий. Установлены оптимальные условия полимеризации в присутствии эфирата фтористого бора и изучены свойства полимеров.

2. Описана полимеризация триметиллевоглюказана, приводящая к получению полимеров высокого молекулярного веса и изучены свойства полимеров.

3. Предложен механизм катионной полимеризации триметиллевоглюказана и обсужден механизм полимеризации левоглюказана.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Cole man, Ch. M. McCloskey, R. Kirby, Industr. and Eng. Chem., 36, 1040, 1944.
2. A. Pic tet, J. Sarasin, Helv. Chim. Acta., 1, 87, 1918.
3. G. Z. Emplen, Z. Csürgös, S. A. Angual, Ber., 70, 1848, 1937.
4. R. E. Rice s, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2116, 1949.
5. J. A. Mills, Advances in Carbohydrate Chemistry, New York, v. 10, 1955, p. 22.
6. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Докл. АН СССР, 112, 430, 1957.

К Ст. В. В. Коршака, О. П. Головой и др.

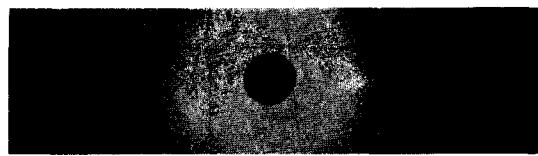


Рис. 7. Рентгенограмма полимера триметиллевоглюказана

К письму в редакцию Б. И. Тихомирова, А. И. Якубчика, И. А. Клопотовой

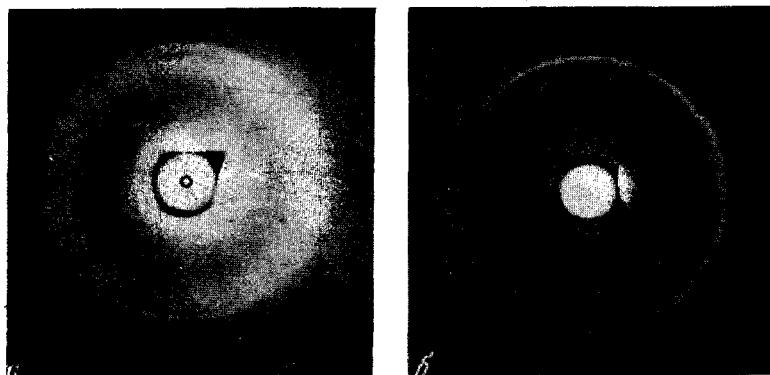


Рис. 1. Рентгенограммы гидрированного *цис*-1,4-полибутадиена:  
а — с непредельностью 70%; б — с непредельностью 54% ( $\text{CuK}_\alpha$ )

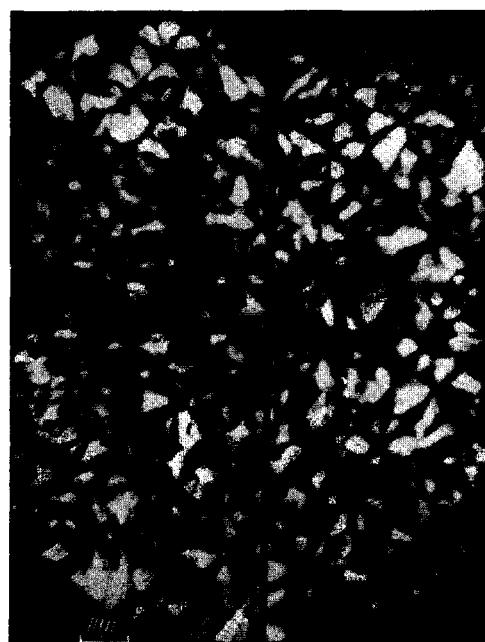


Рис. 2. Образец гидрированного *цис*-1,4-полибутадиена с непредельностью 24,4 % в скрещенных николях

7. Я. В. Эпштейн, О. П. Голова, Л. И. Дурынина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1126.
8. A. Pictet, J. Pictet, Helv. Chim. Acta., 4, 788, 1921.
9. A. Pictet, J. Pictet, C. r. 173, 158, 1921.
10. A. Pictet, J. H. Ross, C. r. 174, 1113, 1922.
11. A. Pictet, J. H. Ross, Helv. Chim. Acta, 5, 876, 1922.
12. A. Pictet, Helv. Chim. Acta, 1, 226, 1918.
13. H. Pringsheim, R. Schmalz, Ber., 55, 3001, 1922.
14. J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc., 1925, 2903.
15. J. S. C. Carvalho, W. Prins, C. Schuerch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4056, 1959.
16. M. L. Wolfson, A. Thompson, R. B. Ward, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4623, 1959.
17. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, G. Kakogawa, Makromolek. Chem., 36, 25, 1959.
18. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Saegusa, G. Kakogawa, J. Polymer Sci., 36, 541, 1959.
19. E. I. Copey, Tetrahedron Letters, 2, 1, 1959.
20. I. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542.
21. М. М. Котон, Н. А. Глухов, А. Н. Бабурина, Я. М. Щербакова, Ж. прикл. химии, 33, 182, 1960.
22. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959.
23. Р. Г. Жбаков, Сборник докладов 1-го научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958, стр. 101.
24. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, А. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 219.
25. I. I. Throssell, S. P. Sood, M. Szwarc, V. Stannet, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1122, 1956.
26. F. Michеев, G. Baum, Chem. Ber., 88, 479, 1955.
27. W. N. Haworth, G. C. Leitch, J. Chem. Soc., 113, 194, 1918.
28. J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc., 119, 1744, 1921.
29. I. Y. Wolf, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1623, 1947.
30. R. U. Lemieux, C. Brice, Canad. J. Res., 30, 295, 1952.

## LAEVOGLUCOSAN POLYETHERS

### I. POLYMERIZATION OF LAEVOGLUCOSAN AND ITS ETHERS

V. V. Korshak, O. P. Golova, V. A. Sergeev, N. M. Merlis,  
R. Ya. Shneer

#### Summary

Polymerization of laevoglucosan and of its ethers, leading to high molecular weight polymers has been described. The most efficient catalysts for the reaction were shown to be boron fluoride etherates, ferric chloride and aluminum chloride. Owing to the presence of free secondary hydroxyl groups chain transfer reactions take place to a considerable extent during the process, leading to the formation of amorphous and evidently branched polymers. In the case of polymerization of trimethyllaevoglucosan the resultant polymer is crystalline and evidently of linear structure. Polymerization of laevoglucosan with the formation of polymers of molecular weight 20 000—60 000 is carried out at 90—100° in absolute dioxane. Polymerization of trimethyllaevoglucosan leading to polymers of molecular weight 250 000—400 000 is carried out at 20° in absolute toluene. A mechanism has been proposed for the polymerization of trimethylglucosan and a discussion presented of the polymerization mechanism of laevoglucosan.