

## ПОЛИВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ МЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫХ- d-ГЛЮКОЗЫ

*В. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, В. Е. Сопина*

Виниловые эфиры моносахаров способны полимеризоваться и сополимеризоваться с другими мономерами [1]. Линейные растворимые полимеры получены при использовании 3-винил-1,2-5,6-диизопропилиден-*d*-глюкозы [2—4], 6-винил-1,2-3,4-диизопропилиден-*d*-галактозы [5], 3-винил-1,2-5,6-дидицилогексиден-*d*-глюкозы [6]. Некоторые работы посвящены превращению полиэфиров дикеталей моносахаров в гидрофильные полимеры [4, 7, 8].

Нами выяснены условия полимеризации 6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы (ВМГ) [9] в присутствии ионного катализатора. Варьирование

Условия полимеризации 6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы (ВМГ) и свойств<sup>a</sup> полимеров

ВМГ, г	Растворитель, мл	VF <sub>2</sub> ·O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , г	Температура, °C	Время, часы	Выход полимера, %	Полимер					[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (диоксан)		
						Т. пл., °C	η <sub>уд</sub> /c (диоксан)	мол. вес (средний)	C, %			H, %	
									найденно	вычислено		найденно	вычислено
1,1	4	0,08	-10	6	47,1	70—74	0,070	2100	—	—	+91,1°(c=0,80)		
3,3	эфир 0,4	0,05	-6	2,5	15,1	—	0,110	3300	—	—	+92,9°(c=0,50)		
1,0	эфир 8	0,09	3	6	35,0	60—64	0,035	1100	52,29	6,21	+80,8°(c=0,70)		
1,0	бензол 7	0,08	2	2	50,0	79—84	0,080	2400	52,17	6,13	+124,5°(c=0,58)		
1,6	бензол 3	0,07	-14	4	77,4	—	1,102	3100	—	—	+87,8°(c=0,72)		
1,1	бензол 5	0,08	-14	6	72,7	63—68	0,061	1800	—	—	+82,5°(c=0,82)		
1,0	бензол, 3 эфир 2	0,07	-14	3	90,0	—	0,039	1200	52,14	6,29	+56,0°(c=1,00)		
1,0	толуол 2	0,07	-18	6	90,0	83—89	0,089	2700	52,17	6,13	+61,5°(c=0,99)		
1,0	толуол 4	0,07	-20	5	95,0	115—120	0,263	8000	52,01	6,26	+52,6°(c=0,89)		
1,0	толуол 4	0,07	-22	8	90,0	120—123	0,271	8200	52,17	6,13	+81,7°(c=0,94)		

концентрации мономера, температуры и времени привело к синтезу полимеров с различным молекулярным весом. Выделены твердые пленкообразующие бесцветные смолы, растворимые в диоксане и галоидированных углеводородах. Растворы полимеров оптически активны (см. таблицу). Для получения полимераналога, растворимого в водноспиртовых смесях (1:1), поливиниловый эфир 1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы был частично гидролизован. Выделен твердый пленкообразующий продукт, неплавящийся без разложения. ИК-спектры продукта гидролиза содержат полосу поглощения 3440 см<sup>-1</sup> (гидроксильные группы). Этот полимер не обладает редуцирующей способностью. Можно предположить образование поли-(6-винил-1,2-метилен-*d*-глюкозы) в результате отщепления метиленовых групп в положении 3,5.

## Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили при перемешивании в реакторе, изолированном от влаги воздуха. По окончании процесса смесь разбавляли диоксаном, нейтрализовали и фильтровали. Полимер переосаждали из раствора в диоксане эфиром и сушили в вакууме.

Гидролиз поли-(6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы) с молекулярным весом (средним) 1800—2100 проводили в спирто-воднодиоксановой среде при перемешивании. К раствору 0,5 г полимера в 5 мл диоксана постепенно прибавляли 1,75 г  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ) в 20 мл этанола. Процесс длился 40 час. при 70—90°. Смесь нейтрализовали, фильтровали и высушивали в вакууме. Остаток был растворен в диоксане, и продукты гидролиза осаждали эфиром; выход 0,2 г (40%), т. разл. 108°.

Найдено, %: С 49,28; Н 6,42.  $(C_{19}H_{14}O_6)_n$ . Вычислено, %: С 49,54, Н 6,37.

### Выводы

1. Получены полимеры на основе 6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы.
2. В результате частичного гидролиза поли-(6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы) синтезирована поли-(6-винил-1,2-метилден-*d*-глюкоза), растворимая в водноспиртовой смеси.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
27 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2157347, 1939; Chem. Abstrs, 33, 6342, 1939.
2. В. Л. Лапенко, Сб. научных работ аспирантов Воронежского государственного университета, 1959, стр. 23.
3. W. Black, Chem. a. Ind., 36, 1624, 1962.
4. W. Black, J. Chem. Soc., 1963, 4433.
5. I. Whistler, J. Organ. Chem., 27, 2961, 1962.
6. Б. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, Труды Воронежского государственного университета, Мономеры и высокомолекулярные соединения, 73, вып. 2, Изд-во ВГУ, 1969, стр. 10.
7. В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, А. И. Сливкин, Там же, стр. 27.
8. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 50, 155, 1961.
9. В. Л. Лапенко, В. Е. Социна, Труды Воронежского государственного университета, Мономеры и высокомолекулярные соединения, 73, вып. 2, Изд-во ВГУ, 1969, стр. 16.

УДК 668.317:53

## К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

*Г. Л. Слонимский, В. В. Толстогузов, Д. Б. Изюмов*

Представления о надмолекулярных структурах полимеров, впервые отчетливо развитые в [1], были экспериментально подтверждены при изучении аморфных и кристаллических полимеров, а также их растворов и расплавов [2]. Показано, в частности, что уже в весьма разбавленных растворах высокополимеров (концентрация 0,1%) существуют различные надмолекулярные структуры той или иной степени упорядоченности.

Студни — пространственно структурированные растворы полимеров — представляют собой упругие твердые тела и образуются уже при концентрациях порядка 1% и ниже. В таких системах при значительном межмолекулярном взаимодействии существенную роль должно играть развитие процессов образования надмолекулярных структур различной