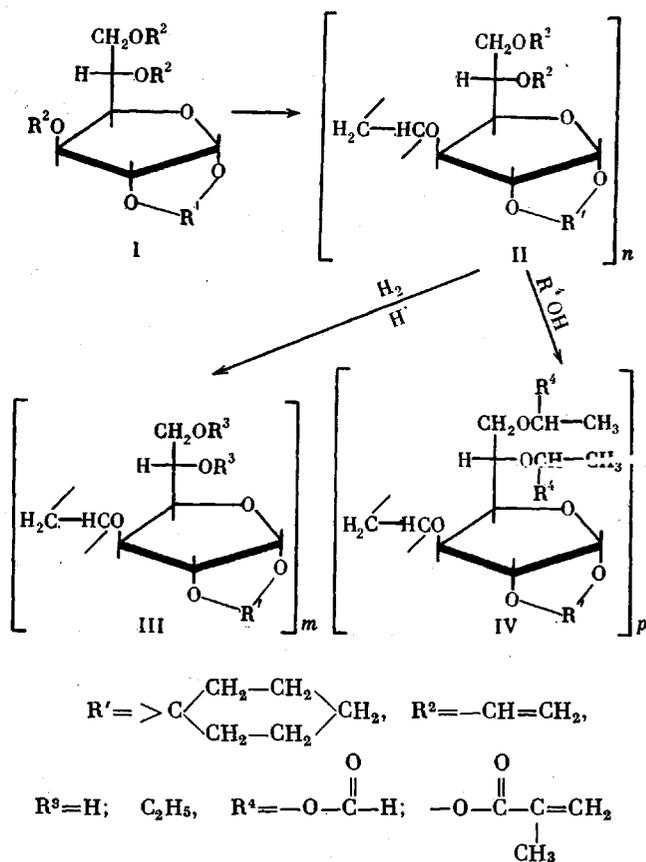


ПОЛИВИНИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-*d*-ГЛЮКОЗЫ

Б. И. Михантэев, В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко

Полимеры, содержащие остатки циклокеталей *d*-глюкозы, синтезированы на основе метакриловых [1—2] и виниловых эфиров [3] ацетонпроизводных моноз. Проведены некоторые полимераналогичные превращения полученных полиэфиров [3—4].

Цель данной работы — получение полимера тривинилового эфира циклогексилиден-*d*-глюкозы (I), имеющего в своей структуре активные группировки и способного к дальнейшим превращениям. В определенных условиях синтезирован полимер (II), содержащий свободные винильные группы (положение не установлено). В качестве примеров превращений представлены гидролиз, гидрирование (продукт III) и присоединение органических кислот (продукт IV). В полученных полимерах проводили количественные определения соответствующих функциональных групп. Молекулярный вес полимеров определяли методом криоскопии. На схеме приведен один из возможных вариантов образования полимера и продуктов его превращений.



## Экспериментальная часть

Поливиниловый эфир 1,2-циклогексилиден-*d*-глюкозы (ПМЦГ), содержащий винильные группы, был приготовлен полимеризацией 3,5,6-тривинил-1,2-циклогексилиден-*d*-глюкозы с т. кип. 120—123°,  $d_4^{20}$  1,0515,  $d_D^{20}$  1,5020 [5]. Раствор 1 г мономера в 3 мл толуола охлаждали до  $-18^\circ$ , вводили этилэфират  $BF_3$  (0,06 г). Продол-

## ПМЦГ и его аналоги

Полимеры	Выход, %	Т. пл., °С	Приведенная вязкость, дЛ/г	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> в бензоле	Брутто-формула	Данные анализа, %*			Растворители
						С	Н	Функциональные группы (R <sup>2</sup> - R <sup>1</sup> )	
ПМЦГ	77,7	120—123	0,37	-39,0	[C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> R <sub>2</sub> <sup>2</sup> ] <sub>n</sub>	$\frac{62,99}{62,60}$	$\frac{7,99}{7,96}$	$\frac{25,91}{28,07}$ (-CH=CH <sub>2</sub> )	Бензол Диоксан Толуол
Продукты превращений ПМЦГ: гидролиз	62,5 (т. разл.)	190	—	—	[C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> R <sub>2</sub> <sup>2</sup> ] <sub>m</sub>	$\frac{65,98}{65,71}$	$\frac{7,72}{7,69}$	$\frac{10,50}{11,88}$ (-OH)	Этанол Этанол — вода
						гидрирование	60,0	120—130	0,07
формилирование	68,4	115—125	0,06	-37,0	[C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> R <sub>2</sub> <sup>2</sup> ] <sub>p</sub>	$\frac{56,01}{55,84}$	$\frac{6,99}{6,97}$	$\frac{19,89}{20,90}$ $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array} \right)$	Бензол Диоксан Толуол
метакрилирование	78,2	160—170	0,09	-44,0	[C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> R <sub>2</sub> <sup>2</sup> ] <sub>p</sub>	$\frac{61,82}{61,20}$	$\frac{7,49}{7,44}$	$\frac{31,52}{33,30}$ $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	Диоксан Бензол

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для приведенных в предыдущей графе формул.

жительность синтеза 2,5 часа. Продукты реакции экстрагировали избытком эфира и осаждали гексаном. Выделенный полимер — твердый бесцветный продукт. Путем каталитического гидрирования установлено наличие приблизительно двух винильных групп на звено циклогексиден-*d*-глюкозы. Молекулярный вес  $M$  2700—3000.

ИК-спектры ПМЦГ имеют полосы поглощения 1630 и 3070  $см^{-1}$ , указывающие на наличие винильных групп.

Гидролиз ПМЦГ (1 г) проводили в среде этанола (30 мл) при 70° в присутствии  $H_2SO_4$  (0,08 г). Продукт гидролиза осаждали из фильтрата нейтрализованного раствора эфиром. Выделен белый порошок, не плавящийся без разложения. Определение свободных гидроксильных групп проводили методом количественного ацетилирования.

ИК-спектр полимера содержит полосы поглощения в области 3390  $см^{-1}$  (ОН-группы). Полосы 1630 и 3070  $см^{-1}$  — отсутствуют.

Гидрирование ПМЦГ (1 г) проводили в диоксане (15 мл) со скелетным никелем при 20° и атмосферном давлении. После фильтрации и вакуумирования раствора выделен порошкообразный продукт.

ИК-спектры полученного полимера не содержат полос поглощения, характеризующих наличие винильных и гидроксильных групп.

Ацилалли. 1,5 г ПМЦГ растворяли в 3 мл диоксана и при перемешивании вводили 7 мл муравьиной кислоты (температура кипения 100°,  $d_4^{20}$  1,220,  $n_D^{20}$  1,371). Продолжительность синтеза 35 час. при 18—20°. Летучие продукты отгоняли при 30—40°/20 мм. Остаток, пересаженный петролейным эфиром, из раствора в диоксане, представляет собой твердый, бесцветный порошок,  $M = 2200—2500$ .

В ИК-спектре полимерного ацилалля обнаружен максимум 1710  $см^{-1}$ , характерный для карбонила.

Синтез метакрилата при прочих одинаковых условиях более продолжителен (48 час.). Ацилаль-метакрилат ПМЦГ — твердый, бесцветный продукт с  $M = 2600—2700$ .

ИК-спектр полимера имеет полосы поглощения 1700 (карбонил) и 1625  $см^{-1}$  (двойная связь).

Определение содержания ацильных групп в полимераналогах проводили путем количественного омыления.

Метакрилат ПМЦГ полимеризовали в растворе в бензоле в присутствии перекиси бензоила при 70° в течение 25—30 час. Выделен твердый продукт, не плавящийся без разложения и нерастворимый в обычных растворителях.

Характеристика полимеров приведена в таблице.

## Выводы

1. Получен поливиниловый эфир 1,2-циклогексиден-*d*-глюкозы (ПМЦГ), содержащий свободные винильные группы.
2. Синтезированы продукты полимераналогичных превращений ПМЦГ.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
29 XII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 50, 155, 1961; M. Imoto, S. Kimura, Makromolek. Chem., 53, 210, 1962.
2. Пат. США 3 225 012, 1965. Chem. Abstrs., 64, 11347, 1966.
3. W. Black, E. Dewar, D. Rutherford, Chem. Ind., 36, 1624, 1962.
4. Б. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, А. И. Сливкин, Мономеры и высокомолекулярные соединения, Труды Воронежского гос. ун-та, 73, 24, 1969.
5. В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, Мономеры и высокомолекулярные соединения, Труды Воронежского гос. ун-та, 73, 10, 1969.