

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА

В. А. Каргин, С. П. Валуева, Е. П. Чернева

Интерес, проявляемый к мононенасыщенным эфирам углеводов, способным к радикальной полимеризации, объясняется тем, что получаемые на их основе линейные полимеры, содержащие углеводные заместители в боковой цепи, могут быть использованы в медицинской практике в качестве пролонгаторов, заместителей плазмы крови, материала для получения полупроницаемых мембран и т. д.

В литературе имеются сведения о полимерах, содержащих в боковой цепи главным образом остатки глюкозы [1]. Данная работа посвящена синтезу монометакриловых эфиров левоглюкозана и получению на их основе полимеров с углеводными остатками, не содержащими восстановливающего гидроксила. Отсутствие восстановливающего гидроксила в этих полимерах должно обеспечить им большую ферментативную устойчивость по сравнению с полимерами, содержащими остатки глюкозы, так как известно, что распад углеводов под действием ферментов начинается с восстановливающего гидроксила.

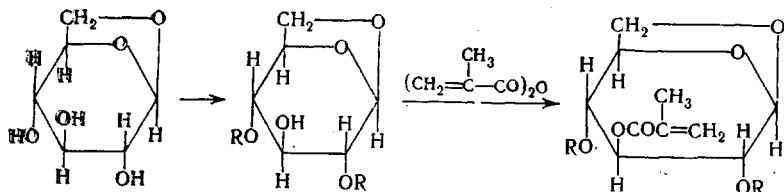
2,4-Ди-*o*-бензил-3-*o*-метакрилиллевоглюкозан (ДБМЛГ) и 2,4-ди-*o*-тозил-3-*o*-метакрилиллевоглюкозан (ДТМЛГ) получали, как описано в [2].

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в ампулах, откаченных до остаточного давления 10^{-4} мм. Изучали полимеризацию в присутствии инициатора — 0,1 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), фотополимеризацию (источник ДРШ-500) и радиационную полимеризацию (источник Co^{60}). ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-10 в таблетке из КBr.

Исследование зависимости деформации полимеров от температуры проводили на динамометрических весах Каргина при нагрузке 71 г/см².

Обсуждение результатов

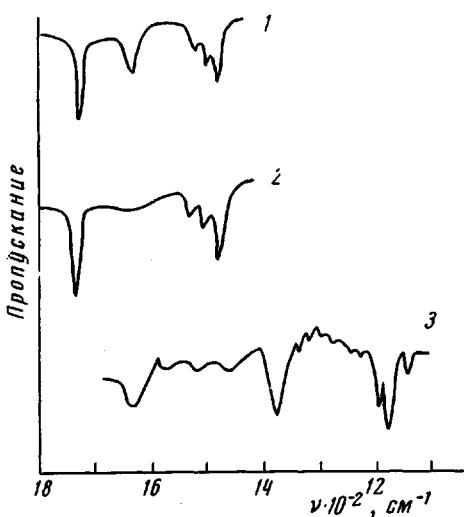
В основу синтеза мономеров по схеме



где R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ или $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, положена селективная защита второго и четвертого гидроксилов в молекуле левоглюкозана с последующей этерификацией третьего гидроксила метакриловым ангидридом. Возможность селективной защиты основана на различной реакционной способности гидроксилов левоглюкозана, обусловленной стерическим фактором. Как показали Джэнлос и Рэпин [3], гидроксил при третьем углероде является наименее реакционноспособным, что объясняется близостью третьего гидроксила к ангидромостику, который, вероятно, экранирует его. Последнее подтверждается также анализом модели молекулы левоглюкозана. В связи с этим в реакциях частичной этерификации левоглюкозана замещение происходит предпочтительно в положение 2 и 4. Среди известных селективных защит, применяемых для левоглюкозана, нас интересовали защиты, которые можно снять в нейтральных средах, так как ангидрокольцо левоглюкозана расщепляется минеральными кислотами, а сложноэфирная связь, появляющаяся после введения метакриловой группы, омыляется щелочами.

Известны селективные эфиры левоглюкозана — 2,4-ди-*o*-бензил-левоглюкозан и 2,4-ди-*o*-тозиллевоглюкозан [4], защитные группы которых снимаются в нейтральной среде методом каталитического гидрирования над палладием [5] или кипячением с никелем Ренея в спирте [6, 7].

ИК-спектр ДБМЛГ подтверждает предполагаемую структуру. Интенсивное поглощение в области 1730 см^{-1} относится к валентным колебаниям сложноэфирной связи. Валентным колебаниям двойной связи соответствует полоса в области 1630 см^{-1} (рисунок). При хранении ДБМЛГ без инициатора при комнатной температуре наблюдается образование полимеров с характеристической вязкостью в хлороформе $[\eta] = 2,96$. ИК-спектр полимера имеет все характеристические полосы, соответствующие мономеру, за исключением полосы 1630 см^{-1} , относящейся к колебаниям двойной связи (рисунок).



ИК-спектры ДБМЛГ (1); поли-ДБМЛГ (2) и ДТМЛГ (3)

сти 1190 и 1380 см^{-1} обусловлено присутствием сульфогрупп, полоса 1630 см^{-1} характеризует валентные колебания двойной связи. Исследовали радикальную полимеризацию ДТМЛГ, инициированную химическим инициатором, γ -лучами и УФ-светом (табл. 1). Предварительные опыты

Таблица 1

Полимеризация ДТМЛГ в среде дихлорэтана

Концен-трация мономера, %	Темпера-тура по-лимери-зации, °С	Инициатор	Выход, %	$[\eta]$, дл/г
50	60	ДАК	86	0,56
25	60	»	82	0,32
12	60	»	64	0,12
25	-20	УФ-облучение	70	0,08
50	25	γ -Облучение *	84	0,23

* Мощность дозы — 37 рад/сек, интегральная доза — 0,5 Мрад.

по снятию защиты в полученных полимерах показали, что оно не представляется возможным в условиях, пригодных для моносахаридов. Полимеры не растворяются в растворителях, которые можно применять для каталитического гидрирования, а в гетерогенной среде защита не снимается. С целью получения водорастворимых полимеров нами были предприняты исследования по радиационной сополимеризации ДБМЛГ и стиролсульфоната натрия (CCNa). Сополимеры, содержащие менее 50 мол. %

Таблица 2

**Радиационная сополимеризация ДБМЛГ и ССNa
в среде диметилсульфоксида**

Состав исходной смеси, мол. %		Мощность дозы, рад/сек	Интегральная доза, Мрад	Время полимеризации, часы	$[\eta]$, д.л./г	$[\alpha]_D^{20}$
ДБМЛГ	ССNa					
50	50	255	4,5	5	—	—
24	76	255	2,75	2,5	0,05	-31,07
18	82	255	2,75	2,5	0,04	-12,54
12	88	255	2,75	2,5	0,18	-12,57
5	95	255	2,75	2,5	0,18	-5,80

ДБМЛГ, растворяются в воде и некоторых органических растворителях. Результаты сополимеризации приведены в табл. 2.

Авторы выражают глубокую благодарность О. П. Головой, Н. М. Мерлис, А. Б. Зезину и Е. Ф. Разводовскому, участвовавшим в обсуждении полученных результатов.

Выходы

1. Синтезированы монометакриловые эфиры левоглюкозана: 2,4-ди-*o*-бензил-3-*o*-метакрилиллевоглюкозан и 2,4-ди-*o*-тозил-3-*o*-метакрилиллевоглюкозан.

2. Исследована различными способами инициированная радикальная полимеризация синтезированных мономеров.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Klar, N. Bodensee, Chemiker-Leitung Chemica apparatur, 87, 731, 1963.
2. Авт. свид. 255259, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
3. R. Jeanloz, A. Rapin, S. Nakamoto, J. Amer. Chem. Soc., 26, 3939, 1961.
4. M. Černý, L. Kalvoda, J. Pacák, Collect. Czechoslov. chem. Communic., 33, 1149, 1968; G. Zemplén, Z. Csürgő, S. Angyal, Ber., 70, 1848, 1937.
5. N. K. Richtmyer, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1633, 1934.
6. McClosky Ch., Advances Carbohydr. Chem., 81, 5701, 1959.
7. Н. К. Кошечков, Химия углеводов, изд-во «Химия», 1967, стр. 143.

УДК 541.64:543.422:547.281.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ γ -РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ОЛОВА В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СОЛЯХ Sn(II) В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

**Г. Э. Кесслер, В. Я. Рочев, Р. А. Стукан,
Л. М. Романов**

Известно, что полимеризация формальдегида (ФА) весьма чувствительна к примесям, вносимым в полимеризационную систему с газообразным мономером, таким, как вода, метанол, муравьиная кислота, метилформиат. Это относится как к катионной [1], так и к анионной полимеризации ФА [2]. Исключение составляет полимеризация в присутствии солей Sn (II) и органических кислот в качестве катализаторов. В этом случае