

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ  
ЛЕВОГЛЮКОЗАНА**

*Перникис Р. Я., Апсите Б. К., Берлин А. А.,  
Кефели Т. Я., Шашкова В. Т., Пундуре Н. В.,  
Сурна Я. А.*

Настоящая работа посвящена синтезу новых непредельных производных левоглюкозана для трехмерной полимеризации. Известно, что непредельные эфиры моносахаридов и ангидридов сахаров являются активными мономерами, легко полимеризующимися в присутствии ионных или радикальных инициаторов [1–3]. На основе ангидрида сахаров — левоглюкозана — синтезированы его полные аллиловые и виниловые эфиры [4]. Что касается акриловых и метакриловых эфиров левоглюкозана, то известны лишь продукты неполного его замещения [4, 5].

Для введения акрильных и метакрильных групп в молекулу моносахарида применяют главным образом ангидриды и хлорангидриды ненасыщенных кислот [3, 6]. Акцепторами выделяющегося HCl служат третичные амины или растворы гидроокисей, проведение реакции в которых позволяет выделять метакриловые эфиры в более мягких условиях. Синтез непредельных эфиров левоглюкозана — 1,6-ангидро-2,3,4-метакрил-β-D-глюкопиранозы и 1,6-ангидро-2,3,4-акрил-β-D-глюкопиранозы мы проводили в 5 н. растворе NaOH с использованием в качестве ацилирующих агентов хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот. Важным фактором син-

Таблица 1  
Влияние условий синтеза на свойства триметакриллевоглюкозана

T, °C	время, мин.	Выход, %	Характеристика продуктов			
			бромное число, г Br/100 г	эфирное число, мг KOH/g	M <sub>n</sub> (криоскопия)	удельное вращение [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (в хлорформе)
-4±2	225	38	124	416	330	-36
-10±2	225	44	126	458	358	-35
-15±2	225	48	106	371	300	-37
-4±2 *	200	40	124	450	350	-26

\* Опыт проведен в 5 н. KOH.

Таблица 2  
Свойства триметакрил- и триакриллевоглюкозана

Соединение	Брутто-формула	Элементный состав, % *		d, g/cm <sup>3</sup>	T.пл., °C	M <sub>n</sub>	Эфирное число *, мг KOH/g	Бромное число *, г Br/100 г
		C	H					
1,6-Ангидро-2,3,4-метакрил-β-D-глюкопираноза	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	58,37 59,01	6,11 6,01	1,2418	60–61	359 366	458 459	126 131
1,6-Ангидро-2,3,4-акрил-β-D-глюкопираноза	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	56,40 56,51	5,28 5,93	1,2880	95–96	313 324	518 518	144 147

\* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

теза, влияющим на химические свойства получающихся продуктов, является температура реакции (табл. 1): оптимальной для проведения реакции ацилирования левоглюкозана является температура  $-10^{\circ}$ . Повышение температуры реакции приводит к побочным процессам, например реакции омыления, на что указывают пониженные эфирные числа. При более низких температурах образуется смесь продуктов с различной степенью этерификации.

Метакриловые и акриловые эфиры левоглюкозана представляют собой бесцветные твердые вещества, рентгенограммы которых показывают высокую степень кристалличности этих производных; некоторые свойства синтезированных производных левоглюкозана приведены в табл. 2.

ИК-спектры продуктов имеют полосы 898 (1,6-ангидроцикла левоглюкозана), 1630 ( $C=C$ ) и  $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ).

Метакриловые эфиры левоглюкозана содержат три двойные связи в молекуле и полимеризуются в присутствии радикальных инициаторов с образованием полимеров пространственного строения. Полимеры представляют собой прозрачные твердые стеклоподобные продукты — неплавкие и нерастворимые в органических растворителях. Они имеют следующие физико-механические характеристики: плотность  $1,292\text{ g/cm}^3$ ; предел прочности при растяжении  $0,8\text{ kG/mm}^2$ ; относительное удлинение при растяжении  $0,9\%$  и температуру начала термораспада  $300^{\circ}$ .

Для синтеза непредельных эфиров левоглюкозана использовали левоглюкозан с т. пл.  $179,5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -66,2^{\circ}$  (в воде). Хлорангидриды акриловых и метакриловых кислот синтезировали по методике [7]. Синтез проводили в четырехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, кипящей воронкой и термометром. В колбу помешали  $10\text{ г}$  левоглюкозана,  $60\text{ мл}$  5 н.  $\text{NaOH}$ ,  $0,095\text{ г}$  гидрохинона и охлаждали содержимое колбы до  $-12^{\circ}$ . Из кипящей воронки при капливали  $19\text{ мл}$  хлорангидрида метакриловой кислоты с такой скоростью, чтобы температура в колбе была около  $10 \pm 2^{\circ}$  и выдерживали реакционную смесь при этой температуре еще 2 часа, после чего поднимали температуру до  $5^{\circ}$ , добавляли в колбу  $100\text{ мл}$  бензола и сильно встряхивали. Бензольный слой отделяли, несколько раз промывали водой и нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и пропускали через колонку с активированным при  $400^{\circ}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  для хроматографии). Бензол отгоняли под небольшим вакуумом в присутствии  $0,1\%$  гидрохинона, и продукт далее вакуумировали 4 часа при остаточном давлении  $5-10\text{ torr}$ . Получали бесцветную, густую массу, которая в дальнейшем медленно кристаллизовалась. Перекристаллизацией продукта из петролейного эфира (т. кип.  $40-50^{\circ}$ ) получали кристаллический 2,3,4-метакриллевоглюкозан с т. пл.  $60-61^{\circ}$ . Перекристаллизацию 2,3,4-акриллевоглюкозана проводили из этилового эфира и получали продукт с т. пл.  $94-95^{\circ}$ .

Полимеризацию 2,3,4-метакриллевоглюкозана проводили в присутствии перекиси бензоила в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере аргона. Перекись бензоила дважды перекристаллизовывали из хлороформа в метанол, продукт имел т. пл.  $107,8^{\circ}$ .

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, Ж. общ. химии, 27, 2840, 1957.
2. R. Whister, H. Panzer, I. Goatley, J. Organ. Chem., 27, 2961, 1957.
3. W. Harvorth, H. Gregory, J. Chem. Soc., 1946, N88.
4. Б. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, Н. Л. Васильева, Ж. общ. химии, 42, 190, 1972.
5. В. А. Каргин, С. Н. Валуева, Е. П. Чернева, Высокомолек. соед., Б15, 157, 1973.
6. В. А. Каргин, К. А. Кочешков, Е. П. Чернева, И. Б. Назыров, Авт. свид. 296758, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 9.
7. Вейнганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1969, стр. 235.