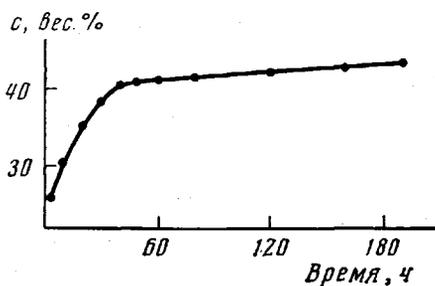


гель, постепенно переходящий в раствор. Через 40–45 ч он полностью переходит в раствор, который остается однородным и прозрачным после удаления избытка сернистого ангидрида. При меньшем времени сульфирования освобождение реакционного раствора от непрореагировавшего сернистого ангидрида приводит к выпадению в осадок частично просульфированного соединения; очевидно, нарушается равновесие сополимер — сернистый ангидрид — аддукт. Исследования по методу [6] показали, что продувая реакционный раствор азотом, полностью исключали избыток сернистого ангидрида.

Использование лиофильной сушки при выделении из реакционного раствора продуктов сульфирования, α -окисульфанокислых производных, дало возможность проанализировать полученные продукты.

С целью изучения глубины сульфирования сополимера и выбора оптимальных условий модификации определяли содержание серы в α -окисульфанокислых его производных при разном времени сульфирования и рассчитывали количество звеньев с сульфогруппами [7].



Зависимость содержания сульфозвеньев в сополимере от продолжительности реакции сульфирования

На рисунке дана графическая зависимость содержания звеньев с сульфогруппами в модифицированных соединениях в зависимости от продолжительности реакции сульфирования. Видно, что количество сульфозвеньев увеличивается с 26 (3 ч) до 44 вес. % (192 ч). В течение 40–45 ч, когда при сульфировании сополимер переходит в раствор, количество сульфозвеньев достигает 40–

41 вес. %, а затем практически не изменяется во времени.

Таким образом, для модификации реакцию достаточно вести 40–45 ч, т. е. до полного растворения I.

Образующиеся даже при длительном времени сульфирования α -окисульфанокислые производные сополимера неустойчивы и теряют растворимость в воде через 40–48 ч.

Чтобы увеличить стабильность, α -окисульфанокислые производные переводили в Na-соли нейтрализацией кислых групп едким натром до pH 7, тем более что известные в медицине препараты гепарин и гепариноиды применяют в виде Na-солей.

Высушенный продукт, акрилсульфакрин, представляет собой розоватый порошок, стабильный при хранении, не теряющий растворимость в течение двух лет.

Состав акрилсульфакрина при разном времени сульфирования сополимера

Время сульфирования, ч	Состав акрилсульфакрина, мол. %					Степень превращения альдегидных групп, %
	сульфонатные звенья	карбоксилатные звенья	альдегидные звенья		сумма всех альдегидных групп (свободных и превращенных)	
			свободные	циклические *		
40	8–10	40–42	27–30	18–25	53–65	15–16
45	7–9	37–39	26–28	24–30	57–67	12–13
57	7–9	40–42	29–31	18–24	54–64	13–14
75	8–10	37–39	27–30	21–28	56–68	14–15
114	8–10	40–42	26–28	20–26	54–64	15–16
120	8–10	40–42	26–28	20–26	54–64	15–16
140	9–10	40–42	27–30	18–24	54–64	17–16
160	7–9	39–41	29–31	19–25	55–65	13–14
180	8–10	40–42	26–28	20–26	54–64	15–16
192	8–10	40–42	26–28	20–26	54–64	15–16

* Рассчитаны как разность 100 мол. % и суммы звеньев трех предыдущих граф.

Получение натриевых солей α -оксисульфанонокислых производных сополимера позволило также изучить структуру этих соединений методом ИК-спектроскопии [3] и высказать некоторые предположения о реакционной способности отдельных структурных фрагментов в реакции сульфирования.

Данные по изучению состава акрилсульфакрина приведены в таблице.

Из рисунка и таблицы видно, что к 40 ч реакция сульфирования заканчивается и никаких изменений в составе сополимера в дальнейшем не происходит.

Степень превращения альдегидных групп достигает максимум 16%. Неполнота сульфирования, о чем свидетельствует наличие альдегидных групп в акрилсульфакрине, очевидно, связана со строением сополимера.

Как показано в работе [5], в реакции сульфирования полиакролеина наиболее активны альдегидные группы структур I и II. Их доля должна увеличиваться по мере повышения количества акриловой кислоты. Но как ранее было показано [2], при полимеризации смеси, в которой акролеина содержится $\leq 50\%$, образуются соединения, не взаимодействующие с сернистой кислотой. Следовательно, в реакции сульфирования сополимера соседство карбоксильных групп значительно понижает реакционную способность структуры I из-за пространственно-объемного и электростатических препятствий для нуклеофильной атаки сернистой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анненкова В. З., Угрюмова Г. С., Платонова А. Т., Анненкова В. М., Казимировская В. Б., Романькова Н. П., Воронков М. Г. Хим.-фармацевт. журн., 1982, № 4, с. 54.
2. Романькова Н. П., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С., Воронков М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 616.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Романькова Н. П., Бродская Э. И., Анненкова В. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1666.
4. Schulz R. C., Löflund I., Kern W. Makromolek. Chem., 1959, B. 32, № 2-3, S. 209.
5. Dawson T. L., Welch T. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 22, p. 4791.
6. Shriner R. L., Land A. H. J. Organ. Chem., 1941, v. 6, № 7, p. 888.
7. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 149.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
25.III.1984

STUDY OF THE REACTION OF FORMATION OF ACRYLSULFACRINE

*Annenkova V. Z., Annenkova V. M., Shilyaeva N. P.,
Vorontkov M. G.*

Summary

The modification of copolymer of acrylaldehyde and acrylic acid by sulfurous anhydride and sodium hydroxide has been studied resulting in formation of biologically active compound named acrylsulfacrine having the anticoagulant properties.