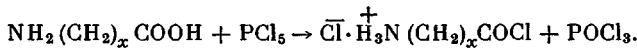


СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

VIII. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ¹

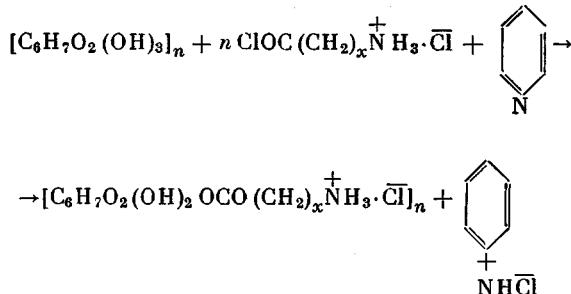
Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

Эфиры целлюлозы с *N*-замещенными аминокислотами были синтезированы ранее [1]. В данной работе излагаются результаты синтеза эфиров целлюлозы с аминокислотами, содержащими свободную аминогруппу. В качестве исходных продуктов были использованы инклюдированные хлопковый пух и вискозный шелк. В качестве этирифицирующих агентов — хлоргидраты хлорангидридов α - и β -аланина, ϵ -аминокапроновой и ζ -аминоэнантовой кислот. Хлоргидраты хлорангидридов аминокислот получали обработкой аминокислот пятихлористым фосфором в среде хлористого ацетила. Реакция протекает по уравнению



В табл. 1 приведены результаты анализа хлоргидратов хлорангидридов аминокислот.

Реакцию этирификации целлюлозы проводили в среде сухого диметилформамида или диоксана, в которых растворяли хлоргидраты хлорангидридов аминокислот с добавкой основания (пиридин, диметиланилин) для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода



Полученный хлоргидрат эфира целлюлозы с аминокислотой омыляли водным раствором поташа.

Данные о влиянии условий этирификации на степень замещения образующегося эфира целлюлозы приведены в табл. 2 (на примере получения эфира целлюлозы с ζ -аминоэнантовой кислотой в среде диметилформамида). Как видно из данных табл. 2, наибольшее влияние на степень замещения образующегося эфира целлюлозы оказывают количество этирифицирующего агента и температура реакции. Скорость реакции при 100° достаточно высока и за два часа уже почти полностью достигается максимальная для принятых условий степень замещения эфира. Увеличение времени этири-

¹ 90-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

Таблица 1

Данные анализа хлоргидратов хлорангидридов α - и β -аланина, ϵ -аминокапроновой и ζ -аминоэнантовой кислот

Хлоргидраты хлорангидридов аминокислот	Содержание азота, %		Содержание хлора, %	
	расчетное	найденное	расчетное	найденное
CH_3				
$\bar{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{CHCOCl}$	9,7	9,8	49,2	48,80
$\bar{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	9,7	9,9	49,2	49,1
$\bar{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_5\text{COCl}$	7,54	7,35	38,2	39,0
$\bar{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	7,0	6,9	35,45	35,8

фикации до 30 час. приводит лишь к незначительному повышению значения γ эфира. Наиболее благоприятной средой для проведения реакции является, по-видимому, смесь диметилформамида и пиридина.

Исходя из этих данных, были приняты следующие условия получения эфиров целлюлозы с аминокислотами: целлюлозу обрабатывали хлоргидратом хлорангидрида аминокислоты (9 молей на элементарное звено целлюлозы) в среде диметилформамида с добавкой пиридина (10,5 моля на элементарное звено целлюлозы) при модуле ванны 1 : 40, температуре 40 и 100° в течение 6 и 30 час.

Характеристика эфиров целлюлозы с различными аминокислотами, полученных из инклюидированной целлюлозы (хлопкового пуха) в указанных условиях, приведена в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, α -аминокислота (α -аланин) в указанных условиях не образует эфира с целлюлозой, а степень замещения образующихся эфиров целлюлозы с другими аминокислотами возрастает с увеличением числа метиленовых групп в аминокислоте, т. е. с переходом от β - к ζ -аминокислотам.

Это объясняется, по-видимому, различным влиянием группы $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$

Таблица 2

Влияние условий этерификации на степень замещения (γ) полученного эфира целлюлозы с ζ -аминоэнантовой кислотой

Количество аминокислоты на элементарное звено целлюлозы, моли	Основание	Количество основания на элементарное звено целлюлозы, моли	Время, часы	Температура, °C	Содержание азота в эфире целлюлозы, %	γ эфира целлюлозы
9	Пиридин	0,0	6	100	3,2	52
9	То же	10,5	6	100	3,5	60
9	»	15,0	6	100	3,5	60
9	»	21,0	6	100	3,5	60
6	»	6,0	6	100	2,54	38
4,5	»	6,0	6	100	2,1	30
9	»	10,5	2	100	3,06	50
9	»	10,5	30	100	3,6	62
9	»	10,5	16	40	2,54	38
9	»	10,5	30	40	2,85	44
9	Диметиланилин	10,5	6	100	2,6	40
9 ¹	То же	10,5	6	100	1,4	18,5

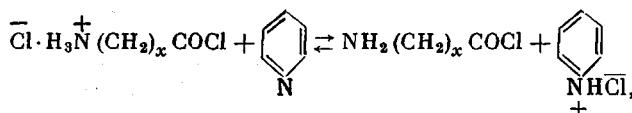
¹ В качестве растворителя был применен диоксан.

Таблица 3
Данные анализа эфиров целлюлозы с аминокислотами

Хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты	Общее содержание азота в эфире целлюлозы, %	Содержание аминного азота в эфире целлюлозы, %	γ эфира целлюлозы
Температура 100°, время 6 час.			
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}-\overset{ }{\text{CH}}-\text{COCl}$	0,0	0	0
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}-\overset{ }{\text{CH}_3}-\text{COCl}$	0,3	—	3,5
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_5\text{COCl}$	2,4	1,9	35
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	3,5	3,2	60
Температура 40°, время 30 час.			
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{CHCOCl}$	0	0	0
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	1,2	1,1	15
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_5\text{COCl}$	1,8	1,5	25
$\overline{\text{Cl}} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	2,85	2,5	44

в зависимости от ее положения, на основные свойства аминогруппы аминокислоты. В α - и β -аминокислотах индукционный эффект группы — $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$

сказывается больше и поэтому аминогруппы этих кислот обладают более слабыми основными свойствами, чем аминогруппы ε - и ζ -аминокислот. Вследствие этого пиридин по своим основным свойствам оказывается сильнее аминогрупп α - и β -аминокислот, но слабее аминогрупп ε - и ζ -аминокислот и равновесие, которое устанавливается при взаимодействии хлоргидрата хлорангидрида аминокислоты с пиридином



для аминокислот полностью, а для β -аминокислот — в значительной степени сдвинуто в сторону выделения свободной аминогруппы кислоты с образованием хлоргидрата пиридина, тогда как хлоргидраты ε - и ζ -аминокислот в присутствии пиридина являются устойчивыми. Так как аминогруппа α - и β -аминокислот в условиях реакции этерификации целлюлозы оказывается неблокированной, основным направлением реакции является поликонденсация аминокислот с образованием полиамидов; в случае ε - и ζ -аминокислот, аминогруппа которых остается блокированной, основным направлением реакции является образование эфира целлюлозы.

Возможность поликонденсации хлоргидратов хлорангидридов α - и β -аминокислот (α - и β -аланина, лейцина) в присутствии третичных аминов (триметиламина) с образованием пептидов была показана Френкелем с сотрудниками [2].

Хлоргидрат полиамида, образующегося при нагревании целлюлозы с хлоргидратом хлорангидрида β -аланина, был выделен нами осаждением этиловым спиртом из водного экстракта после промывки целлюлозы. Определение содержания хлора и аминного азота показало, что средняя степень полимеризации образующихся полиамидов равна 14—15. Водные

Таблица 4

Влияние основания на реакцию этерификации инклюидированной целлюлозы α - и β -аланином при 100° 6 час.

Хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты	Применяемое основание	Содержание азота в эфире целлюлозы, %	γ -эфира целлюлозы
$\text{Cl} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	Пиридин Без пиридина	0 0	0 0
$\text{Cl} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	Пиридин Без пиридина	0,3 1,8	3,5 23

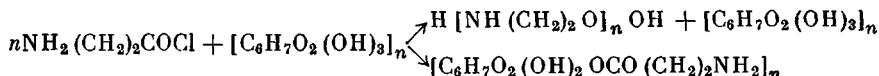
экстракты, получаемые при промывке целлюлозы, после нагревания ее с хлоргидратом хлорангидрида α -аланина давали положительную биуретовую реакцию.

Из данных табл. 3 можно сделать вывод, что α - и ζ -аминокислоты тоже частично конденсируются, благодаря чему содержание аминного азота всегда несколько ниже общего содержания азота, но эта реакция протекает лишь в незначительной степени. Некоторые эфирные группы целлюлозы представляют собой, по-видимому, остаток низкомолекулярного полiamида.

Для получения эфиров целлюлозы с α - и β -аланином целесообразно было попытаться провести реакцию в диметилформамиде без пиридина. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, в отсутствие пиридина эфир целлюлозы с α -аланином также не образуется, но значительно возрастает γ эфира целлюлозы с β -аланином, что подтверждает высказанное предположение о влиянии основания на реакцию этерификации целлюлозы β -аминокислотой. Необходимо отметить, что реакция конденсации целлюлозы с аминокислотами в отсутствие пиридина сопровождается значительной деструкцией целлюлозы.

Мы попытались получить эфиры целлюлозы с α - и β -аминокислотами в присутствии пиридина при более низких температурах. Известно, что при 150° скорость реакции амидирования примерно в 18 раз превышает скорость этерификации, а при 100° только в ~2,8 раза [3]. Таким образом, при понижении температуры соотношение скоростей двух конкурирующих реакций



должно измениться в направлении повышения степени этерификации. Действительно, при 20° (табл. 5) удалось в присутствии пиридина получить эфир целлюлозы с β -аланином с более высокой γ . Эфир целлюлозы с α -аланином в этих условиях не образуется.

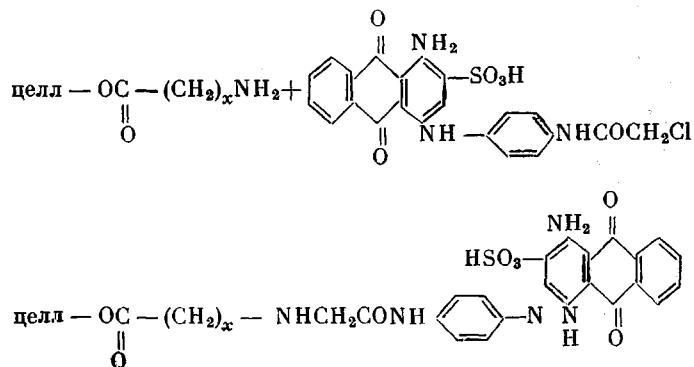
Следует отметить, что максимальное значение γ полученных эфиров целлюлозы с аминокислотами составляет 60—62, причем оно закономерно понижается с переходом от ζ -к β -аминокислотам. Это, по-видимому, также объясняется влиянием аминогруппы на свойства группы $-\text{C}(\text{Cl})=\text{O}$ вследствие чего снижается подвижность атома хлора и затрудняется процесс этерификации. С переходом от β -к ζ -аминокислотам влияние аминогруппы падает, что приводит к повышению скорости этерификации целлюлозы этими кислотами (табл. 3).

Таблица 5

Влияние температуры на реакцию этерификации инклюдированной целлюлозы α - и β -аланином

Хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты	Температура, °C	Время, часы	Содержание азота в эфире целлюлозы, %	γ эфира целлюлозы
$\text{Cl} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{CHCOCl}$ CH_3	100 20	6 125	0 0	0 0
$\text{Cl} \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	100 20	6 125	0,3 1,3	3,5 16

Полученные эфиры целлюлозы с аминокислотами нерастворимы в большинстве органических растворителей (в метаноле, ацетоне и т. д.); они интенсивно окрашиваются кислотными красителями, например кислотной синей 2К. Так же, как шерстяное волокно, эти эфиры целлюлозы интенсивно окрашиваются цибалан-яркими красителями (цибалан-яркий голубой GR), которые не имеют сродства к целлюлозе. При окрашивании молекула красителя химически взаимодействует с аминогруппой макромолекулы эфира целлюлозы. Реакция протекает по следующей схеме:



Экспериментальная часть

Получение хлоргидратов хлорангидридов аминокислот. Хлорангидраты хлорангидридов α - и β -аланина получают по методу Френкеля [2].

Для получения хлоргидратов хлорангидридов α -аминоакроновой кислоты и β -аминоэнантовой кислоты применяют следующую методику. К перекристаллизованной и тщательно высушенной аминокислоте при охлаждении до 10° без доступа влаги воздуха при перемешивании постепенно добавляют 180 мл свежеперегнанного хлористого ацетила и затем 40 г тонкоизмельченного пятихлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин. и оставляют при комнатной температуре. После 24-часового стояния образуется однородный раствор, из которого осаждают хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты добавлением абсолютного сухого петролейного эфира. При помощи делительной воронки отделяют маслянистый продукт, находящийся в нижнем слое воронки.

Полученный хлоргидрат хлорангидрида аминокислоты для очистки растворяют в свежеперегнанном хлористом ацетиле и переосаждают абсолютно сухим петролейным эфиром. Эту операцию повторяют несколько раз. Полученный чистый продукт сохраняют в вакуум-эксикаторе над твердой щелочью. Продукт анализируют на содержание хлора и азота.

Получение эфиров целлюлозы с аминокислотами. В колбу, в которой находится 1 г инклюдированной целлюлозы (хлопкового пуха или вискозного шелка), добавляют расчетное количество основания (ширидина или диметиланилина) и определенное количество хлоргидрата хлорангидрида аминокислоты, который предварительно растворяют в диоксане или диметилформамиде (количество растворителя выбирают таким образом, чтобы общий модуль ванны оставался неизмененным и равным 1 : 40).

Реакционную смесь нагревают при выбранной температуре с обратным холодильником, изолируя ее от влаги. После окончания реакции образовавшийся эфир целлюлозы с аминокислотой промывают холодной, затем горячей водой, метанолом (в аппарате Сокслета), 0,5 %-ным раствором по-таша, водой и ацетоном до исчезновения реакции на ион хлора. В случае получения эфира целлюлозы с ϵ -аминокапроновой или ζ -аминозантановой кислотой полученный продукт дополнительно экстрагируют 20 %-ным раствором хлористого кальция в метаноле для удаления гомополиамида [4], который может образоваться в процессе этерификации целлюлозы. Затем продукт промывают метанолом, ацетоном и сушат при 100°.

Выводы

1. Исследовалась возможность синтеза эфиров целлюлозы с аминокислотами путем взаимодействия целлюлозы с хлоргидратами хлорангидридов различных аминокислот.

2. Впервые синтезированы эфиры целлюлозы с β -аланином, ϵ -аминокапроновой и ζ -аминозантановой кислотами.

3. Установлены зависимости между строением аминокислот и их способностью к ацилированию целлюлозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
5 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Линь Янь, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 157, 1959.
2. M. Frenkel, J. Liwschitz, A. Lilhha, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2814, 1954.
3. Г. Н. Челнокова, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Сборник статей по общей химии, т. 2, М.—Л., Изд. АН СССР, 1953, стр. 1075.
4. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1625, 1959.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. IX. THE SYNTHESIS OF THE ESTERS OF CELLULOSE WITH AMINO ACIDS

Sun Tun, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin

Summary

Cellulose esters with various amino acids (β -alanine, ϵ -aminocaproic acid and ζ -aminoenanthic acid) have been synthesized by interaction of cellulose with the hydrochlorides of the amino acid chlorides. A relation has been established between the structure of the amino acids and their capacity for acylating cellulose.