

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

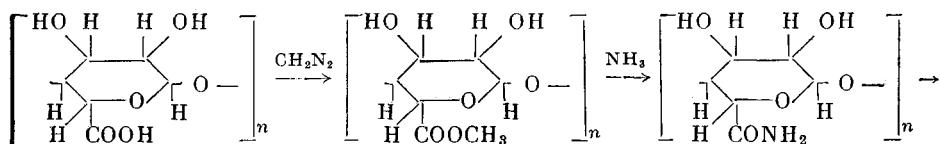
XVI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ¹

Л. С. Гальбрейх, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

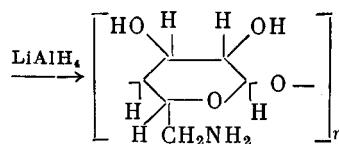
Среди различных методов модификации свойств целлюлозы существенный интерес представляет синтез азотсодержащих производных и, в частности, аминопроизводных целлюлозы. Синтез производных, у которых часть гидроксильных групп заменена нитрильными, амидными или аминогруппами, позволяет значительно изменить свойства исходного полимера. Так, например, Шерером и Фейлдом [1] была получена аминоцеллюлоза со степенью замещения, соответствующей значению γ около 100, в результате взаимодействия нитрата целлюлозы с раствором амида натрия или калия в жидким аммиаке. В этих условиях, однако, происходит сильная деструкция, вследствие чего практическое использование этой реакции не представляется возможным. При действии аммиака на тозиловый эфир целлюлозы происходит отщепление тозиловых групп и частичное замещение их на аминогруппы [2]; полученный продукт содержит 0,8–1,0% азота и накрашивается кислотными красителями. Были получены также простые эфиры целлюлозы, содержащие аминогруппу. Так, при обработке хлопковой целлюлозы 2-аминоэтилсерной кислотой и щелочной целлюлозы 2-хлорэтиламином была получена аминоэтилцеллюлоза с низкой степенью замещения, соответствующей значению γ около 6 (содержание азота 0,56%) [3]. Монтерегде [4] синтезировал ряд N-замещенных производных целлюлозы при обработке щелочной целлюлозы эпоксиаминами. Полученные продукты обладали ионообменными свойствами.

В литературе имеются также данные о получении производных целлюлозы, содержащих амидные группы. Фрик, Ривес и Гучри [5] обрабатывали хлопчатобумажную ткань водным раствором акриламида в щелочной среде с последующим нагреванием при 135°C с целью повышения устойчивости ткани к гниению и к действию повышенных температур.

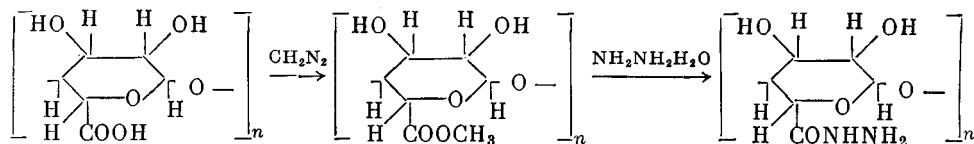
Производные целлюлозы и других полисахаридов, содержащие амидную и аминогруппы, могут быть получены, исходя из карбоксилсодержащих полисахаридов (альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы), по следующей схеме:



¹ 98-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».



Синтез другого типа азотсодержащих производных полисахаридов — гидразидов — может быть осуществлен по следующей схеме:



Амиды и аминопроизводные альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы, а также гидразиды альгиновой кислоты до настоящего времени не были получены. Ниже вкратце излагаются результаты нашей работы по синтезу таких производных.

Экспериментальная часть

Синтез амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). В литературе описан [6] синтез амида полигалактуроновой кислоты из ее метилового эфира действием жидкого аммиака под давлением при 50°. Авторы исходили из природного препарата частично метилированной полигалактуроновой (пектиновой) кислоты. Эта методика была использована нами при синтезе амида альгиновой кислоты.

Метилирование альгиновой кислоты было осуществлено действием эфирного раствора диазометана на препарат альгиновой кислоты, не подвергавшийся сушке. Согласно литературным данным [7], при проведении процесса этерификации в этих условиях 75—90% от общего количества введенных метоксильных групп входит в состав сложного эфира и 25—10% — в состав простого эфира.

Для получения амида альгиновой кислоты 4—5 г метилового эфира альгиновой кислоты помещали в стаканчик, охлаждаемый в сосуде Дьюара смесью ацетона и сухого льда при —50—60°, заливали в него жидкий аммиак, после чего стаканчик помещали в автоклав и проводили обработку при 20—50° в течение различного времени. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика амидов альгиновой кислоты, полученных в различных условиях

Характеристика метилового эфира альгиновой кислоты		Условия обработки		Характеристика амида альгиновой кислоты			
содержание CH_3O -групп, %	γ	температура, °C	время, часы	содержание азота, %	γ по азоту	содержание CH_3O -групп, %	γ по CH_3O -группам
16,50	102,0	50	24	7,00	87,7	1,74	10,7
16,08	98,4	50	24	5,69	71,3	3,31	19,1
17,46	107,6	50	1	6,41	80,4	3,61	20,8
17,00	104,5	20	12	5,89	73,8	4,03	23,3
17,00	104,5	20	24	6,04	75,6	3,59	20,7

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, максимальная степень замещения полученного амида альгиновой кислоты соответствует значению γ 87,7. Степень превращения сложного метилового эфира альгиновой кислоты в амид составляет 90—96%. Интересно отметить, что часть метоксильных групп оказывается устойчивой в жестких условиях обработки. Это подтверждает выводы авторов упомянутой выше работы [7] о неизбирательном характере процесса метилирования альгиновой кислоты диазометаном. Таким образом, полученный нами продукт представляет собой амид частично метилированной (по гидроксильным группам) альгиновой кислоты.

Увеличение времени обработки при 50° с 1 час. до 24 час. не приводит, как видно из приведенных данных, к повышению степени замещения амида альгиновой кислоты. Амид с высокой степенью замещения может быть также получен путем обработки метилового эфира альгиновой кислоты жидким амиаком при 20° (давление около 9 atm) в течение 12—24 час.

Уже после окончания данной работы появились патентные данные [8] о синтезе амидов альгиновой кислоты по аналогичной методике.

Амид карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) был получен из хлорангидрида КМЦ путем обработки его жидким аммиаком в течение 1,5–6 час. при нормальном давлении. Эта методика не может быть использована для синтеза амida альгиновой кислоты, так как продукт обработки альгиновой кислоты тионилхлоридом не содержит хлора, связанный в виде хлорангидрида. По-видимому, в процессе обработки тионилхлоридом имеет место преобразование лактонов или ангидридов альгиновой кислоты. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, при обработке хлорангидрида КМЦ жидким аммиаком в течение 3–6 час. достигается степень замещения, соответствующая значению γ 68,4–76,2. Степень амидирования при этом составляет около 90%.

Исследование возможности восстановления амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы. Метод восстановления амидов кислот в амины при действии комплексных гидридолов металлов получил в последнее время широкое распространение (см., например, [9, 10]). Принципиально этот метод может быть использован и для препаратов модифицированных полисахаридов, содержащих амидные группы.

Нами была исследована возможность восстановления амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы в амины при действии алюмогидрида лития. Обработку проводили свежеприготовленным раствором LiAlH_4 в эфире или смеси эфира и тетрагидрофурана при 35–55° в течение 15–30 час. В продуктах восстановления определяли общее содержание азота (по методу Кильдаля) и аминного азота (по методу Ван-Слайка). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, максимальная степень замещения аминопроизводного альгиновой кислоты соответствует значению $\gamma = 12$; для аминопроизводного КМЦ $\gamma = 8,8$. Такую низкую степень восстановления (11–17% от общего количества амидных групп) можно, по-видимому, объяснить тем, что полимер, содержащий большое количество полярных групп, не набухал в неполярном растворителе, вследствие чего затруднялась диффузия алюмогидрида лития в препарат амида. Осуществить восстановление амида в водной среде при действии боргидрида натрия не представлялось возможным, так как, согласно литературным данным [11], NaBH_4 не восстанавливает амиды кислот.

Синтез гидразидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы. В литературе имеется мало данных о гидразидах полимерных кислот. Керном с сотрудниками [11] были синтезированы гидразиды полиакриловой кислоты, использованные затем для синтеза полимерных красителей. Низкозамещенные гидразиды карбоксиметилцеллюлозы были получены Михелем и Эверсом [12].

Синтез гидразидов альгиновой кислоты был осуществлен нами при нагревании метилового эфира альгиновой кислоты с гидразингидратом при 20–100° в течение 0,5–24 час. Модуль обработки 1 : 10. В процессе обработки происходило растворение

Таблица 2
Характеристика амида
карбоксиметилцеллюлозы

Содержание COOH-групп в КМЦ, %	γ КМЦ	Время обработки хлорангидрида КМЦ, часы	Содержание азота в амиде КМЦ, %	γ амида
18,10	85	1,5	2,61	39,2
18,10	85	3,0	4,54	68,4
18,10	85	6,0	5,07	76,2

Таблица 3
Характеристика продуктов частичного восстановления амидов альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы

Препарат	Содержание азота в амиде, %	γ амида	Условия обработки		Содержание азота		γ аминопроизводного
			температура, °C	время, часы	N^1 общ., %	N амин., %	
Амид альгиновой кислоты	5,61	70,1	55	15	5,12	0,97	12,0
То же	5,61	70,1	35	1	5,26	0,30	3,8
» »	5,24	65,5	35	15	5,01	0,52	6,5
» »	5,24	65,5	35	30	4,83	0,90	11,2
Амид КМЦ	4,54	68,4	35	15	4,43	0,36	5,4
То же	5,07	76,2	35	30	4,88	0,59	8,8

¹ Снижение общего содержания азота происходит в результате частичного разложения амида при обработке 2 н. раствором HCl , применяемым для растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ после восстановления и разложения алюмогидрида лития.

полимера. По окончании реакции полученный гидразид высаживали внесением в метанол, подкисленный HCl, промывали метанолом до отсутствия реакции на Cl⁻ и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. В высушенному препарате определяли содержание азота (по методу Дюма). Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4
Характеристика гидразидов альгиновой кислоты

Содержание CH ₂ O-групп в метиловом эфире альгиновой кислоты	γ метилового эфира	Температура обработки, °C	Время обработки, часы	Содержание азота, %	γ гидразида
20,40	128,1	100	0,5	4,78	31,9
20,40	128,1	100	3,0	4,81	32,2
13,28	80,2	20	0,5	1,86	12,3
13,28	80,2	20	6,0	7,20	47,3
13,28	80,2	20	24,0	6,81	44,7

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, при проведении обработки гидразинометилом при 20° удается достигнуть степени замещения гидразида альгиновой кислоты, соответствующей значению γ около 50. При повышении температуры до 100° степень замещения гидразида уменьшается, хотя одновременно увеличивается скорость реакции.

В аналогичных условиях были получены гидразиды карбоксиметилцеллюлозы. Метилирование КМЦ осуществляли в приборе Сокслета абсолютным метанолом 50—55° в течение 40 час. Максимальная степень замещения гидразида КМЦ соответствовала значению γ 46,5 (содержание азота 6,39%).

Гидразиды альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы обладают слабыми основными свойствами и, по-видимому, могут найти применение в ионообменной хроматографии.

Выводы

1. Впервые синтезированы амиды альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы. Максимальная степень замещения амида альгиновой кислоты соответствует значению $\gamma=87,7$, амида КМЦ — $\gamma=76,2$.

2. Исследована возможность восстановления аминов альгиновой кислоты и КМЦ действием алюмогидрида лития. Установлено, что максимальная степень замещения полученных аминопроизводных соответствует значению $\gamma=12$.

3. Впервые синтезированы гидразиды альгиновой кислоты, максимальная степень замещения которых соответствует значению $\gamma=46,5$. Синтезированы также высокозамещенные гидразиды КМЦ (значение γ 47,3).

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
6 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- P. C. Scherger, J. M. Field, Rayon Text. Monthly, 22, 607, 1941.
- P. Kagger, W. Wehrli, Helv. chim. acta, 9, 951, 1926; 11, 525, 1928; Ztschr. angew. Chem., 1926, 1509.
- J. D. Guthrie, Text. Res. J., 17, 625, 1947.
- G. Montéguet, C. r., 242, 1993, 1956; Peintures, pigments, vernis, 34, 204, 271, 1958.
- J. W. Frick, W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Text. Res. J., 27, 294, 1957.
- J. Solms, H. Deuel, J. Polymer Sci., 12, 559, 1954.
- M. J. Lucas, W. F. Stewart, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1070, 1940.
- R. Köhler, W. Dierichs, пат. США, 2881161, 1959; Chem. Abstr., 53, 14387, 1959.
- В. Мичович, М. Михайлович, Алюмогидрид лития и его применение в органической химии, Изд. ин. лит., 1957.
- Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, Изд. ин. лит., 1959.
- W. Kegn, Th. Huckle, R. Holländer, R. Schneider, Makromolek. Chem., 22, 31, 39, 1957.
- F. Michheel, J. Ewers, Makromolek. Chem., 3, 200, 1949.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. XVI. SYNTHESIS OF SOME NITROGEN-CONTAINING DERIVATIVES OF CELLULOSE AND OF OTHER POLYSACCHARIDES

L. S. Galbraikh, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

Amides of alginic acid and of carboxymethylcellulose have been synthesized by treatment of methyl alginate and the chloride of carboxymethylcellulose with liquid ammonia at various temperatures and for periods of time from 1 to 24 hours. Maximum degree of substitution is $\gamma = 87.7$ (for alginamide) and 76.2 (for the amide of CMC). The possibility has been explored of reducing the amines with the aid of lithium alumohydride. The low degree of substitution of the resultant amino derivatives ($\gamma = 12$) is apparently explained by the absence of swelling of the amides in non-polar solvents. The hydrazides of alginic acid and CMC have been synthesized by treating the methyl ethers of these acids with hydrazine hydrate. The maximum degree of substitution of the hydrazides is 41—48.5