

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

**ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ
ГРУПП АМИЛОЗЫ В РЕАКЦИЯХ МЕТИЛИРОВАНИЯ***

Г. С. Смирнова, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин

В ряде работ по исследованию сравнительной реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы в реакциях с основаниями показано, что вторичные гидроксильные группы более реакционноспособны, чем первичная гидроксильная группа [1—8].

Для выяснения вопроса, насколько эти закономерности являются общими для всех полисахаридов, было интересно исследовать в аналогичных условиях сравнительную реакционную способность гидроксильных групп амилозы, которая имеет другой тип связи между элементарными звеньями макромолекулы (α -связь 1—4) и соответственно другую структуру и значительно отличается от целлюлозы по физико-химическим свойствам (растворимость, сорбция паров и др.).

Настоящая работа посвящена исследованию сравнительной реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп амилозы в реакциях образования метиловых эфиров амилозы в щелочной среде и метилирования алкоголятов амилозы. Аналогичные исследования по по-

Таблица 1

Распределение метоксильных групп в метиламилозе, полученной в щелочной среде

Исходный препарат	Концентрация NaOH, %	γ метилпр- изводного	γ тритио- вого метилпр- изводного	Число OCH_3 - групп у С ₁	Число OCH_3 - групп у С ₂ и С ₃	z
Амилоза	10	87,5	68	31	50,5	0,91
То же	10	145,0	50,2	48,8	96,2	0,98
» »	10	98,6	67,2	31,8	66,8	1,05
Гидратцеллюлоза (вискоз- ный шелк)	10	80,0	84,0	16,0	64,0	2,0
То же	10	74,0	81,0	19,0	55,0	1,5
Амилоза	18	67,0	74,3	24,7	42,3	0,85
Природная целлюлоза (хлопковый пух)	18	92,5	78,7	21,3	71,2	1,6
Природная целлюлоза (хло- пок)	18	86,0	77,8	22,2	63,8	1,5
Амилоза	40	43,2	77,5	21,5	21,7	0,5
То же	40	57,5	75	24	33,5	0,7
Природная целлюлоза (хло- пок)	40	88,7	86,6	13,4	75,3	2,7
То же	40	90,0	83,2	16,8	73,2	2,1

* По распределению метоксильных групп в препаратах целлюлозы приведены данные, полученные ранее в нашей лаборатории [1,6].

* 102-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы».

лучению метиловых эфиров и других простых эфиров амилозы были проведены в последнее время другими исследователями [9, 10].

Получение метиловых эфиров амилозы проводили в тех же условиях, в которых ранее были получены метиловые эфиры целлюлозы при исследовании сравнительной реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы в этих реакциях [1, 2, 6, 8].

Исследование распределения метоксильных групп в метиламилозе, полученной в щелочной среде. Щелочную амилозу метилировали йодистым метилом в гомогенной и гетерогенной среде. Метилирование амилозы в гомогенной среде проводили в 10%-ном растворе NaOH. Для метилирования в гетерогенной среде щелочную амилозу получали обработкой амилозы 18- и 40%-ными растворами NaOH, отмывали от адсорбированной щелочи абсолютным *n*-бутиловым спиртом и затем метилировали.

Для исследования распределения метоксильных групп между первичными и вторичными атомами углерода в метиламилозе определяли количество свободных первичных гидроксильных групп методом тритилирования. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в метиламилозе с $\gamma \approx 100$, полученной в щелочной среде, отношение (Z) числа метоксильных групп, приходящихся в среднем на один вторичный атом углерода, к числу метоксильных групп, расположенных у первичного атома углерода, близко к единице, тогда как для метиламилоз с $\gamma \approx 50$ оно равно 0,5. Это указывает на равнотенность гидроксильных групп амилозы в этой реакции с несколько более высокой реакционной способностью первичных гидроксильных групп в начальный период реакции.

При расчете значения Z сделано допущение о равной реакционной способности вторичных гидроксильных групп углеродных атомов C_2 и C_3 . Однако, как известно из литературных данных об исследовании реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы [2, 7, 8] и амилозы [9, 10], гидроксильная группа у углеродного атома C_3 является наименее реакционноспособной в элементарном звене полисахаридов и практически вступает во взаимодействие лишь после того, как другие гидроксильные группы уже прореагировали. Следовательно, на начальных стадиях реакции гидроксильная группа у углеродного атома C_3 остается свободной, а все метоксильные группы, которые приходятся на вторичные атомы углерода, расположены у атома углерода C_2 . Если учесть этот факт, то из данных табл. 1 следует сделать вывод о большей реакционной способности вторичной гидроксильной группы у C_2 по сравнению с первичной гидроксильной группой у C_3 . Однако это различие выражено в препаратах амилозы значительно менее резко, чем это имеет место для целлюлозы.

Получение алкоголята амилозы путем обменной реакции с изоамилатом натрия, метилирование и исследование распределения метоксильных групп в этом препарате. Алкоголят амилозы получали по методике, разработанной для синтеза алкоголята целлюлозы [8]. Амилозу обрабатывали раствором изоамилата натрия в ксиоле. Количество изоамилата натрия вводили из расчета получения алкоголята амилозы с $\gamma = 100$. Продукт отмывали абсолютным ксиолом и сушили над парафином. Содержание связанного натрия определяли титрованием. Алкоголят амилозы метилировали йодистым метилом.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, распределение метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием алкоголята амилозы, аналогично распределению метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием в щелочи.

Интересно отметить, что после обработки алкоголята амилозы, полученного обменной реакцией с изоамилатом натрия, абсолютным бутиловым спиртом γ алкоголята амилозы снижалась до 18, тогда как γ алко-

лята целлюлозы после аналогичной обработки равнялась 100, что указывает на наличие в целлюлозе по сравнению с амилозой более кислой гидроксильной группы.

Таблица 2

Распределение метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием алкоголята амилозы

Исходный препарат	γ метилового эфира	γ тритиевого эфира метил-производного	Число OSiH_3 -групп у C_6	Число OSiH_3 -групп у C_2 и C_3	Z
Амилоза	61	80,2	18,8	42,2	~1,0
То же	31,4	84,0	15,0	16,4	0,55
Целлюлоза ¹	55,0	90	10	45	2,5
То же ¹	34,0	97,0	3,0	31,0	5,0
То же ¹	89,0	85,0	15,0	74,0	2,4

¹ По распределению метоксильных групп в метилцеллюлозе приведены данные, полученные ранее в нашей лаборатории [8].

Исследование распределения метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием меднощелочной амилозы. Меднощелочную амилозу получали путем обработки амилозы раствором хлорной меди и 35%-ным раствором NaOH в среде толуола и подвергали метилированию йодистым метилом. Характер распределения метоксильных групп в полученной метиламилозе отличался от характера распределения метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием щелочной амилозы. Реакция образования меднощелочного соединения амилозы и последующее метилирование протекают главным образом за счет вторичных гидроксильных групп (табл. 3). Однако разница в реакционной способности вторичных и первичных гидроксильных групп в этой реакции для препаратов амилозы выражена менее резко, чем для препаратов целлюлозы.

Таблица 3

Распределение метоксильных групп в метиламилозе, полученной метилированием меднощелочной амилозы

Исходный препарат	γ метилового эфира	γ тритиевого эфира метил-производного	Число OSiH_3 -групп у C_6	Число OSiH_3 -групп у C_2 и C_3	Z
Амилоза	56	88,6	10,4	45,6	2,19
То же	59	86,5	12,5	46,5	1,85
Целлюлоза	86	103	0	86	∞
То же	124	86,0	14,0	110	3,43

Большую избирательность вторичных гидроксильных групп амилозы в реакции образования медных комплексов и последующего метилирования следует объяснить тем, что в образовании медного комплекса амилозы, так же как и целлюлозы, участвует в основном гликоловая группировка, т. е. гидроксильные группы у углеродных атомов C_2 и C_3 элементарного звена макромолекулы.

Экспериментальная часть

Амилозу выделяли из кукурузного крахмала по методу Шоха [11, 12] обработкой крахмала водой при 70° и последующим высаживанием из водного раствора *H*-бутиловым спиртом. После многократной перекристаллизации из бутанола получали препарат амилозы, не содержащий примеси амилопектина, в виде кристаллического по-

рошко. Для удаления бутилового спирта, который с амилозой образует комплекс, ее промывали метиловым спиртом и затем высушивали до постоянного веса над фосфорным ангидридом. Свежеполученная амилоза растворима в холодной воде. Амилоза после длительного стояния над фосфорным ангидридом почти нерастворима ни в холодной, ни в горячей воде. Амилоза хорошо растворима в формамиде, этилендиамине и нерастворима в медноаммиачном растворе, диоксане, диметилформамиде. Содержание золы в амилозе составляло не более 0,5%.

При полном гидролизе амилозы сверхконцентрированной соляной кислотой получена глюкоза с выходом 97,3%, которую определяли йодометрически. Растворы амилозы имели характерное синее окрашивание с йодом в отличие от раствора амилопектина, который давал с йодом красно-буровое окрашивание.

Для получения частично метилированных препаратов амилозы последнюю обрабатывали щелочью 10-, 18- и 40%-ной концентрации. При обработке амилозы 10%-ной щелочью реакцию метилирования проводили в гомогенной среде. Готовили раствор амилозы в 10%-ной щелочи, и в раствор вводили йодистый метил при перемешивании; реакция метилирования продолжалась в течение 4 час. при 45—50°.

Метиламилозу очищали от солей дialisом и после отгонки воды в вакууме сушили до постоянного веса при 80—90°. В метиламилозе определяли содержание золы, которое не превышало 1,5%, и содержание метоксильных групп (по методу Фибека [13]).

При обработке амилозы 18- и 40%-ной NaOH реакцию метилирования проводили в гетерогенной среде. Обработку проводили при 20° в течение 1 часа при непрерывном перемешивании. По окончании реакции щелочную амилозу отмывали от адсорбированной щелочи абсолютным *Н*-бутиловым спиртом и высушивали над концентрированной серной кислотой. Щелочную амилозу анализировали на содержание связанной щелочи и метилировали йодистым метилом при 50—100° в запаянных ампулах в течение 4—12 час. Метиламилозу отмывали от солей и избытка йодистого метила теплым и холодным метиловым спиртом и высушивали при 80—90°.

Для исследования реакционной способности гидроксильных групп амилозы в обменной реакции с алкоголятом алифатического спирта применяли изоамилат натрия, полученный по методу Брюля [14].

К металлическому натрию в виде суспензии в ксиоле добавляли рассчитанное количество изоамилового спирта. Реакцию вели при непрерывном перемешивании при 70° в течение 1 часа. Образовавшийся изоамилат натрия давал раствор желтого цвета. В раствор изоамилата натрия вводили навеску амилозы и реакцию вели в течение 1 часа при 70° и непрерывном перемешивании и в течение 20—22 час. при 20° при периодическом перемешивании. Полученный алкоголят амилозы отфильтровывали от раствора, осадок промывали декантацией абсолютным ксиолом до нейтральной реакции промывного ксиола по фенолфталеину, алкоголят амилозы сушили над парфином и анализировали на содержание связанного натрия.

Алкоголят амилозы метилировали йодистым метилом в запаянных ампулах при 50° в течение 10—12 час. и при комнатной температуре 16—18 час. Метиламилозу промывали холодным и теплым метиловым спиртом и высушивали при 80—90°. В метиламилозе определяли содержание метоксильных групп.

Для получения меднощелочного соединения амилозу последовательно обрабатывали водным раствором хлорной меди в течение 4 час. при 0° и 35%-ной щелочью в среде толуола. Меднощелочную амилозу метилировали йодистым метилом при 50° в течение 5—26 час. В метиламилозе определяли содержание метоксильных групп.

Во всех случаях для метилирования применяли йодистый метил в количестве 22—30 молей на 1 моль амилозы. Положение метоксильных групп в препаратах метиламилозы определяли методом тритиирования [15]. Реакцию тритиирования проводили в среде абсолютного пиридина при 110—115° в течение 20 час. Тритиоловый эфир высаживали в метанол и промывали теплым метанолом, затем отфильтровывали и высушивали до постоянного веса при 80—90°. γ тритиолового эфира определяли по количеству трифенилкарбинола, выделяющегося при кислотном омылении [16].

Выводы

1. Исследовалась сравнительная реакционная способность гидроксильных групп амилозы в реакции взаимодействия со щелочами, изоамилатом натрия, меднощелочным основанием и в реакции последующего метилирования.

2. Показано, что разница в реакционной способности вторичных и первичных гидроксильных групп для препаратов амилозы выражена значительно менее резко, чем для препаратов целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Деревицкая, Ю. Козлова, З. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 1466, 1956.
2. В. Деревицкая, Ю. Козлова, З. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 3369, 1956.
3. В. Деревицкая, Ю. Козлова, З. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 3374, 1956.
4. Т. Timell, Studies an Cellulose Reaktions, Stockholm, 1958.
5. R. Piwonka, Ber., 69, 1965, 1936.
6. В. Деревицкая, М. Прокофьева, З. Роговин, Ж. общ. химии, 28, 714, 1958.
7. В. Деревицкая, М. Прокофьева, З. Роговин, Ж. общ. химии, 28, 718, 1958.
8. М. В. Прокофьева. Диссертация, Московский текстильный институт, 1958.
9. J. Croom, Acta Chem. Scand., 13, 1235, 1959.
10. E. Husemann, M. Kafka, M. Reinhard, Bull. Soc. indust. Mulhouse, 1959, N 3, 123.
11. T. Schoch, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1386, 1943.
12. E. Husemann, H. Bartl, Makromolek. Chem., 25, 146, 1957.
13. Прагль, Количественный органический микроанализ, 1934, стр. 154.
14. Н. И. Цветаева, Н. И. Никитин, Труды Ленинградского технол. ин-та, вып. 1, 1945, стр. 5.
15. П. П. Шоргин, Н. Н. Макарова-Землянская, А. Вейцман, Ж. общ. химии, 7, 430, 1937.
16. W. M. Neagon, G. D. Hiatt, C. K. Forduce, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2450, 1943.

**INVESTIGATION OF THE RELATIVE REACTIVITIES OF THE PRIMARY
AND SECONDARY HYDROXYL GROUPS OF AMYLOSE IN METHYLATION
REACTIONS**

G. S. Smirnova, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogorin

Summary

A comparative study has been made of the reactivities of primary and secondary hydroxyl groups of amylose on reaction with alkalis, sodium isoamylate, cupralkali and subsequent methylation. It has been shown that the difference in reactivities of the secondary and primary hydroxyls is considerably less manifested in amylose specimens than in specimens of cellulose.