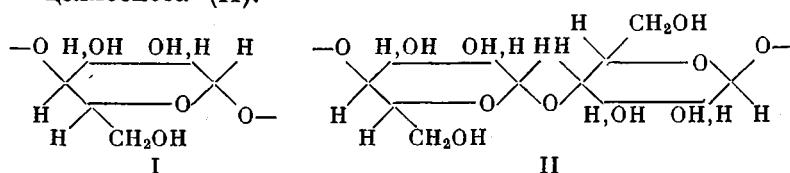


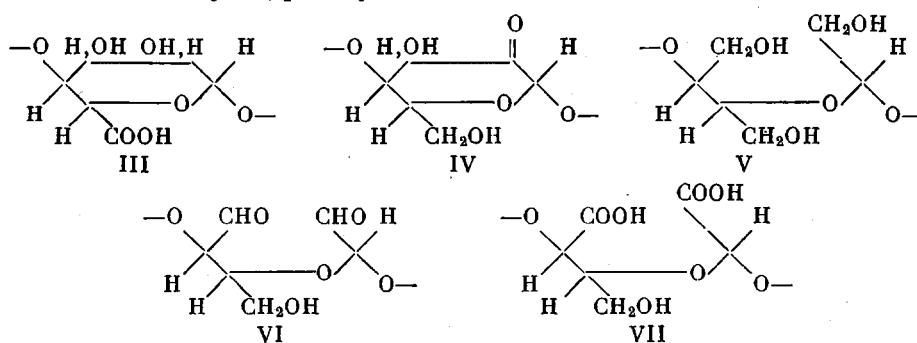
**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИАЦЕТАЛЕЙ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ**

Н. Я. Ленишина, В. И. Иванов

Представителем одного из наиболее распространенных в природе полиацеталей является целлюлоза. Элементарным звеном молекулы целлюлозы является ангидро- β -d-глюкопираноза (I), а структурной единицей — целлобиоза (II).



В данной работе будут рассмотрены некоторые особенности химического поведения целлюлозы как циклического полиацетала. Известную устойчивость ацетальных связей в глюкозидах и целлюлозе к кислому гидролизу различные авторы объясняют по-разному. Ричардс [1] считает, что одной из причин такой устойчивости в кислой среде является присутствие оксониевых производных спиртовых групп, которые препятствуют приближению иона H₃O⁺ к ацетальному кислороду. Фостер и Оверенд [2] рассматривают такие факторы как влияние аглюкона и его I-эффект, наличие α - и β -связей, а также конформационные изменения пиранозидного кольца. Однако авторы отмечают, что изменение аглюкона оказывает незначительное влияние на скорость гидролиза. Полагают также, что стабильность глюкозидов к кислому гидролизу может быть обусловлена электроотрицательностью OH-групп в положении 2. Однако эффект замены OH-групп водородом в различных положениях (2-дезокси- и 3-дезоксиглюкозиды) в одинаковой степени изменяет скорость гидролиза [3]. Рядом авторов изучалось влияние функциональных групп в элементарном звене молекулы целлюлозы на изменение устойчивости ацетальной связи 1—4 к кислому гидролизу. В результате проведенных исследований было установлено, что карбоксильные группы в положении 6 [4, 5] (III), а также кетонные группы в положении 2 [6] (IV) в пирановом цикле заметно не ослабляют устойчивости ацетальных связей к кислому гидролизу.



Имеются отдельные указания о возможном влиянии карбоксильных групп у C_2 — C_3 на понижение устойчивости ацетальных связей к кислому гидролизу [7]. Другие авторы высказывают ту точку зрения, что причиной трудной гидролизуемости целлюлозы в гетерогенной среде может быть влияние надмолекулярной структуры [8]. Из приведенных литературных данных видно, что по вопросу о сравнительной устойчивости ацетальных связей в глюкозидах и целлюлозе не имеется единой точки зрения и не вскрыты основные факторы этого явления. Нами, как это будет показано ниже, выдвигается и доказывается точка зрения о влиянии химического фактора как одного из главных факторов, изменяющих устойчивость ацетальных связей. С этой целью в сравнительных условиях (1 н. HCl , 2 часа) была изучена гидролитическая устойчивость целлюлозы и ряда полиацеталей, полученных на основе целлюлозы, содержащих фрагменты с разомкнутым глюкопиранозидным циклом — диспиртцеллюлозы (V), диальдегид- (VI) и дикарбоксциллюлозы (VII), в зависимости от температуры (табл. 1) и от числа разомкнутых циклов при 80° , 2 часа (табл. 2). Наши экспериментальные данные показали, что устойчивость ацетальных связей изменяется в ряду: V > VII > VI > I, что вполне согласуется с положениями вицинального эффекта. Кроме того, из данных табл. 2 вытекает, что степень распада увеличивается пропорционально увеличению числа разомкнутых звеньев. Следовательно, за распад в кислой среде ответственны разомкнутые фрагменты.

С точки зрения механизма распада ацетальной связи в кислой среде по Бунтону [9] введение в α -положение к ацетальной связи более отрицательных заместителей, чем гидроксильная группа, — альдегидных и карбоксильных групп — должно было бы препятствовать сдвигу пары электронов между O_4 и C_1 и, тем самым, затруднять распад этих связей (схема 1).

Таблица 1

Данные об устойчивости модифицированных целлюлоз в кислой среде

| Наименование образца | Потеря в весе, % | | | |
|----------------------|------------------|------|------|------|
| | 20° | 60° | 80° | 98° |
| Диальдегидцеллюлоза | — | 2,0 | 22,0 | 28,0 |
| Дикарбоксицеллюлоза | 0,5 | 6,9 | 25,0 | 30,0 |
| Диспиртцеллюлоза | 34,6 | 37,6 | 36,4 | 40,3 |
| Целлюлоза | — | — | 0,3 | 0,5 |

Таблица 2

Устойчивость модифицированных целлюлоз в зависимости от числа разомкнутых звеньев

| Число разомкнутых звеньев на 100 глюкозных остатков | Потеря в весе, % | | |
|---|----------------------|----------------------|------------------|
| | диальдегид-целлюлоза | дикарбокси-целлюлоза | диспиртцеллюлоза |
| 5,0 | 2,9 | 3,8 | 5,0 |
| 14,0 | 7,0 | 11,3 | 15,8 |
| 34,0 | 19,2 | 28,6 | 36,5 |
| 50,0 | 34,5 | 40,7 | 50,0 |
| 100,0 | Раствор | | — |

Однако из наших экспериментальных данных вытекает, что глюкопиранозидное кольцо в большей степени затрудняет распад ацетальных связей, чем введение в α -положение к ацетальной связи такого резко отрицательного заместителя, как карбоксильная группа (III). Ослабление устойчивости ацетальных связей в полиацеталах с разомкнутым кольцом (V, VI, VII) в кислой среде по сравнению с целлюлозой (I) мы отнесли за счет изменения распределения электронной плотности при замыкании и размыкании цикла и связали этот факт с I-эффектом кольца в целом [10]. Подтверждением высказанного нами предположения является большая скорость распада модельных соединений с разомкнутым циклом (VIII, IX, X) по сравнению с метилглюкозидом (XI), имеющим пирановый цикл [11, 12]. Рассмотрение литературных данных также показало, что соединения с разомкнутым кольцом, например 1,1-диметоксиглюкоза

(XII), неустойчивы уже в слабых теплых кислотах [13]. То, что кольцо имеет отрицательный характер, подтверждается следующими данными.

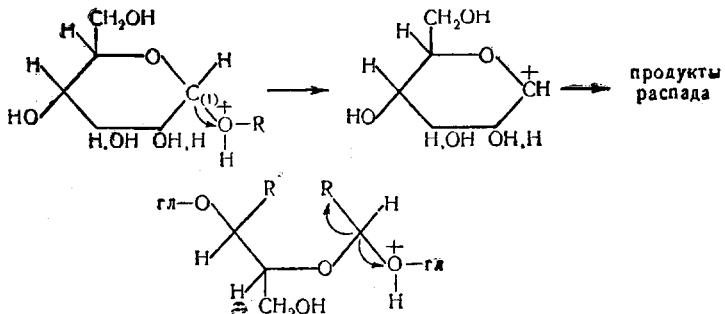
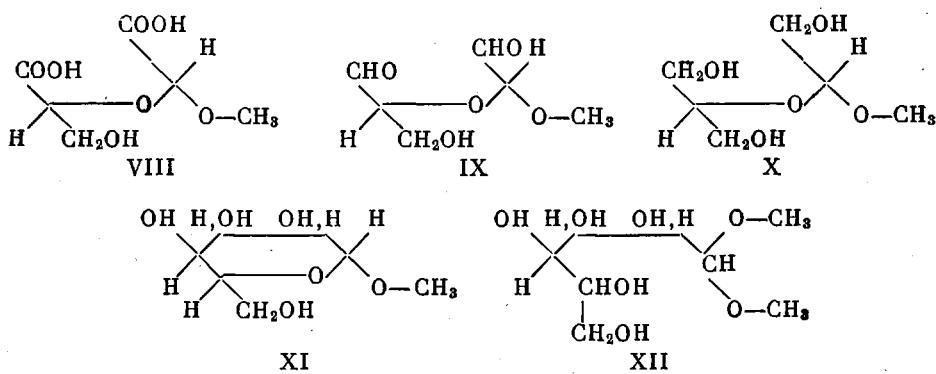


Схема I

Здесь гл — глюкозный остаток; R = COOH; CHO.

Так, введение групп, незначительно изменяющих I-эффект кольца (III, IV), существенно не влияет на устойчивость ацетальных связей, тогда как замена гидроксильных групп в кольце на водоород или галоид приводит, соответственно, к заметному ослаблению или повышению их устойчивости в кислой среде [3, 14]. Следовательно, влияние глюкопиранозидного цикла в реакциях гидролиза можно рассматривать как влияние отрицательного заместителя. Отсюда стабильность ацетальных связей в целлюлозе к кислому гидролизу обусловливается I-эффектом глюкопиранозидного цикла. Исходя из общепринятого механизма распада ацетальных связей в кислой среде, считают, что гидролиз целлюлозы протекает по связи 1—4 [5] вследствие способности глюкопиранозидного кольца существовать в циклической форме.



В случае же разомкнутых циклов распад может протекать как по связи 1—4, так и по связи 1—5 в зависимости от вицинального эффекта заместителя. Так как заместитель R в силу своей отрицательности будет препятствовать сдвигу пары электронов между C₁ и O₄, то гидролиз ацетальных связей будет идти предпочтительнее по связи 1—5. Исходя из этого, предположительный механизм гидролиза ацетальных связей в кислой среде в разомкнутых циклах, мы описываем схемой 2 (стр. 1650): где гл — глюкозный остаток; R = COOH; CHO; CH₂OH.

Аналогичную схему распада, но без обоснования, для препаратов V приводит Виркола [15]. Обнаруженное влияние разомкнутого по C—C-связям цикла на свойства ацетальных связей позволяет сделать вывод, что эти фрагменты могут быть слабыми местами в цепи молекулы целлюлозы в кислой среде. Этот вывод об ослаблении ацетальных связей

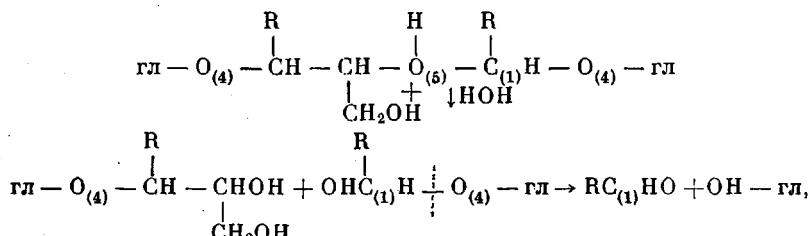
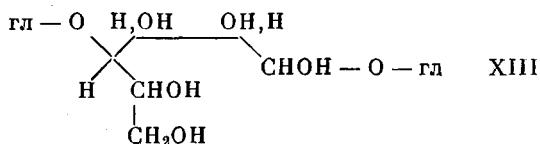


Схема 2

мы распространяем и на открытый пирановый цикл за счет размыкания связи 1—5 (XIII), если он в молекуле целлюлозы существует. Таким образом, вскрытое нами влияние глюкопиранозидного кольца как отрицательного заместителя, стабилизирующего ацетальные связи 1—4, окажет существенную помощь в поисках путей размыкания цикла 1—5 с целью легкого гидролиза целлюлозы.



Влияние пиранового цикла на реакционную способность гидроксильных групп нами было вскрыто и в окислительных превращениях целлюлозы. Многочисленными исследователями установлено, что главным направлением реакции при действии окислов азота на целлюлозу является окисление первичных гидроксильных групп до карбоксильных — I в III [16]. Нами были изучены окислительные превращения под влиянием окислов азота ряда полиацитатов (V, VI, VII), содержащих первичную спиртовую группу у C_6 в разомкнутом цикле. В результате воздействия окислов азота на препараты V, VI и VII происходит рост общих, уроновых и неуроновых карбоксильных групп. Аналитические данные показывают, что уроновые карбоксильные группы образуются за счет окисления первичных гидроксильных групп в неизмененных анидроглюкозных звеньях (I).

Таблица 3

Окисление препаратов диальдегидцеллюлозы окислами азота

| Содержание COOH -групп, моли/100 глюкозных остатков | Содержание COOH -групп после окисления окислами азота, моли/100 глюкозных остатков | | |
|--|---|----------|-------|
| | неуроновые | уроновые | общие |
| 71,5 | 71,5 | 52,7 | 64,3* |
| 132,0 | 140,2 | 43,0 | 34,0 |
| 162,3 | 167,5 | 21,5 | 19,0 |
| 183,7 | 198,9 | 12,5 | 9,2 |
| 203,0 | 206,4 | 3,4 | — |
| | | | 210,3 |

* Содержание COOH -групп, рассчитанное на число звеньев структуры I.

роксилльных групп в неизмененных

Таблица 5

Окисление препаратов диспиртцеллюлозы окислами азота

| Содержание COOH -групп, моли/100 глюкозных остатков | | | |
|--|------------|----------|-------|
| неуроновые до окисления | неуроновые | уроновые | общие |
| 42,5 | 45,0 | 56,8 | 101,8 |
| 93,5 | 96,5 | 31,6 | 128,0 |
| 206,4 | 200,0 | 2,0 | 202,1 |

Содержание COOH -групп после окисления NO_2 , моли/100 глюкозных остатков

| общие | уроновые | | неуроновые | |
|-------|-----------|---------|------------|---------|
| | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
| 96,0 | 75,2 | 70,5 | 26,8 | 25,5 |
| 105,3 | 61,1 | 60,7 | 45,0 | 44,6 |
| 114,0 | 48,2 | 58,8 | 59,5 | 55,2 |

Это подтверждается сравнением рассчитанных и найденных величин содержания уроновых карбоксильных групп, а также тем, что с возрастанием числа разомкнутых звеньев, а следовательно, с уменьшением числа звеньев I закономерно уменьшается содержание уроновых карбоксильных групп (табл. 3, 4, 5).

Неуроновые карбоксильные группы в случае диальдегидцеллюзы образуются в результате количественного окисления альдегидных групп у C₂—C₃ в звеньях структуры VI (табл. 3). В процессе окисления дикарбоксицеллюзы они практически не изменяются по сравнению с содержанием их в исходном образце (табл. 4).

Химизм окислительных превращений модифицированных целлюз под влиянием окислов азота можно представить схемой 3:

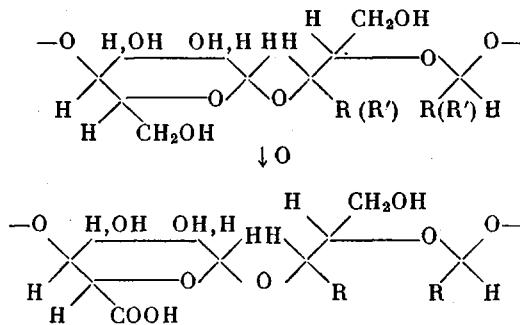
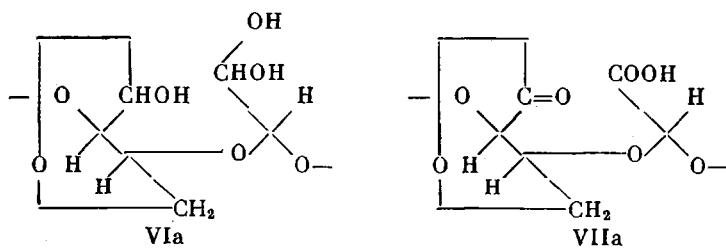


Схема 3

Здесь R' = CHO; R = COOH, CH₂OH. В случае, когда R = CH₂OH, происходит дополнительный распад ацетальных связей с последующим окислением продуктов до гликолевой кислоты. Таким образом, экспериментальные данные показали, что гидроксильные группы у C₆ окисляются преимущественно в неизмененных ангидроглюкозных звеньях, а в разомкнутых фрагментах типа V, VI и VII эта реакция практически не выражена [17—20].

На основании проведенных исследований нами сделано заключение, что отсутствие окисления первичных гидроксильных групп в разомкнутых звеньях может быть обусловлено как состоянием функциональных групп, так и размыканием глюкопиранозидного кольца. Гидроксильные группы, как показано нами спектроскопически, в диальдегидцеллюзах находятся не в свободном, а в связанном состоянии в виде циклических полуацеталей (VIa) [21], в препаратах дикарбоксицеллюзы — в виде лактонов (VII, a), которые устойчивы в условиях окисления окислами азота.



Однако окисление не протекает и в препаратах типа V, в которых OH-группы свободны. На основании экспериментальных данных мы пришли к выводу, что на направление главной реакции (I в III) влияет природа глюкопиранозидного кольца. Размыкание же цикла устраняет

его влияние и, тем самым, изменяет ход главной реакции. Поэтому, реакция окисления первичных гидроксильных групп под влиянием окислов азота наиболее ярко выражена в случае наличия пиранового цикла, что характерно для циклических углеводов и полисахаридов. Нами высказано предположение, что глюкопиранозидное кольцо в реакциях окисления окислами азота ведет себя подобно электрофильному заместителю, т. е. обладает определенным *I*-эффектом. Из наших данных [22] и литературных вытекает, что в соединениях, в которых отсутствует электротрицательная группа в α -положении к CH_2OH -группе, реакция окисления не протекает [23]. Глюкопиранозидное кольцо, как отрицательный заместитель, способно оттягивать электроны от шестого углеродного атома, ослабляя связь C_6-H , тем самым облегчая окисление. Предположительный механизм окисления окислами азота мы описываем схемой 4:

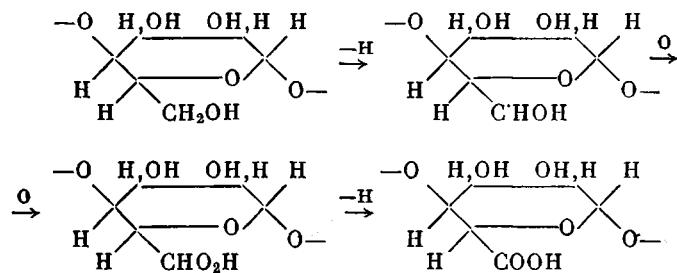


Схема 4

Таким образом, нами вскрыто влияние глюкопиранозидного кольца на свойства ацетальных связей в кислой среде и реакционную способность гидроксильных групп в этих ацеталах в реакциях окисления окислами азота. Рассмотрение других реакций также показывает, что имеет место влияние глюкопиранозидного кольца на реакционную способность. Так, в отличие от линейных оксикислот (глюконовая, слизевая, винная, глиоксиловая) глюкуроновая кислота и монокарбоксицеллюлоза (III) обладают способностью легко декарбоксилироваться [24]. Исследования влияния глюкопиранозидного кольца и его *I*-эффекта на реакционную способность целлюлозы продолжаются.

Выводы

- Изучены некоторые окислительные превращения полиацеталей с разомкнутым циклом под влиянием окислов азота и свойства ацетальных связей.
- Показано, что в препаратах с разомкнутым глюкопиранозидным циклом — диальдегид-, дикарбокси- и диспиртцеллюзах: а) специфичность окисления спиртовых групп у C_6 сохраняется только для неизмененных ангидроглюказных звеньев; б) устойчивость к кислому гидролизу ацетальных связей во фрагментах с разомкнутым циклом резко ослабляется по сравнению с целлюлозой.
- На основании экспериментальных данных сделано заключение, что преимущественное окисление окислами азота первичных спиртовых групп в циклических углеводах и полисахаридах и устойчивость ацетальных связей к кислому гидролизу в ацеталах типа целлюлозы обусловлены *I*-эффектом глюкопиранозидного кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Richards, Chem. Ind., 1955, 228.
2. A. B. Foster, W. G. Overend, Chem. Ind., 1955, 566.
3. H. S. Isbell, H. L. Frush, J. Res. Nat. Bur. Standards, 24, 125, 1940.
4. З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ю. А. Рымашевская, Доклады на 7-й конференции по химии и физике высокомолекулярных соединений, 1959, стр. 140; З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ж. прикл. химии, 32, 852, 1959.
5. R. H. Marchessault, B. J. Rånby, Svensk papperstidn., 62, 230, 1959.
6. O. Theander, Svensk kem. tidskr., 71, 1, 1959.
7. T. P. Nevell, G. F. Davidson, J. Text. Inst., 47, Т 439, 1956; В. И. Иванов, Бум. пром-сть, № 12, 5, 1954.
8. В. И. Шарков, Гидролизная пром-сть, № 4, 5, 1950.
9. C. A. Buntow, T. A. Lewis, D. R. Llewellyn, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1955, 4419.
10. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1136.
11. I. E. Cadotte, G. G. Dutton, G. I. Goldstein, B. A. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 79, 691, 1957.
12. В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 646; 1960, 2044.
13. E. Fischer, Ber., 28, 1145, 1895.
14. F. H. Newth, W. G. Overend, L. F. Wiggins, J. Chem. Soc., 1947, 10.
15. N. E. Virkola, Paperi ja puu, 41, 551, 1959.
16. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 358; Advances Carbohydr. Chem., 8, 239, 1953; A. Meller, Revs. Pure and Appl. Chem., 6, 40, 1956.
17. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 559.
18. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Докл. АН СССР, 129, 325, 1959.
19. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1894.
20. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 519.
21. В. И. Иванов, И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 2249.
22. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 482.
23. P. Gray, A. D. Yoffe, Chem. Revs., 55, 1104, 1955.
24. G. Huber, H. Deuel, Helv. chim. acta, 34, 853, 1951; S. Machida, Bull. Fac. Soc. Fibers, 1, 59, 1955.

REACTIVITY OF POLYACETALS IN RELATION TO THEIR STRUCTURE

N. Ya. Lenshina, V. I. Ivanov

Summary

Certain oxidative reactions of cellulose polyacetals and the properties of acetal bonds have been investigated. It has been shown that for compounds with opened glucopyranose ring (dialdehyde, dicarboxy and dialcohol celluloses) the resistance of the acetal bonds in the open ring fragment towards hydrolysis is considerably less than in the case of cellulose. The specificity of oxidation of the C₆ alcohol groups is retained only by the unchanged anhydroglucose units. It has been concluded that the reactions are due to the *I*-effect of the glucopyranose ring.