

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1962

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ
ПОЛИСАХАРИДОВ¹

XVIII. СИНТЕЗ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРЦЕЛЛЮЗЫ

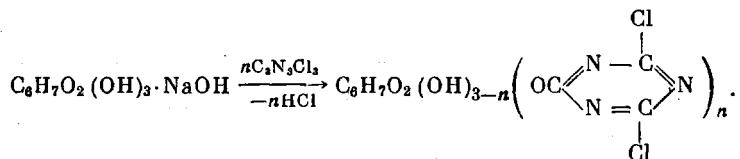
*Л. С. Гальбрайх, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин,
М. А. Чекалин*

Среди большого числа разнообразных производных целлюлозы значительный интерес представляют производные, содержащие функциональные группы кислотного и основного характера и обладающие ионообменными свойствами. Так, путем обработки хлопковой ткани щелочным раствором β -хлорэтилсульфоната натрия с последующим нагреванием при 100° была получена [1] сульфетоксицеллюлоза с емкостью около 0,35 мэкв/г. Для целей ионного обмена применяются также ткани из фосфорилированного хлопка [2] и др. В качестве материалов, обладающих анионообменными свойствами, предложены продукты обработки щелочной целлюлозы эпоксиаминами [3]. Целлюлозные ткани, обладающие ионообменными свойствами, используются для осаждения белка из растворов [4], для удаления солей из белка земляного ореха, для очистки растворов от следов электролитов [5] и др.

Особое значение приобрели препараты модифицированной целлюлозы, обладающие ионообменными свойствами, в связи с развитием химии биологически активных соединений. Эти иониты, благодаря особенностям своего химического строения и физической структуры (высокоразвитая поверхность, гидрофильность), нашли широкое применение для хроматографического разделения ферментов, нуклеиновых кислот и др. Наряду с упомянутыми выше соединениями для этой цели применяется, например, так называемая Ecteola — целлюлоза, получаемая взаимодействием целлюлозы с эпихлоргидрином и триэтаноламином [6].

Естественно, что синтез новых типов ионитов на основе целлюлозы представляет существенный интерес для ионообменной хроматографии протеинов и полисахаридов. Введение ионогенных групп в макромолекулу целлюлозы может быть осуществлено как путем синтеза привитых сополимеров целлюлозы (например, с метилвинилпиридином [7]), так и путем использования химических превращений целлюлозы и ее производных.

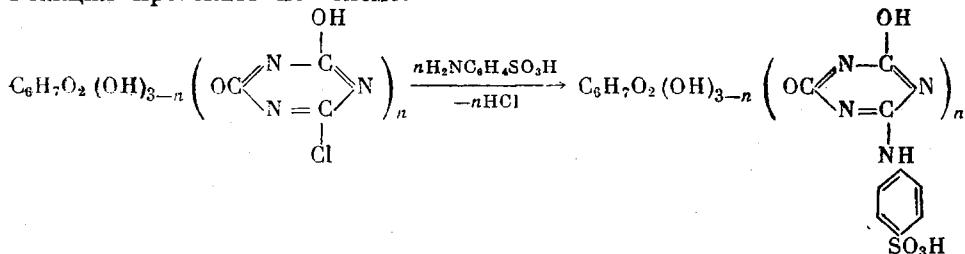
Нами была исследована возможность синтеза сульфокатионитов на основе цианурцеллюлозы. При обработке щелочной целлюлозы цианурхлоридом происходит образование цианурцеллюлозы, содержащей реакционноспособные атомы хлора. Реакция протекает по схеме:



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

Условия проведения этой реакции были подробно исследованы ранее [8]. Реакционноспособные атомы хлора в цианурцеллюзозе можно использовать для последующего синтеза ряда производных целлюлозы.

Сульфокатиониты на основе цианурцеллюзозы были синтезированы нами взаимодействием цианурцеллюзозы с аминобензолсульфокислотами. Реакция протекает по схеме:



Цианурцеллюзоза была получена по методике, описанной в литературе [8]: хлопковый пух, измельченную древесную сульфитную целлюлозу или хлопковую ткань обрабатывали 20%-ным раствором NaOH, отжимали до приблизительно трехкратного веса, хлопковый пух и сульфитную целлюлозу после этого подвергали измельчению и обрабатывали 5%-ным раствором цианурхлорида в бензоле (модуль 1 : 20) при 30—35° в течение 1 часа при непрерывном встряхивании. По окончании обработки полученную цианурцеллюзозу промывали бензолом и ацетоном, затем водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и ацетоном или спиртом в приборе Со克斯лета в течение 3—4 час., после чего сушили в вакууме при 50—60°. В высшенном продукте определяли содержание азота и хлора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, степень замещения цианурцеллюзозы, рассчитанная по содержанию азота, на 10—50% превышает степень замещения, рассчитанную по содержанию хлора. По-видимому, при обработке щелочной целлюлозы раствором цианурхлорида под действием щелочи происходит частичное омыление атомов хлора, не реагирующих с целлюлозой; в этих условиях возможно также образование химических связей между макромолекулами целлюлозы или между элементарными звенями одной макромолекулы. Попытка уменьшить возможность частичного гидролитического отщепления атомов хлора в цианурцеллюзозе повышением концентрации щелочи при мерсеризации или снижением температуры при обработке щелочной целлюлозы цианурхлоридом не привела к положительным результатам.

Таблица 1
Характеристика препаратов цианурцеллюзозы

Препарат №	Вид целлюлозного материала	Содержание азота, %	γ по азоту	Содержание хлора, %	γ по хлору
1	Хлопковая ткань	2,84	12,0	1,07	5,5
2	То же	3,93	17,3	2,05	10,1
3	Хлопковый пух	6,46	31,1	4,50	24,5
4	То же	6,30	30,2	3,88	20,6
5	То же	6,12	29,4	4,60	25,0
6	Сульфитн. целлюлоза	8,34	43,4	5,77	33,4
7	То же	8,56	44,6	6,57	39,5

Большое влияние на степень замещения цианурцеллюзозы оказывает физическая структура целлюлозного материала: при использовании в качестве исходного материала сульфитной целлюлозы вместо хлопковой ткани степень замещения препаратов цианурцеллюзозы увеличивается в 2,5—3,5 раза.

Для получения сульфокатионита цианурцеллюзозу обрабатывали при комнатной температуре в течение 60—72 час. водными растворами натрие-

вой соли сульфаниловой или метаниловой кислот, содержащими 3 моля кислоты на элементарное звено цианурцеллюзы; модуль 1:20; pH раствора доводили до 4,0—4,5 добавлением ацетата натрия. По окончании реакции препарат сульфопроизводного цианурцеллюзы тщательно промывали и сушили, после чего определяли содержание серы весовым методом [9], а также определяли обменную емкость препарата потенциометрическим титрованием в присутствии NaCl. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рисунке.

Таблица 2
Характеристика препаратов сульфопроизводных
цианурцеллюзы¹

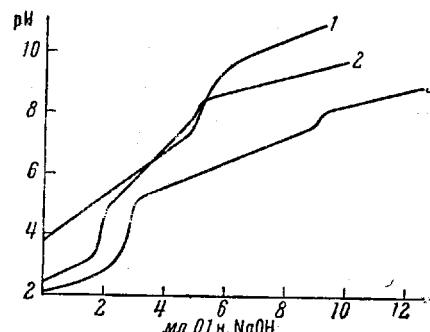
Препар- ат, №	Содер- жание азота, %	Содер- жание серы, %	γ по сере	Теоретиче- ская емкость, расчитанная по содержа- нию серы, мэж/г	Емкость по 0,1 н. NaOH, мэж/г
1	2,95	0,75	4,6	0,25	0,19
2	4,18	1,09	6,5	0,34	Не опр.
3	7,22	2,56	18,0	0,82	Не опр.
4	6,80	2,18	15,1	0,68	0,59
5	6,63	2,56	18,0	0,82	Не опр.
6	8,55	3,18	25,5	1,01	1,04
7	8,76	3,93	33,0	1,22	1,23

¹ Для синтеза были использованы препараты цианурцеллюзы, состав которых приведен в табл. 1. Нумерация препаратов сохранена.

Как видно из этих данных, максимальная степень замещения сульфопроизводного цианурцеллюзы соответствует значению $\gamma = 33$ (емкость 1,23 мэж/г). С аминосульфокислотой реагирует 65—80% атомов хлора, входящего в состав цианурцеллюзы. Содержание хлора в сульфопроизводных цианурцеллюзы во всех случаях не превышает 0,1—0,2%. Следовательно, наряду с замещением атомов хлора на остатки аминосульфокислоты происходит частичное их отщепление в результате гидролиза.

Кривые потенциометрического титрования катионитов на основе цианурцеллюзы:

1 — препарат цианурцеллюзы, в котором атомы хлора омылены в условиях обработки, аналогичных условиям синтеза сульфопроизводных цианурцеллюзы; 2 — сульфопроизводное цианурцеллюзы с сульфаниловой кислотой; 3 — же, с метаниловой кислотой

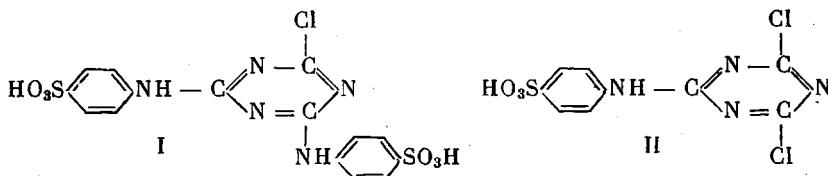


Попытка уменьшить время обработки цианурцеллюзы раствором натриевой соли аминосульфокислоты повышением температуры не дала положительных результатов: скорость отщепления атомов хлора с повышением температуры возрастает быстрее, чем скорость его взаимодействия с сульфаниловой кислотой, что приводит к получению препаратов, содержащих менее 0,5% серы (γ меньше 3).

Кривые потенциометрического титрования сульфокатионитов — производных цианурцеллюзы (см. рисунок) имеют две точки перегиба, соответственно двум типам кислых групп, имеющихся в макромолекуле: при pH 3,8—4,0 происходит полная нейтрализация SO₃H-групп; при

pH 7,8—8,1 происходит нейтрализация OH-групп циануровой кислоты, образовавшихся в результате омыления атомов хлора в цианурцеллюзах. Теоретическая емкость препаратов сульфопроизводных цианурцеллюз, рассчитанная по содержанию серы, хорошо совпадает с емкостью, найденной потенциометрическим титрованием сульфогрупп.

Производные цианурцеллюзы могут быть получены и другим, более простым путем — обработкой целлюлозы водными растворами производных цианурхлорида: 2-хлор-4,6-ди-(4'-сульфофениламино)-триазина-1,3,5 (I) и 2,4-дихлор-6-(4'-сульфофениламино)-триазина-1,3,5 (II).



Осуществление синтеза сульфокатионита на основе целлюлозы по этому методу позволило бы устраниć обработку щелочной целлюлозы раствором цианурхлорида в органическом растворителе (бензоле).

Взаимодействие целлюлозы с этими соединениями протекает аналогично процессу крашения целлюлозы проционовыми и Н-проционовыми красителями. Однако изменение в широком интервале условий проведения реакции (температуры, pH среды, времени обработки, соотношения реагирующих веществ и др.) не привело к получению производных целлюлозы сравнительно высокой степени замещения. Максимальная степень замещения, соответствующая значению γ около 2, была достигнута при обработке целлюлозы раствором соединения I в смеси воды и пиридина (pH 7,5—8,0) при 85° в течение 4—5 час.

Низкую степень замещения полученных производных, по-видимому, можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими при диффузии громоздких молекул соединений I и II внутрь целлюлозного волокна. Таким образом, осуществить синтез сульфокатионита на основе целлюлозы по этому методу проведением реакции в водной среде пока не представляется возможным.

Невысокая степень набухания полученных катионитов благодаря наличию химических связей между макромолекулами при достаточно большой емкости (более 1 мэкв/г) может представить интерес при использовании этих препаратов модифицированной целлюлозы для целей ионообменной хроматографии.

Выводы

- Синтезирован новый тип производных целлюлозы — сульфопроизводные цианурцеллюз, обладающие ионообменными свойствами. Эти производные получены взаимодействием цианурцеллюзы с сульфаниловой и метаниловой кислотами. Максимальная степень замещения соответствует значению $\gamma = 33$ (емкость 1,23 мэкв/г).

- Исследована возможность синтеза аналогичных производных целлюлозы взаимодействием целлюлозы с сульфофениламинопроизводными моно- и дихлортриазинов. Показано, что в этом случае получение производных целлюлозы достаточно высокой степени замещения не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Hoffpauir, J. D. Guthrie, Text. Res. J., 20, 617, 1950.
2. J. F. Jurgens, J. D. Guthrie, J. D. Reid, Text. Res. J., 18, 42, 1948.
3. G. Montégudet, Peintures, pigments, vernis, 34, 204, 271, 311, 1958.
4. C. L. Hoffpauir, J. D. Guthrie, J. Biol. Chem., 178, 207, 1949.
5. Canad. Text. J., 70, 75, 1953.
6. E. A. Peterson, H. A. Sober, J. Amer. Chem. Soc., 78, 751, 1956.
7. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1847, 1961.
8. J. Warren, J. D. Reid, C. Hamalainen, Text. Res. J., 22, 584, 1952.
9. R. Wafers, Industr. and Engng Chem., 47, 374, 1955.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES

XVIII. SYNTHESIS OF CELLULOSE CYANURATE SULFONATES

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

Summary

A new type of cellulose derivatives cellulose cyanurate sulfonates possessing cation exchanger properties and lowered swelling has been synthesized. The synthesis was carried out by reacting cellulose cyanurate with sulfanilic and metanilic acids. The maximum degree of substitution of these cellulose derivatives corresponded to $\gamma = 33$ (capacity 1.23 meq./g referred to NaOH).