

661.728.89

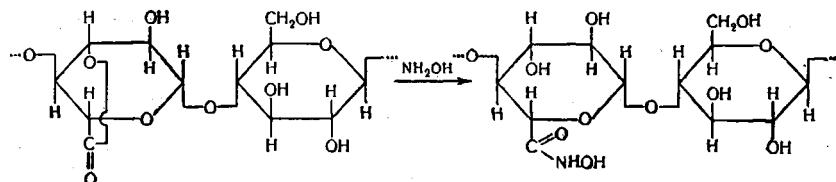
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

XXVI. СИНТЕЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОГИДРОКСАМОВОЙ И АЛЬГИНГИДРОКСАМОВОЙ  
КИСЛОТ\*

*Л. С. Гальбрах, З. А. Роговин*

Одним из направлений в области модификации свойств целлюлозы является синтез комплексообразующих производных. Эти производные целлюлозы представляют значительный интерес для разделения смесей ионов, позволяя применить для этой цели ткани из модифицированных целлюлозных волокон. В последнее время внимание исследователей привлекает синтез полимеров, содержащих в макромолекуле остатки гидроксамовой кислоты, поскольку низкомолекулярные гидроксамовые кислоты обладают селективностью по отношению к ряду ионов — меди, урана, трехвалентного железа [1].

Полимерные гидроксамовые кислоты были синтезированы путем обработки полиметилакрилата гидроксиламином [2], при взаимодействии со-полимера метакриловой кислоты и дивинилбензола с тионилхлоридом с последующей обработкой образующегося хлорангидрида раствором гидроксиламина [3]. Полиакрилгидроксамовая кислота была получена также путем окисления сополимера оксима полиакролеина и акрилонитрила перекисью водорода [4]. Каверзанева и Салова [5] указывают на возможность образования остатков гидроксамовой кислоты при взаимодействии оксицеллюлозы, содержащей лактонные группировки, с гидроксиламином, протекающем по схеме:

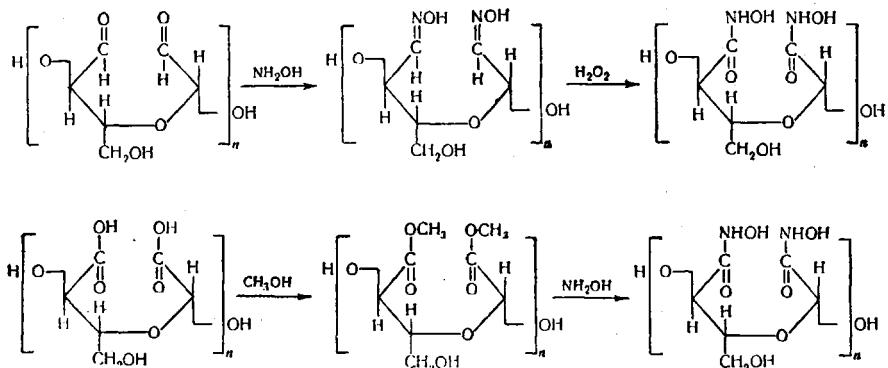


Однако до настоящего времени отсутствуют систематические исследования в области синтеза полимерных гидроксамовых кислот на основе окисленной целлюлозы и карбоксилсодержащих полисахаридов. Ниже излагаются результаты нашей работы по синтезу целлюлозогидроксамовой и альгингидроксамовой кислот.

Целлюлозогидроксамовая кислота может быть получена по различным схемам. Мы использовали в качестве исходных веществ для синтеза целлюлозогидроксамовой кислоты дикарбоксилцеллюлозу и диоксим диаль-

\* 116-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

дегидцеллюлозы. Образование полигидроксамовой кислоты происходило по следующим схемам:



Как видно из приведенной схемы, получение целлюлозогидроксамовой кислоты из дикарбоксилцеллюлозы осуществлялось взаимодействием диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы с гидроксиламином. Окисление целлюлозы до диальдегидцеллюлозы действием 0,05 M раствора перманганата натрия проводили по методике, описанной в литературе [6]. Для получения дикарбоксилцеллюлозы мы использовали диальдегидцеллюлозу с содержанием альдегидных групп 4,61% ( $\gamma = 25,7$ ). Дикарбоксилцеллюлоза была получена путем окисления диальдегидцеллюлозы хлоритом натрия [6]. Степень окисления альдегидных групп в карбоксильные составляла около 87% (содержание карбоксильных групп в дикарбоксилцеллюлозе 5,95%;  $\gamma = 22,3$ )\*.

Исчерпывающее метилирование дикарбоксилцеллюлозы (по карбоксильным группам) осуществлялось обработкой препарата дикарбоксилцеллюлозы абсолютным метанолом в приборе Сокслета в течение 140—160 час. (рис. 1). Нами был получен диметиловый эфир дикарбоксилцеллюлозы с содержанием метоксильных групп 3,96% ( $\gamma = 22,3$ ), использованный затем для синтеза целлюлозогидроксамовой кислоты.

Синтез альгинидроксамовой кислоты проводили обработкой метилового эфира альгиновой кислоты раствором гидроксиламина. Метилирование альгиновой кислоты осуществлялось действием эфирного раствора диазометана [7].

Согласно литературным данным [8] синтез гидроксамовых кислот из метиловых эфиров карбоновых кислот проводится в щелочной среде действием водных или спиртовых растворов гидроксиламина. Проведение реакции в спиртовой среде имеет целью уменьшить интенсивность процесса омыления эфирных групп.

Целлюлозогидроксамовая кислота была получена обработкой диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы раствором свободного гидроксиламина в абсолютном метаноле при комнатной температуре в течение различного времени и при разных значениях pH среды. Альгинидроксамовая кислота была получена в аналогичных условиях при времени обработки 72 часа. В продуктах обработки определяли содержание азота и метоксильных групп (рис. 2).

Полученные данные зависимости степени замещения альгинидроксамовой кислоты от pH среды приведены ниже.

\* Для синтеза целлюлозогидроксамовой кислоты была использована хлопчатобумажная ткань. Сравнительно низкая степень окисления объясняется стремлением уменьшить потерю прочности ткани в результате деструкции целлюлозы при многочленных повторных обработках.

Степень замещения метилового эфира альгиновой кислоты (значение $\gamma$ ) *	78,5	78,5	78,5
pH	8,0	9,0	10,1
Содержание азота в альгинидроксамовой кислоте, %	1,79	3,08	2,41
Значение $\gamma$ альгинидроксамовой кислоты, рассчитанное по содержанию азота	24,3	43,8	33,0
Содержание $\text{CH}_3\text{O}$ -групп в альгинидроксамовой кислоте, %	3,50	2,02	0,32
Значение $\gamma$ по $\text{CH}_3\text{O}$ -группам	21,7	13,0	2,0

\* Значение  $\gamma$  приведено для этиерифицированных карбоксильных групп; принято, что содержание  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп в метилированных гидроксильных группах составляет 20% общего содержания их в метиловом эфире альгиновой кислоты [9].

Как видно из приведенных данных, скорость образования целлюлозо- и альгинидроксамовой кислот и максимальная степень замещения полученных препаратов зависит от pH среды. При синтезе целлюлозогидроксамовой кислоты после достижения максимального значения  $\gamma$  происходит

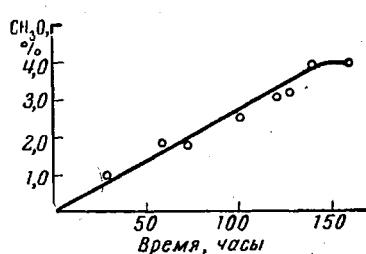


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени метилирования дикарбоксилцеллюлозы от времени обработки абсолютным метанолом

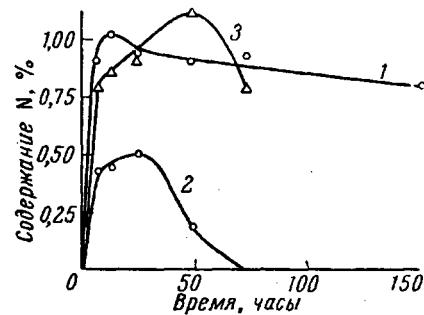


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени замещения целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы при различных значениях pH среды, от времени обработки:

1 — pH 8,1; 2 — pH 9,2; 3 — pH 10,1

уменьшение содержания азота; скорость этого уменьшения увеличивается с возрастанием pH. С наибольшей скоростью идет реакция при pH 8,1; в этом случае максимальное значение степени замещения ( $\gamma = 12,7$ ) достигается в течение 12 час. При pH 9,2 реакция идет несколько медленнее, но приводит к получению препарата с более высоким значением  $\gamma$  (13,8). Это особенно заметно в случае альгинидроксамовой кислоты, для которой содержание метилированных карбоксильных групп в исходном препарате значительно выше. Сопоставление данных, полученных в результате определения содержания азота и метоксильных групп, позволяет сделать вывод о том, что одновременно с образованием гидроксамовой кислоты имеет место процесс частичного омыления метоксильных групп, который становится особенно заметным при увеличении pH. Вследствие этого превращение диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы и метилового эфира альгиновой кислоты в соответствующие полигидроксамовые кислоты проходит не количественно. Максимальная степень превращения составляет 56—62%.

Наличие максимума на кривой зависимости степени замещения целлюлозогидроксамовой кислоты от продолжительности реакции свидетельствует об одновременном протекании обратного процесса — процесса отщепления остатков гидроксамовой кислоты в щелочной среде, скорость которого увеличивается при возрастании pH (при pH 10,1 после обработки

в течение 72 час. продукт не содержал азота). Этот предварительный вывод о возможности разрушения в щелочной среде целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы, был подтвержден при исследовании устойчивости целлюлозогидроксамовой кислоты в кислой и щелочной среде.

Полученные результаты устойчивости целлюлозогидроксамовой кислоты к обработке в кислой и щелочной среде таковы:

Содержание азота в препарате целлюлозогидроксамовой кислоты до обработки, %	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
pH раствора	1,0	4,0	7,0	8,0	11,0
Содержание азота (%) в препарате целлюлозогидроксамовой кислоты после обработки:					
при 20°	0,21	0,76	0,90	0,84	0,43
при 100°	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Как видно из приведенных данных, целлюлозогидроксамовая кислота, полученная в указанных условиях реакции, крайне неустойчива к обработкам в кислой и щелочной среде: уже при комнатной температуре происходит гидролитическое отщепление остатков гидроксамовой кислоты; при 100° после обработки даже в нейтральной среде продукт не содержал азота. Неустойчивость целлюлозогидроксамовой кислоты в кислой и щелочной среде связана, по-видимому, с наличием в элементарных звеньях, содержащих остатки гидроксамовой кислоты, разомкнутого пиранового цикла, что в ряде случаев приводит к понижению устойчивости производных целлюлозы к действию химических реагентов (ср., например, [10]). В то же время препарат альгиногидроксамовой кислоты, полученный при pH 10,4, обладает сравнительно высокой степенью замещения ( $\gamma = 33$ ), что подтверждает высказанное выше предположение.

Полученные препараты целлюлозогидроксамовой и альгиногидроксамовой кислот образовывали окрашенные комплексы с ионами трехвалентного железа (комплекс красного цвета) и двухвалентной меди (комплекс зеленовато-голубого цвета). Нами была исследована зависимость количества железа, комплексно связанного целлюлозогидроксамовой кислотой, от времени обработки препарата раствором соли железа, содержащим 1 г  $Fe^{+3}/l$ . Содержание железа в препарате определяли колориметрически [11]. Полученные результаты приведены на рис. 3 (кривая 1).

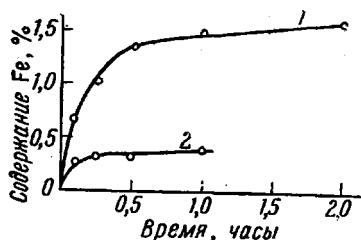


Рис. 3. Кинетика образования комплекса целлюлозогидроксамовой кислоты с ионом  $Fe^{+3}$ :

1 — целлюлозогидроксамовая кислота, полученная из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы (содержание азота 1,12%;  $\gamma = 13,8$ ); 2 — целлюлозогидроксамовая кислота, полученная окислением диоксима диальдегидцеллюлозы

Как видно из приведенных данных, количество железа, связанного целлюлозогидроксамовой кислотой, достигает предельного значения при обработке в течение 2 час. (содержание железа 1,61%). Препараты диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы, обработанные в аналогичных условиях, железа не содержали. Многочисленные опыты по исследованию зависимости между степенью замещения целлюлозогидроксамовой кислоты и количеством комплексно связанного железа показали, что между этими величинами отсутствуют стехиометрические соотношения.

Полученные нами данные свидетельствуют о возможности использования целлюлозогидроксамовой кислоты (в виде ткани) в качестве полимера.

мерного комплексообразователя для селективного связывания ионов тяжелых металлов. Поэтому значительный интерес представляло выяснение возможности синтеза целлюлозогидроксамовой кислоты окислением диоксимов диальдегидцеллюлозы. Осуществление синтеза этим методом позволило бы уменьшить количество промежуточных стадий реакции, а также повысить селективность получаемых препаратов, так как последние должны содержать меньше свободных карбоксильных групп.

Окисление диоксимов диальдегидцеллюлозы, полученных по методике, описанной в литературе [10], проводили 30%-ным раствором перекиси водорода в кислой и щелочной среде при различных значениях pH в течение разного времени. Продукты окисления диоксимов диальдегидцеллюлозы в кислой среде образуют окрашенные комплексы с ионами железа и меди, но количество связанного этими препаратами железа (0,10—0,38%) значительно ниже, чем в случае целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы (см. рис. 3, кривая 2). Этот факт, по-видимому, можно считать косвенным доказательством более низкой степени замещения целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной окислением диоксина диальдегидцеллюлозы. Продукты окисления при pH больше 8 после обработки раствором железоаммонийных квасцов не содержали железа.

Оценка степени окисления диоксина диальдегидцеллюлозы в целлюлозогидроксамовую кислоту представляет значительные трудности, так как характеризовать степень замещения целлюлозогидроксамовой кислоты по содержанию азота (как в случае получения ее из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы) не представляется возможным вследствие использования в качестве исходного продукта для синтеза азотсодержащего полимера.

Исследование полученных препаратов с помощью методов ИК-спектроскопии также не дало положительных результатов, так как спектры препаратов диоксимов диальдегидцеллюлозы до и после окисления являются практически идентичными. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Необходимо отметить, что метод синтеза целлюлозогидроксамовой кислоты, обладающей свойствами полимерного комплексообразователя, из диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы и диоксина диальдегидцеллюлозы является недостаточно рациональным, так как связан с необходимостью использования целого ряда промежуточных продуктов, в результате чего снижается механическая прочность материала и химическая устойчивость получаемых препаратов. Однако разработанный метод может быть с успехом применен в случае введения в макромолекулу целлюлозы альдегидных и метилированных карбоксильных групп более простыми методами, что позволит, по-видимому, получить препараты, обладающие более высокой степенью замещения и большей механической прочностью. Работы в этом направлении продолжаются.

### Методическая часть

Диметиловый эфир дикарбоксилцеллюлозы, 3,4 г ди-карбоксилцеллюлозы (содержание COOH-групп 5,95%) в виде нескольких кусочков ткани поместили в экстрактор прибора Сокслета и обрабатывали абсолютным метанолом в течение 140—160 час. при 55—60°. Для смещения равновесия в сторону образования эфира выделяющуюся воду связывали прокаленным MgSO<sub>4</sub>, помещенным в колбу прибора. В периодически отбираемых пробах определяли содержание метоксильных групп [12].

Целлюлозогидроксамовая и альгиногидроксамовая кислоты, 1,5 г диметилового эфира дикарбоксилцеллюлозы (содержание метоксильных групп 3,96%) или метилового эфира альгиновой кислоты (содержание метоксильных групп 16,03%) поместили в колбу с притертой пробкой и залили 100 мл раствора свободного гидроксиамина в абсолютном метаноле, приготовленного по

методике, описанной в литературе [13]. Величину рН раствора регулировали количеством металлического натрия, вводимого при получении свободного гидроксиламина. Обработку проводили при комнатной температуре, периодически отбирая пробы для анализа. Полученные препараты полигидроксамовой кислоты экстрагировали водным метанолом в приборе Сокслета в течение 2—3 час., после чего в них определяли содержание азота (по методу Кильдадля) и метоксильных групп.

Определение устойчивости целлюлозогидроксамовой кислоты к обработке в кислой и щелочной среде. 0,5 г целлюлозогидроксамовой кислоты (содержание азота 0,93%;  $\gamma = 11,6$ ), полученной из диметилового эфира дикарбоксилцеплюлозы, обрабатывали в течение 1 часа при комнатной температуре и при 100° водными растворами HCl и NaOH при определенном значении pH. В продуктах обработки после экстракции (как описано выше) определяли содержание азота.

Определение количества железа, связываемого целлюлозогидроксамовой кислотой. 0,02—0,05 г целлюлозогидроксамовой кислоты, высущенной в вакууме при 40° до постоянного веса, обрабатывали при комнатной температуре в течение различного времени 50 мл раствора железоаммонийных квасцов, содержащего 1 г  $\text{Fe}^{+3}/\text{l}$ . По окончании обработки тщательно промывали препарат дистиллированной водой (до отсутствия окрашивания промывной воды при добавлении сульфосалициловой кислоты) и определяли в нем содержание железа. Для разрушения комплекса железа с целлюлозогидроксамовой кислотой навеску кислоты после обработки раствором соли железа обрабатывали в течение 1,5—2 мин. 10 мл 3%-ного раствора HCl при температуре кипения охлаждали и промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы  $\text{Fe}^{+3}$ . Раствор HCl и промывные воды переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и определяли содержание железа колориметрическим методом [11].

## Выводы

1. Синтезированы новые производные целлюлозы и альгиновой кислоты — целлюлозогидроксамовая и альгиногидроксамовая кислоты. Максимальная степень замещения целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной из диметилового эфира дикарбоксилцеплюлозы с  $\gamma = 22,3$ , соответствует значению  $\gamma = 13,8$ , максимальная степень замещения альгиногидроксамовой кислоты —  $\gamma = 43,8$ .

2. Показана возможность получения целлюлозогидроксамовой кислоты окислением диоксимов диальдегидцеллюлозы перекисью водорода.

3. Показано, что синтезированные производные обладают свойствами полимерных комплексообразователей. Исследована кинетика связывания иона  $\text{Fe}^{+3}$  целлюлозогидроксамовой кислотой.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
18 X 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Байер, Сб. Химия и технология полимеров, № 1, 1960, 109.
2. W. Kegn, R. S. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957.
3. J. P. Cognaz, K. Hutschneker, H. Deuel, Helv. chim. acta, 40, 2015, 1957.
4. J. H. Ulrich, Dissertation, Stuttgart, 1959.
5. Е. Д. Каверанева, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 782.
6. З. А. Роговин, А. Г. Яшунская, Н. Н. Шорыгина, Ж. прикл. химии, 22, 865, 1949.
7. M. J. Lucas, W. T. Stewart, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1070, 1940.
8. H. L. Yale, Chem. Revs, 33, 209, 1943.

9. Л. С. Гальбрайх, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высоко-молек. соед., 3, 980, 1961.
10. Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 614, 1960.
11. Л. М. Голомб, В. В. Карпов, Химич. волокна, 1960, № 6, 55.
12. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, 1957, стр. 48.
13. G. Zemlein, Ber., 60, 165, 171, 1927.

---

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. XXVI. SYNTHESIS OF CELLULOSEHYDROXAMIC AND ALGINOHYDROXAMIC ACIDS

*L. S. Galbraikh, Z. A. Rogovin*

S u m m a r y

New derivatives of cellulose and of alginic acid, namely cellulosehydroxamic and alginohydroxamic acids have been synthesized by treatment of the methyl esters of dicarboxycellulose and of alginic acid with an absolute methanol solution of hydroxylamine at room temperature. The maximum degree of substitution of cellulosehydroxamic acid obtained from dimethylcellulosedicarboxylate with  $\gamma = 22.3$  corresponds to a  $\gamma$ -value of about 14 and of alginohydroxamic acid to a  $\gamma$ -value  $\gamma$  of about 44. The derivatives form complexes with  $Fe^{+3}$  and  $Cu^{+2}$  ions. The kinetics of binding of  $Fe^{+3}$  to cellulosehydroxamic acid have been investigated. It has been shown that cellulosehydroxamic acid can also be prepared by oxidation of cellulose dialdoximes at room temperature with 30% hydrogen peroxide in acid or neutral solution.