

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 2

УДК 961.728.8+678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ  
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭФИРОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СОЛЯМИ ГАЛОИДВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ \*

*Л. С. Следжина, А. И. Поляков, З. А. Роговин*

Широко распространенная в органической химии, в том числе в химии углеводов, реакция нуклеофильного замещения позволяет синтезировать большое число новых продуктов. По схеме нуклеофильного замещения получены многочисленные производные моносахаридов: дезоксисахара, ангидросахара, и их непредельные соединения. Число подобных работ на полисахариках значительно меньше. В литературе известны примеры использования эфиров целлюлозы и сульфокислот (метансульфокислоты и толуолсульфокислоты) в качестве алкилирующих реагентов при взаимодействии с фталimidом калия [1], пирролидином [2], фенолятом натрия [3], аминами [4] и другими соединениями, содержащими *подвижный* атом водорода.

Реакция нуклеофильного замещения широко используется в препаративной химии целлюлозы для количественного определения первичных OH-групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы [5]. Двумя из нас [6] синтезированы такие производные целлюлозы, как галоид-пиридин-, фенилгидразин-, анилин-, нитрил- и другие дезоксицеллюлозы.

В большинстве работ по синтезу новых производных целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения указывается на высокую реакционную способность остатков сульфокислот, обладающих значительным электроотрицательным эффектом. Однако малая доступность и токсичность этиерифицирующих реагентов и трудность получения мезилатов и тозилатов целлюлозы ограничивают возможность их применения. Большой интерес для использования в качестве исходного реагента для реакций нуклеофильного замещения может представить такой доступный и дешевый продукт, как нитрат целлюлозы, эфирная связь которого также сильно поляризована. Однако, как известно, способность кислотного остатка к нуклеофильному замещению определяется не только распределением электронных плотностей, зависящих от взаимного индукционного влияния атомов и атомных групп в молекулах, но и стерическими эффектами, связанными со строением исходных реагентов.

Придавая большое значение реакции нуклеофильного замещения, как методу синтеза новых производных целлюлозы, мы считали необходимым проведение систематических исследований влияния строения эфира целлюлозы, характера среды и нуклеофильного реагента на выход галоиддезоксицеллюлозы. Полученные результаты вкратце излагаются в данной статье.

\* 160-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Для исследований использовали азотнокислый эфир целлюлозы со степенью замещения (С.З.) 2,23 ( $N = 11,9\%$ ,  $\eta_{ud} = 0,5$ ), растворимый в кетонах, смесях спирта с эфиром, диметилформамиде. Тозилат целлюлозы получали по методике Гесса [7]. Для реакций применяли тозилат с С.З. = 0,83, нерастворимый ни в воде, ни в органических растворителях, а также более высокозамещенный продукт с С.З. = 1,63—2,01, растворимый в феноле, циклогексаноне, диметилформамиде. Водорастворимый сульфат целлюлозы с С.З. = 0,6 получали по методике [8].

С целью исследования влияния растворителя на скорость реакции нуклеофильного замещения с различными эфирами целлюлозы опыты проводили в водной среде и в среде органических растворителей. Осуществление этой реакции в водной среде значительно расширяет возможности ее практического использования.

Исследование возможности проведения нуклеофильного замещения в водной среде. Нами исследовалась возможность получения галоиддезоксицеллюлозы в различных условиях в зависимости от состава применяемых нуклеофильных реагентов при обработке тозилата целлюлозы (С.З. = 0,83, S = 8,6%), нитрата (С. З. = 2,23, N = 11,9%) и сульфата целлюлозы (С.З. = 0,6, S = 9,3%) 20%-ными водными растворами LiCl, KBr, NaJ при 108°. Применение в качестве нуклеофильного реагента NaF или KF исключалось виду щелочной реакции этих соединений, что приводит к разложению нитрата целлюлозы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующие выводы. При обработке указанных эфиров целлюлозы водным раствором LiCl в течение 1, 10 и 20 час. наибольшей реакционной способностью в реакции нуклеофильного замещения обладает тозилат целлюлозы. Сульфат целлюлозы в принятых нами условиях в реакцию практически не вступает. Причины этого явления требуют дополнительного исследования.

Аналогичная закономерность имеет место и при получении бромпроизводных целлюлозы. При получении йоддезоксицеллюлозы по указанной схеме различие в реакционной способности тозилата и нитрата целлюлозы меньше, однако приведенная выше закономерность сохраняется и в этом случае. Таким образом, полученные данные позволяют расположить нуклеофильные реагенты по увеличению реакционной способности в следующий ряд Cl < Br < J. Этот факт, по-видимому, объясняется уменьшением степени гидратации с увеличением радиуса аниона нуклеофильного агента.

Данные о влиянии температуры и концентрации нуклеофильного реагента на состав получаемой галоиддезоксицеллюлозы приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из этих данных, повышение температуры реакции и увеличение концентрации реагента вызывает закономерное повышение выхода хлордезоксицеллюлозы при использовании в качестве исходных продуктов как тозилата, так и нитрата целлюлозы; однако для тозилата целлюлозы это проявляется значительно более резко.

Из приведенных результатов видно, что принципиально возможно получить новые производные целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения, осуществляя реакцию в водной среде.

Исследование влияния характера растворителя на скорость реакции. В работе Миллера и Паркера [9] показано, что скорости реакций нуклеофильного замещения в диполярных аprotонных растворителях (диметилформамид, кетоны и др.) в несколько раз выше, чем для реакций в протонсодержащих растворителях. Константы скоростей этих реакций повышаются при уменьшении способности растворителя к образованию водородной связи и в значительной степени определяются поляризумостью нуклеофильных анионов.

Таблица 1

Зависимость выхода галоиддезоксицеллюлозы от состава нуклеофильных реагентов и продолжительности обработки

Исходный продукт	Нуклеофильные реагенты	Продолжительность обработки, часы	Анализ продуктов реакции			
			галоид, %	С.З. по галоиду	N или S, %	С.З. по S или N
Тозилат целлюлозы	LiCl	4	0,75	0,08	8,48	0,75
		10	1,71	0,13	8,25	0,67
		20	2,9	0,21	7,1	0,60
Нитрат целлюлозы	LiCl	1	0	—	11,4	2,2
		10	0,25	0,02	11,0	2,15
		20	0,55	0,05	10,6	2,12
Сульфат целлюлозы	LiCl	1	0	—	—	—
		10	0	—	—	—
		20	0	—	—	—
Тозилат целлюлозы	KBr	1	0,67	0,02	8,5	0,78
		10	6,9	0,14	7,9	0,65
		35	9,4	0,28	6,5	0,55
Нитрат целлюлозы	KBr	1	0	—	—	—
		10	0,23	0,03	11,3	—
		35	1,85	0,06	10,4	—
Сульфат целлюлозы	KBr	1	0	—	—	—
		10	0	—	—	—
		35	0	—	—	—
Тозилат целлюлозы	NaJ	1	2,22	0,05	8,1	0,68
		10	10,9	0,25	6,0	0,55
		20	16,9	0,34	4,7	0,38
Нитрат целлюлозы	NaJ	1	19,7	0,43	4,5	0,40
		10	0	—	—	—
		20	0,4	0,02	11,9	—
Сульфат целлюлозы	NaJ	1	1,6	0,08	11,6	—
		10	15,8	0,34	8,6	—
		20	0	—	—	—

Для выяснения этой закономерности при осуществлении реакции на производных целлюлозы мы исследовали взаимодействие тозилата (С.З. = 1,63) и нитрата целлюлозы (С.З. = 2,2) с NaJ в циклогексаноне (диполярный аprotоновый растворитель) и *n*-бутаноле (протонсодержащий растворитель). Реакцию проводили в насыщенном растворе соли при 110–113°; молярное соотношение эфира целлюлозы к NaJ составляло 1 : 5. В циклогексаноне реакция осуществлялась в гомогенной среде; в *n*-бутаноле исходные эфиры значительно набухали. Полученные результаты приведены на рис. 3, а и б.

Сопоставляя данные, полученные при реакции в водной среде и в среде органических растворителей, можно видеть, что скорость замещения с йодидами в органических растворителях значительно выше, чем в воде, как для тозилата, так и для нитрата целлюлозы. Более высокая реакционная способность тозилата целлюлозы по сравнению с нитратом сохраняется и при проведении реакции в среде органических растворителей. Однако в этих условиях различие в реакционной способности двух исследуемых эфиров целлюлозы выражено менее резко, чем при реакциях в водной среде.

Исходя из данных Миллера и Паркера [9], можно было ожидать, что небольшие анионы (например F<sup>−</sup>), значительно менее сольватированные в диполярных аprotоновых растворителях, чем анионы больших размеров

( $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ ), будут проявлять в реакциях нуклеофильного замещения более высокую нуклеофильность.

Однако при проведении реакции с  $NaF$  в среде циклогексанона в условиях, аналогичных условиям взаимодействия с  $NaJ$ , была получена фтордезоксицеллюлоза незначительной степени замещения (С.З. = 5–6). По-видимому, низкая скорость реакции в данном случае объясняется очень малой растворимостью фторидов щелочных металлов в неводных средах. Разработка условий и методов синтеза фтордезоксицеллюлозы является предметом дальнейших исследований.

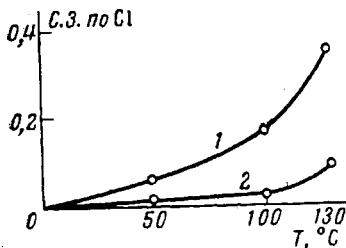


Рис. 1

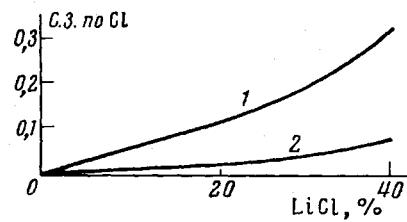


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость С.З. по Cl от температуры реакции при обработке 26%-ным раствором  $NaCl$  в течение 20 час.

Модуль ванны 15. 1 — Хлортозилат целлюлозы, 2 — хлорнитрат целлюлозы

Рис. 2. Зависимость С.З. по Cl от концентрации  $LiCl$ .

Продолжительность обработки 10 час., 110°. Модуль ванны 15. Кривые 1 и 2 см. рис. 1

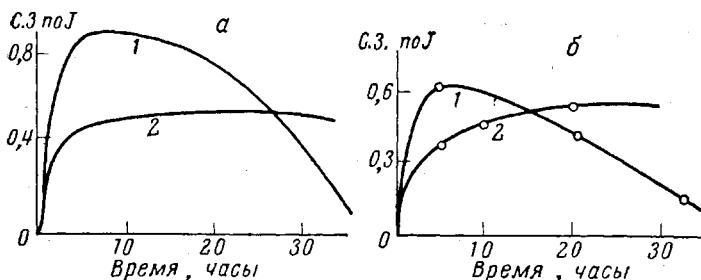


Рис. 3. Зависимость С.З. по J от продолжительности обработки эфиров целлюлозы  $NaJ$ : а — в среде циклогексанона, б — в среде бутанола:

1 — йодтозилат целлюлозы, 2 — йоднитрат целлюлозы

Некоторыми исследователями [10] указывалось на значительное несоответствие между количеством отщепившихся эфирных групп и содержанием галоида в галоиддезоксицеллюлозе, особенно резко проявляющееся для йодпроизводных целлюлозы. Это объясняется образованием внутримолекулярных ангидроциклов и двойных связей в макромолекуле целлюлозы. Из полученных нами данных видно, что при проведении реакции нуклеофильного замещения в водной среде в принятых нами условиях наблюдается достаточно хорошее соответствие между количеством отщепившихся эфирных групп и количеством введенных атомов галоида. Однако при проведении реакции с тозилатом целлюлозы в среде органических растворителей (рис. 3, а и б) имеет место значительное несоответствие между количеством отщепившихся сульфонилоксигрупп и количеством введенного в молекулу йода (при продолжительности обработ-

ки более 5 час.), а содержание йода в йоднитрате целлюлозы даже после 35 час. обработки при  $105-110^\circ$  практически не изменяется, что, по-видимому, объясняется большей устойчивостью йоднитрата целлюлозы в принятых условиях по сравнению с йодтозилатом.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных видно, что как в водных, так и в органических средах тозиловый эфир целлюлозы проявляет более высокую реакционную способность по сравнению с нитратом целлюлозы. В связи с этим представляло интерес выяснить порядок и энергию активации этих реакций.

Таблица 2  
Константы скорости и энергии активации реакции взаимодействия тозилата и нитрата целлюлозы с  $\text{NaJ}$

Исходный продукт							
тозилат целлюлозы				нитрат целлюлозы			
время, мин.	$k_{100^\circ} \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	время, мин.	$k_{120^\circ} \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	время, мин.	$k_{100^\circ} \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек	время, мин.	$k_{120^\circ} \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек
10	81,8	2,5	331	10	3,76	10	20,7
30	78,2	7,5	284	30	4,16	20	16,7
40	78,3	10	328	60	3,91	30	17,7
60	77,9	20	293	90	3,28	40	20,8
		35	279				
$k_{\text{ср}}$	79,05		305		3,77		18,9
$E_{\text{акт}}^{\text{тоз}}$ , ккал/моль	18,9				22,8		

С этой целью нами изучалась кинетика реакции нуклеофильного замещения тозилового эфира целлюлозы (С.З. = 2,01) и нитрата целлюлозы (С.З. = 2,2) с  $\text{NaJ}$  в растворе в абсолютном циклогексаноне при  $100$  и  $120^\circ$  при молярном соотношении эфира целлюлозы и  $\text{NaJ}$   $1 : 1$  (начальная концентрация исходных реагентов  $c_0 = 0,720$  моль/л).

В результате проведенных исследований было установлено, что обе реакции описываются уравнением реакции второго порядка. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что значения констант скоростей реакции нуклеофильного замещения тозилата и нитрата целлюлозы отличаются более чем на порядок, а величина энергии активации, вычисленная по зависимости  $\lg k$  от температуры, в реакции галоидирования нитрата целлюлозы выше, чем энергия активации в аналогичной реакции для тозилата целлюлозы. Эти данные в известной степени могут объяснить факт более низкой реакционной способности нитрата целлюлозы по сравнению с тозилатом в реакциях нуклеофильного замещения.

### Выводы

1. Исследованы основные закономерности реакции нуклеофильного замещения различных сложных эфиров целлюлозы и солей галоидводородных кислот в водной среде и в среде органических растворителей.

2. Изучено влияние строения кислотного остатка, типа нуклеофильного реагента и характера среды на выход галоиддезоксицеллюлозы.

3. Показано, что наибольшей реакционной способностью при осуществлении реакций как в водной, так и в органических средах обладает тозилат целлюлозы. Сульфат целлюлозы в принятых нами условиях проведения процесса в реакцию не вступает.

4. Показано, что в среде органических растворителей реакция нуклеофильного замещения как для нитрата, так и для тозилата целлюлозы

протекает со значительно большими скоростями, чем в водной среде в одних и тех же условиях.

5. Показано, что обе реакции описываются уравнением реакции второго порядка, а энергия активации для реакции с нитратом целлюлозы выше, чем с тозилатом.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
12 II 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Haskins, A. H. Weinstein, J. Orgagn. Chem., **19**, 67, 1954.
2. J. F. Haskins, S. C. Sunderwirth, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1492, 1957.
3. З. А. Роговин, Т. В. Владимирова, Хим. наука и пром-сть, **4**, 284, 1959.
4. Р. Каггер, Англ. пат. 249 842, 1925; Chem. Abstrs., **21**, 1010, 1927.
5. K. Hess, R. Pfleger, Liebig's Ann. Chem., **507**, 48, 1933.
6. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **5**, 11, 1963; Ю. Г. Кряжев, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 48; А. И. Поляков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 147.
7. K. Hess, N. Kubitsch, Liebig's Ann. Chem., **507**, 62, 1933.
8. З. А. Роговин, Д. Л. Мирлас, Хим. наука и пром-сть, **6**, 831, 1958.
9. B. L. Miller, A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 117, 1961.
10. А. А. Лопатенок. Диссертация, Ленинград, 1953.

---

#### SOME REGULARITIES IN THE NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF VARIOUS CELLULOSE ESTERS WITH HALIDES

*L. S. Sletkina, A. I. Polyakov, Z. A. Rogovin*

#### Summary

A study of the nucleophilic substitution of various cellulose esters with halides has shown that cellulose tosylate is more reactive in this reaction than the nitrate in both aqueous and organic solvents.

---