

УДК 541.64

СИНТЕЗ ДИАЛЬДЕГИД- И ДИКАРБОКСИЛДЕКСТРАНА

*К. П. Хомяков, М. А. Пененжик, А. Д. Вирник,  
З. А. Роговин*

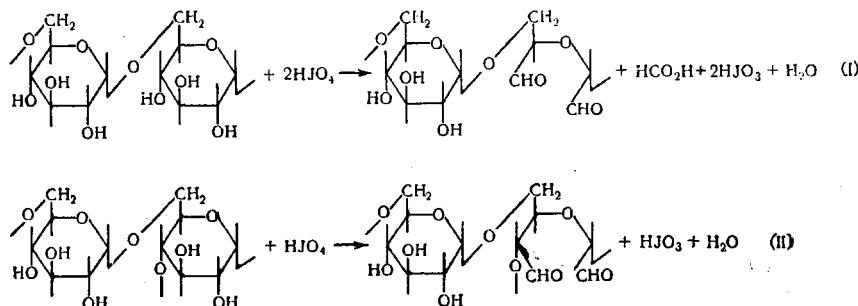
За последние годы все более широкое внимание исследователей привлекает синтез новых производных декстрана. В литературе описано значительное количество простых и сложных эфиров декстрана [1—5], а также привитые сополимеры декстрана [6, 7]. Некоторые эфиры декстрана предложено использовать для синтеза физиологически активных соединений [8, 9]. Однако возможности синтеза новых производных декстрана значительно ограничены тем, что в макромолекуле декстрана содержатся только гидроксильные группы.

Успехи, достигнутые за последнее время в химии целлюлозы, показывают, что введение в макромолекулу целлюлозы новых функциональных групп значительно увеличивает возможности синтеза новых производных целлюлозы [10, 11]. С этой точки зрения значительный интерес представляет введение в макромолекулу декстрана альдегидных и карбоксильных групп, которые могут быть использованы для синтеза ряда новых производных декстрана. Настоящая работа посвящена синтезу производных декстрана, содержащих альдегидные и карбоксильные группы.

Альдегидные группы могут быть введены в макромолекулу декстрана путем окисления декстрана йодной кислотой. До настоящего времени окисление декстрана йодной кислотой [12—14] использовалось только для исследования строения декстранов различного происхождения (выяснения типов связей между соседними пирановыми циклами), а продукты, образующиеся при окислении декстрана йодной кислотой, не выделялись. Не было исследовано также влияние условий окисления на содержание альдегидных групп в продуктах реакции. Поэтому мы считали целесообразным исследовать влияние условий окисления декстрана йодной кислотой на состав образующегося продукта, который по аналогии с диальдегидцеллюлозой называется далее диальдегиддекстроном.

В настоящей работе был использован декстрон, синтезированный *Leuconostoc mesenteroides*, с молекулярным весом 38 500\*.

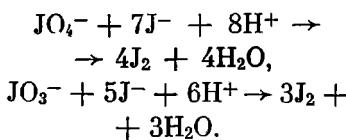
Окисление декстрана йодной кислотой может протекать по двум схемам:



\* Декстрон был представлен нам Г. Я. Розенбергом, которому авторы выражают свою благодарность.

Таким образом, при наличии в элементарном звене макромолекулы декстрана свободных гидроксильных групп у атомов углерода C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> на окисление одного элементарного звена расходуется 2 моля йодной кислоты, а при наличии свободной гликоловой группировки — 1 моль йодной кислоты. Окисление декстрана йодной кислотой проводили при pH = 4 и 20°, концентрация декстрана в растворе составляла 2,22 %. В различных опытах число молей йодной кислоты на 100 элементарных звеньев макромолекулы декстрана изменялось от 10 до 200.

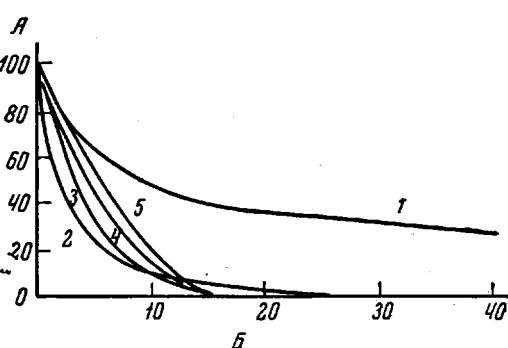
Обычно для определения содержания йодной кислоты применяют титрование Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> [15, 16]. Однако этот способ определения концентрации HJO<sub>4</sub> сравнительно длителен и не позволяет исследовать кинетику окисления декстрана йодной кислотой, которое, как показали предварительные опыты, протекает с большой скоростью. Поэтому для определения содержания йодной кислоты в исследуемых растворах мы использовали другую методику. Как известно, йодная и йодноватая кислоты реагируют в кислой среде с KJ по следующим схемам:



По количеству йода, выделившегося в кислой среде из исследуемого раствора, можно определить содержание йодной кислоты. Йод окисляет альдегидные группы только в щелочной среде [17], поэтому указанный метод приемлем для определения концентрации йодной кислоты в присутствии соединения, содержащего альдегидные группы. Проведенные опыты показали, что результаты определения концентраций йодной кислоты, полученные по обоим методам титрования, совпадают.

Для определения расхода йодной кислоты на окисление декстрана из исследуемых растворов периодически отбирали пробы, в которых концентрацию йодной кислоты определяли по описанной выше методике. Результаты опытов, приведенные на рисунке, показывают, что при введении в реакцию 10 и 20 молей HJO<sub>4</sub> на 100 элементарных звеньев макромолекулы декстрана реакция заканчивается за 15 мин. и протекает с примерно постоянной скоростью. При применении большего количества HJO<sub>4</sub> в течение первых 5–10 мин. на окисление расходуется основное количество HJO<sub>4</sub>, а затем скорость окисления понижается. Реакция заканчивается за 15 мин. при расходе на 100 элементарных звеньев макромолекулы декстрана 40 молей HJO<sub>4</sub> и за 25 мин. при расходе 100 молей HJO<sub>4</sub>. В том случае, когда на 100 элементарных звеньев декстрана приходится 200 молей HJO<sub>4</sub>, окисление заканчивается за 40 мин., однако йодная кислота расходуется не полностью, и в растворе остается 27 % HJO<sub>4</sub>. Этот факт объясняется наличием в исследуемом декстрани 1-4- и 1-4-глюкозидных связей.

Для выделения продуктов реакции после окончания реакции окисления в растворы добавляли минимальное количество KJ и HCl, необходимое для восстановления йодной и йодноватой кислот до йода. Образовавшийся диальдегиддекстрин осаждали метанолом, осадок центрифугировали, промывали метанолом до полного удаления йода и сушили. Однако при использовании этой методики не удалось выделить диальдегиддекстран,



Скорость окисления декстрана йодной кислотой при различной концентрации йодной кислоты

A — концентрация йодной кислоты, % от начальной. B — продолжительность реакции, мин. Молей HJO<sub>4</sub> на 100 элементарных звеньев: 1 — 200, 2 — 100, 3 — 40, 4 — 20, 5 — 10

полученный при введении в реакцию 100 и 200 молей  $\text{HJO}_4$  на 100 элементарных звеньев макромолекулы дексстрана, что, по-видимому, объясняется растворимостью высококисленного дексстрана в метаноле.

Содержание альдегидных групп в полученных препаратах диальдегиддексстрана определяли по йодному числу [18]. Ниже приведены данные о влиянии количества  $\text{HJO}_4$ , примененной для окисления, на содержание альдегидных групп в продукте окисления:

Количество $\text{HJO}_4$ моли на 100 элементарных звеньев дексстрана	10	20	40
Йодное число диальдегиддексстрана	20,8	36,7	66,8
Содержание альдегидных групп: % от веса диальдегиддексстрана	3,02	5,3	99,7
значение $\gamma$	16	28	52
Количество окисленных элементарных звеньев на 100 элементарных звеньев макромолекулы дексстрана	8	14	26

Из приведенных данных видно, что во всех опытах количество окисленных элементарных звеньев оказалось больше, чем этого можно было ожидать если бы на окисление одного элементарного звена макромолекулы дексстрана расходовалось 2 моля  $\text{HJO}_4$  (схема I). Этот факт объясняется наличием в макромолекуле дексстрана, кроме 1-6-а-глюкозидной связи, некоторого количества связей 1-3 и 1-4. Определение молекулярного веса полученных препаратов диальдегиддексстрана методом светорассеяния показало, что при указанных выше условиях синтеза не происходит уменьшения коэффициента полимеризации.

Учитывая необходимость синтеза диальдегиддексстрана с заданным количеством альдегидных групп, мы считали целесообразным исследовать возможность прекращения реакции окисления до полного расхода йодной кислоты. С этой целью дексстран окисляли при  $20^\circ$  0,1 M раствором йодной кислоты в течение различного времени (на 100 элементарных звеньев макромолекулы дексстрана было взято 70 молей йодной кислоты). По истечении определенного времени реакцию окисления прерывали путем введения в реакционную среду йодистого калия и соляной кислоты. Образовавшийся диальдегиддексстрран выделяли описанным выше методом. Результаты опытов, приведенные ниже показывают, что, прерывая реакцию окисления дексстрана йодной кислотой, можно синтезировать диальдегиддексстран с заданной степенью окисления:

Продолжительность окисления, мин.	2	4	10	15	20	60	1440
Йодное число диальдегиддексстрана	41,7	65,9	97,2	99,2	100,3	105,3	100,2
Содержание альдегидных групп: % от веса диальдегиддексстрана	6,0	9,56	14,1	14,4	14,53	15,4	14,53
значение $\gamma$	32	52	75	77	78	82	78
Количество окисленных элементарных звеньев на 100 элементарных звеньев макромолекулы дексстрана	16	26	37,5	38,5	39	41	39

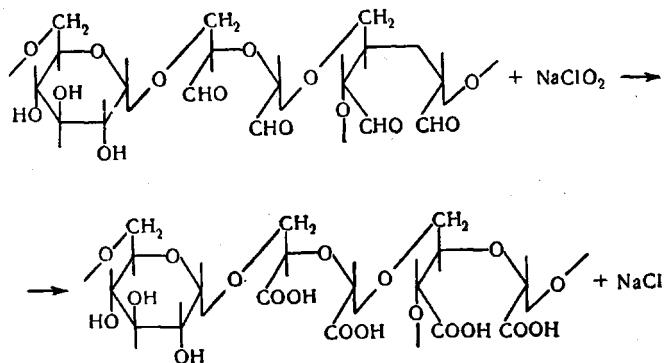
Для выяснения влияния температуры на скорость окисления дексстрана йодной кислотой дексстран окисляли 0,05 M раствором  $\text{HJO}_4$  (на 100 элементарных звеньев макромолекулы дексстрана было взято 70 молей  $\text{HJO}_4$ ) при  $5-20^\circ$ ; через 20 мин. после начала реакции окисление прерывали введением йодистого калия и соляной кислоты. Образовавшийся диальде-

гиддекстран выделяли описанным выше методом. Приведенные ниже данные показывают, что при понижении температуры скорость окисления декстрана йодной кислотой уменьшается:

Температура реакции, °С	5	10	15	20
йодное число диальдегиддекстрана	40	56,4	71	86,7
Содержание альдегидных групп:				
% от веса диальдегиддекстрана	5,8	8,2	10,3	12,7
значение $\gamma$	31	44	55	65
Количество окисленных элементарных звеньев на 100 элементарных звеньев макромолекул декстрана	15,5	22	27,5	32,5

Молекулярный вес исходного декстрана не влияет на скорость окисления декстрана йодной кислотой; так, например, препарат декстрана с молекулярным весом 80 000 окисляется йодной кислотой примерно с такой же скоростью, как и декстрон с молекулярным весом 38 500.

Дикарбоксилдекстрон был синтезирован окислением диальдегиддекстрана хлоритом натрия при  $pH = 3$  и  $20^\circ$  по схеме:



Проведенные исследования показали, что для полного окисления альдегидных групп диальдегиддекстрана в принятых нами условиях опыта в реакцию необходимо ввести 10-кратный избыток хлорита. После окончания окисления дикарбоксилдекстрон осаждали метанолом, промывали на фильтре метанолом, обрабатывали 1%-ной соляной кислотой, затем снова промывали метанолом до отсутствия ионов  $Cl^-$  и сушили. По указанной методике были синтезированы препараты дикарбоксилдекстрана, содержащие до 18,3% карбоксильных групп, что соответствует значению  $\gamma = 68$ .

### Выводы

- Изучены условия синтеза диальдегиддекстрана окислением декстрана йодной кислотой.
- Исследовано влияние различных факторов на скорость реакции и состав образующегося диальдегиддекстрана.
- Получены препараты диальдегиддекстрана, содержащие до 15% альдегидных групп, что соответствует значению  $\gamma = 80$ .
- Окислением диальдегиддекстрана хлоритом натрия получены препараты дикарбоксилдекстрана, содержащие до 18,3% карбоксильных групп.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
15 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Пат. США 2 344 180, 1944; Chem. Abstrs., 38, 3298, 1944.
2. M. Stacey, G. Swift, J. Chem. Soc., 1948, 1555.
3. Пат. США 2 811 546; Chem. Abstrs., 52, 3274, 1958.
4. Англ. пат. 715 821, 1954; РЖХим, 1956, 55 946.
5. Пат. США 2 756 156, 1956; Chem. Abstrs., 50, 16 092, 1956.
6. К. Р. Шеп, F. R. Eirich, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, Секция I, стр. 323.
7. G. Mino, S. Kaiserman, J. Polymer Sci., 31, 242, 1960.
8. П. Малек, И. Гофман, М. Герольд, Л. Колльц, Антибиотики, 1958, № 1, 45.
9. Пат. ЧССР 90 981, 1959; Chem. Abstrs., 54, 14 594, 1960.
10. З. А. Роговин. ЖБХО им. Менделеева, 7, 154, 1962.
11. З. А. Роговин. Химич. волокна, 1964, № 1, 19.
12. P. W. Kent, Science, 110, 689, 1949.
13. C. Wilham, A. Jeanes. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2655, 1950.
14. G. Neumuller, E. Vassieur, Arkiv kemi, 5, 235, 1953.
15. Ю. С. Козлова, Диссертация, 1955.
16. Органические реакции, т. 2, Изд. иностр. лит., 1950, стр. 384.
17. E. Rascu, Text. Res. J., 16, 105, 1956.
18. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, М., 1957, стр. 42.

---

## SYNTHESIS OF DIALDEHYDO- AND DICARBOXYDEXTRAN

**K. P. Khomyakov, M. A. Penenzhik, A. D. Virnik,  
Z. A. Rogovin**

### Summary

The conditions of synthesis of dialdehydodextran by oxidation of dextran with periodic acid have been investigated. The influence of various factors on the reaction rate and on the composition of the dialdehydodextran has been elucidated. Dialdehydodextran containing up to 15% of aldehyde groups, which is equivalent to  $\gamma = 80$ , have been obtained. By oxidizing dialdehydodextran with sodium chlorite, dicarboxy-dextran compounds containing up to 18,3% carboxyl groups have been prepared.

---