

УДК 661.728.85+678.01:54

МЕРКУРИРОВАНИЕ ЦИННАМАТОВ И ОЛЕАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*С. Т. Шапошникова, О. К. Иоанидис, Б. И. Айходжаев,
Ю. Л. Погосов*

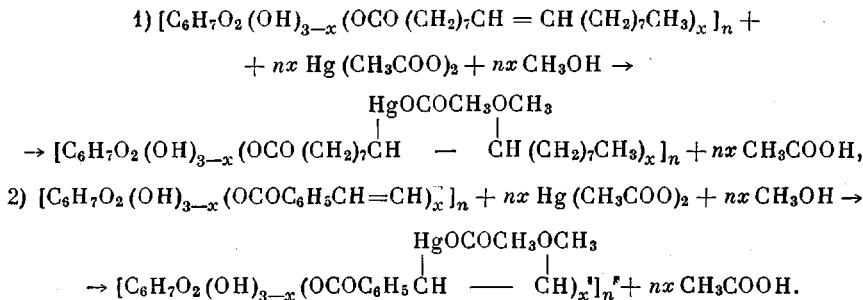
Известно, что различные ртутьсодержащие органические соединения находят применение в препаративной органической химии, медицине и биологии [1, 2]. Несмотря на большое число исследований в области синтеза ртутьсодержащих органических веществ, до настоящего времени встречается очень мало работ по синтезу ртутьсодержащих полимерных соединений [3—6].

Особый интерес для биологии и медицины могут представить ртутьсодержащие препараты различных полисахаридов и, в частности, целлюлозы. Однако непосредственное меркурирование полиоз не представляется возможным, хотя в этой области и были сделаны некоторые попытки [7]. По-видимому, наиболее легко можно меркурировать различные производные полисахаридов, содержащие, например, алкильные или арильные радикалы, способные к реакциям замещения или присоединения ртути. Недавно Аковян, Гальбрейх и Роговин [8] показали, что простые эфиры целлюлозы, содержащие арильные радикалы: 4-β-оксиэтилсульфониланилин и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизол легко меркурируются ацетатом ртути в водной среде. Наряду с этим методом меркурирования, значительный интерес представляет осуществление меркурирования препаратов целлюлозы, содержащих двойные связи.

В данном сообщении нами приводятся результаты опытов по меркурированию циннаматов и олеатов целлюлозы различной степени замещения.

Применяемые для реакции эфиры целлюлозы с олеиновой и коричной кислотами были получены по ранее описанной нами методике [9, 13].

Полученные сложные эфиры целлюлозы, содержащие двойную связь, подвергались меркурированию ацетатом ртути по следующей схеме:



Реакцию проводили в среде метилового спирта, хотя можно взять для реакции любой другой спирт. Так как для опытов применяли эфиры целлюлозы с γ не более 100, то наряду со спиртом в качестве среды для мер-

курирования применяли смеси спирта с рядом органических растворителей, в которых хорошо набухают олеаты и циннаматы целлюлозы.

Результаты опытов по выяснению влияния состава среды на степень насыщения двойных связей циннаматов и олеатов целлюлозы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние состава среды на степень меркурирования циннаматов и олеатов целлюлозы

Образец	Среда	Содержание ртути, % от веса меркурированного препарата		
		вычислено	найдено	степень меркурирования
Циннамат целлюлозы $\gamma = 80$	Метанол	31,08	22,3	71,6
То же	Этанол		20,8	61,1
»	Вода		7,1	21,7
»	Метанол — хлороформ 2 : 1		18,3	56,5
»	Метанол — четыреххлористый углерод 2 : 1		16,1	51,9
Олеат целлюлозы $\gamma = 74$	Метанол	31,09	13,6	43,6
То же, $\gamma = 12$	Вода	10,58	3,8	36,1

Примечание. Модуль ванны 1 : 50, молярное соотношение реагирующих веществ 1 : 3 (считая на остатки кислоты), продолжительность реакции 4 часа.

Таблица 2

Влияние температуры реакции на степень насыщения двойных связей олеатов целлюлозы

Образец	Температура реакции, °C	Время реакции, сутки	Содержание ртути, % от веса меркурированного препарата		
			вычислено	найдено	степень меркурирования, %
Олеат целлюлозы, $\gamma = 10$	20	3	9,1	2,5	27,4
То же	30	3	9,1	3,4	37,3
»	50	3	9,1	5,9	64,8
»	65	3	9,1	8,2	90,1
Олеат целлюлозы, $\gamma = 100$	20	3	28,01	9,4	33,6
То же	30	3	28,01	12,6	45,1
»	50	3	28,01	20,9	74,9
»	65	3	28,01	25,7	92,1
Олеат целлюлозы, $\gamma = 10$	20	10	9,1	4,1	45,88
Олеат целлюлозы, $\gamma = 100$	20	10	28,01	14,8	53,0

Примечание. Модуль ванны 1 : 50, молярное соотношение реагирующих веществ 1 : 3, реакцию проводили в метаноле.

Из табл. 1 видно, что лучше всего реакция меркурирования проходит как для циннаматов целлюлозы, так и для олеатов в метаноле и немного хуже в этаноле. В воде реакция идет плохо для тех и других эфиров ввиду их гидрофобности и плохой смачиваемости. Для реакции были взяты также смеси метанола с некоторыми неполярными растворителями, в которых набухают непредельные эфиры целлюлозы. Однако, как видно из

табл. 1, реакция меркурирования в этих смесях идет хуже, чем в чистом спирте.

Влияние температуры реакции на степень меркурирования непредельных эфиров целлюлозы было проверено на олеатах целлюлозы. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что реакция меркурирования непредельных эфиров при комнатной температуре проходит очень медленно: в течение 3 суток степень меркурирования составляет 27—33% от теоретически возможной. Увеличение продолжительности реакции до 10 суток повышает степень меркурирования препаратов почти вдвое. Более существенное влияние на полноту меркурирования препаратов оказывает повышение температуры реакции.

Повышение температуры реакции до 50° значительно повышает степень меркурирования олеатов целлюлозы. Лучше всего реакция проходит при температуре кипения растворителя (65°), поэтому во всех дальнейших опытах реакцию проводили при температуре кипения смеси (~65°).

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на степень меркурирования олеатов и циннатов целлюлозы

Образец	Время реакции, часы	Содержание ртути, % от веса меркурированного препарата		
		вычислено	найдено	степень меркурирования, %
Циннат целлюлозы, $\gamma = 80$	1	31,03	10,2	31,9
То же	2	31,08	17,7	55,3
»	4	31,08	22,3	70,6
»	6	31,08	22,74	71,06
»	8	31,08	22,2	70,4
Олеат целлюлозы, $\gamma = 74$	4	26,06	13,66	52,5
То же	6	26,06	15,9	61,15
»	10	26,06	17,8	68
»	15	26,06	20,1	80
»	24	26,06	25,08	96,7

Приложение. Реакцию проводили в метаноле при 65°; модуль ванны 1 : 50, молярное соотношение реагентов 1 : 3.

Для выяснения зависимости степени меркурирования двойных связей непредельных эфиров целлюлозы от времени проведения реакции был проведен ряд опытов. Результаты этих опытов представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что увеличение продолжительности реакции при прочих равных условиях приводит к постепенному повышению степени меркурирования препаратов.

Максимальная степень меркурирования для циннатов целлюлозы достигается практически за 4 часа. Дальнейшее увеличение времени реакции до 6 час. почти не меняет содержания ртути в меркурированном препарате; проведение реакции более 6 час. приводит к получению продуктов с меньшим содержанием ртути. Этот факт может быть объяснен возможностью отщепления ртути во время реакции. Максимальная степень насыщения двойных связей олеатов достигается только при проведении реакции в течение 24 час.

Ряд опытов проводили для выяснения влияния концентрации ацетата ртути на степень насыщения двойных связей. В результате этих опытов было установлено, что увеличение молярного отношения ацетата ртути до 6 молей на остаток кислоты не приводит к увеличению степени мер-

курирования. Применение в качестве катализатора азотнокислого натрия [10] также не увеличивает ни скорости реакции, ни степени насыщения двойных связей.

Наибольшая степень меркурирования от теоретически возможной для циннаматов целлюлозы составляет 70—71%, а для олеатов целлюлозы 95,7%. При сравнении полученных результатов можно видеть, что никакое изменение условий реакции не привело к полному насыщению двойных связей в циннаматах целлюлозы любой степени замещения, в то время как для олеатов целлюлозы в аналогичных условиях реакции достигается почти теоретическая степень меркурирования. Этот факт может быть объяснен малой активностью двойной связи циннаматов, находящихся в *α*-положении [9].

Меркурированные циннаматы и олеаты целлюлозы, содержащие различные количества ртути, испытывали на термостойкость с целью выяснения прочности связи С—Hg при повышенных температурах. Эти испытания показали, что при выдерживании образцов в течение 4 час. при 100° содержание ртути в них не меняется. При проведении термообработки даже при 150° в течение 4 час. содержание ртути в образцах изменяется незначительно: например, для циннаматов — с 6,8 до 4,53%; метоксиацетооксимеркуриолеаты и -циннаматы целлюлозы были испытаны на гнилостойкость и бактерицидность. Они показали высокую гнилостойкость и достаточно сильные antimикробные свойства, подавляющие рост ряда бактерий: золотистого стафилококка штамм 209 (*Staphylococcus aureum*), кишечной палочки (*Bac. coli*), дизентерийной палочки Флекснера (*Bac. dysentericus* Fl.), брюшнотифозной палочки (*Bac. typhi abdominalis*), синегнойной палочки.

Методическая часть

Циннаматы и олеаты целлюлозы синтезированы по ранее описанной нами методике [9, 12].

Меркурирование олеатов и циннаматов целлюлозы. Навеску эфира весом 1 г помещали в круглодонную колбу, куда последовательно добавляли ацетат ртути (1:3, считая на остатки кислоты) и 50 мл метилового спирта. Смесь нагревали при температуре кипения в течение необходимого времени с обратным холодильником. По окончании реакции образец отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали разбавленной уксусной кислотой, водой до нейтральной реакции и затем метанолом. Образец сушили; количество ртути в образцах определяли методом объемного титрования с предварительным сжиганием навески в концентрированной серной кислоте [2, 11].

Меркурированные образцы олеатов и циннаматов целлюлозы с различным содержанием ртути были испытаны на биологическую активность. Испытания проводили в стандартных условиях. Из препарата вырезали диск диаметром 1 см и помещали в суточную культуру, высеванную в чашках Петри на специально приготовленную среду агара. После выдерживания культуры в термостате при 37° в течение 24 час. наблюдалась задержка роста разных бактерий.

Выводы

1. Исследовалась реакция меркурирования циннаматов и олеатов целлюлозы. Показано, что при действии ацетата ртути в среде безводного метанола олеаты целлюлозы меркурируются почти количественно, в то время как циннаматы целлюлозы — на 70% от теории.

2. Изучение устойчивости связи С—Hg в олеатах и циннаматах целлюлозы к повышенным температурам показало, что выдерживание при 100° в течение 4 часов не приводит к отщеплению ртути.

3. Полученные новые металлоорганические производные целлюлозы — метоксиацетооксимеркуриолеат и метоксиацетооксимеркурициннамат целлюлозы — обладают бактерицидными свойствами.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы
и фурановых производных

Поступила в редакцию
14 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, 1945.
2. Ф. Уитмор, Органические соединения ртути, ОНТИ, 1938.
3. Р. Н. Смирнов, Высокомолек. соед., 2, 558, 1960.
4. Р. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 119, 508, 1958.
5. В. Н. Глушкова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочетков, Докл. АН СССР, 129, 109, 1958.
6. В. Н. Глушкова, К. А. Кочетков, Докл. АН СССР, 103, 615, 1953.
7. К. А. Нофман, Вег., 33, 1328, 1900.
8. Э. Н. Акобян, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 107.
9. С. Т. Шапошникова, Ю. Л. Погосов, Б. И. Айходжаев, Физика и физико-химия природных и синтетических полимеров, сб. 2, Изд. АН УзССР, 1964, стр. 43.
10. R. W. Martin, Analyt. Chem., 21, 921, 1949.
11. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 47.
12. О. К. Иоаннидис, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Физика и физико-химия природных и синтетических полимеров, сб. 2, Изд. АН УзССР, 1964, стр. 48.

MERCURATION OF CELLULOSE CINNAMATES AND OLEATES

S. T. Shaposhnikova, O. K. Ioannidis, B. I. Aikhodzhaev, Yu. L. Pogosov

Summary

A method has been described for synthesizing a novel type of organometallic derivatives of cellulose, namely cellulose methoxyacetoxymercuricinnamate and methoxymercurioleate by mercuration of the corresponding cellulose esters. Mercuration of cellulose cinnamates and oleates was carried out by means of mercury acetate in methanol with the bath modulus 1 : 50 and the molar ratio of the reactants 1 : 3. It has been found that the C—Hg bond in the mercurated cellulose cinnamates and oleates is considerably resistant to elevated temperatures and that these compounds possess bactericidal properties.