

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ *

Л. С. Слеткина, З. А. Роговин

Ранее [1] были описаны различные методы синтеза Cl-, Br-, J-производных целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения. Изучение возможности получения фтордезоксицеллюлозы в комплексе исследований по синтезу фторпроизводных целлюлозы представляет несомненный интерес.

В 1941 г. Гельферихом [2] были опубликованы работы по синтезу 6-фтормонодезоксисахаров взаимодействием мезиловых производных сахаров с KF в среде органических растворителей с высокой диэлектрической постоянной. Подвижный ион фтора в органических средах должен проявлять высокую нуклеофильную активность. Пространственные затруднения, имеющие особенно существенное значение при бимолекулярном механизме замещения, не играют значительной роли для фтор-иона, обладающего малым радиусом.

Было показано [1], что реакция азотнокислого и тозилового эфиров целлюлозы с NaJ в среде циклогексанона описывается уравнением реакции второго порядка и с наибольшей эффективностью протекает для тозилового эфира целлюлозы ввиду его более низкой энергии активации в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с энергией активации нитрата целлюлозы.

Поэтому при исследовании возможности получения фтордезоксицеллюлозы в среде полярных аprotоновых растворителей нами был использован в основном тозиловый эфир целлюлозы с $\gamma = 200$ ($S = 13,7\%$), растворимый в диметилформамиде и циклогексаноне, а также тозилат целлюлозы с $\gamma = 140$ ($S = 11,9\%$), хорошо набухающий в указанных растворителях и ацетонитриле.

В качестве нуклеофильного реагента использовался KF, однако этот реагент практически не растворяется в органических растворителях (так, например, растворимость KF в ацетоне равна $0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Поэтому, кроме KF, в качестве фторирующего агента применяли хорошо растворимый в ацетонитриле и диметилформамиде фторид триэтилбензиламмония (ФТЭБА), полученный нейтрализацией гидроокиси триэтилбензиламмония плавиковой кислотой. Опыты проводили в среде абсолютированных растворителей: в диметилформамиде, циклогексаноне, ацетонитриле. Полученные данные приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, при обработке тозилового и азотнокислого эфиров целлюлозы в достаточно жестких условиях в сильнополярных растворителях, даже в гомогенной среде (опыт 3) удается получить фтордезоксицеллюлозу лишь очень низкой степени замещения ($\gamma = 10-15$).

Несмотря на имеющиеся в литературе данные о том [3], что константы скоростей реакций нуклеофильного замещения поникаются при увеличении способности растворителя к образованию водородной связи, мы считали целесообразным исследовать реакцию фторирования целлюлозы и в протонсодержащих растворителях. Известны случаи резкого увеличения выхода производного целлюлозы при изменении характера растворителя [2], что может быть связано с изменением механизма реакции (вместо бимолекулярного — мономолекулярный).

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

Таблица 1

Зависимость выхода фтордезоксицеллюлозы от характера среды,
условий реакции и типа нуклеофильного реагента
(Температура реакции 120°)

Опыт, №	Исходный продукт	Реакционная среда	Нуклео-фильный реагент	Продолжительность реакции, часы	F в полу-ченном продукте, %	Значение γ_F
1	Тозилат целлюлозы ($\gamma = 140$)	Диметилформамид	KF	5	0,34	6—7
2	То же ($\gamma = 200$)	То же	KF	5	0,37	11
3	То же		ФТЭБА	12	0,55	14—15
4	Тозилат целлюлозы ($\gamma = 200$)	Циклогексанон	KF	5	0,32	—
5	То же	To же	KF	20	0,4	10
6	Нитрат целлюлозы ($\gamma = 220$)	»	KF	5	0,18	—
7	То же	»	KF	20	0,41	6
8	Тозилат целлюлозы ($\gamma = 140$)	Ацетонитрил	KF	12	0,48	10
9	То же	To же	ФТЭБА	12	0,6	13

В качестве протонсодержащих растворителей были выбраны диэтиленгликоль и этиленгликоль, в которых тозилат целлюлозы хорошо набухает. В среде этих растворителей [4, 5] были синтезированы с хорошим выходом различные первичные и вторичные низкомолекулярные алкилгалогениды (метилфторид, этилфторид, гептилфторид и др.) взаимодействием тозилатов соответствующих спиртов с KF, NaJ и LiBr при 100—250°.

Обработке KF в среде указанных растворителей подвергали тозиловый эфир целлюлозы с $\gamma = 140$ ($S = 11,9\%$). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода фтордезоксицеллюлозы от условий обработки тозилата KF в среде протонсодержащих растворителей при 110—120°

Реакционная среда	Продолжительность реакции, часы	Анализ продуктов реакции			
		F, %	γ_F	S, %	γ_S
Диэтиленгликоль	2	0,56	—	—	—
То же	5	1,26	22	10,46	120
Этиленгликоль	2	1,42	28	10,3	110

Как видно из этих данных, при проведении реакции в среде абсолютированного этиленгликоля и диэтиленгликоля при 110—120° удается получать фтордезоксицеллюлозу более высокой степени замещения ($\gamma_{\text{макс}} = 30$).

Таким образом, исследованием возможности получения фтордезоксицеллюлозы в среде полярных органических растворителей показано, что реакция нуклеофильного замещения протекает с невысоким выходом фторпроизводного, что может объясняться трудностью протекания реакции в гетерогенной среде при использовании сильнофторирующего, но почти нерастворимого в органических растворителях KF. Для фторидов других металлов растворимость в органических растворителях также очень низка. Хорошо растворимый ФТЭБА, по-видимому, обладает низкой реакционной способностью.

На малую активность солей галоидводородных кислот в реакциях нуклеофильного замещения из-за их низкой растворимости указывается в работе [5].

Таблица 3

Зависимость выхода фтордезоксицеллюлозы от характера нуклеофильного реагента и условий реакции в водной среде

Опыт, №	Исходный продукт	Нуклеофильный реагент	Условия реакции		F в полученном продукте, %	S в полученному продукте, %
			температура, °C	продолжительность, часы		
1	Нитрат целлюлозы	AgF	130	6	0,33	—
2	То же	AgF	100	6	Следы	—
3	»	AgF	100	12	0,17	—
4	Тозилат целлюлозы	NH ₄ F	100	6	0,29	—
5	То же	NH ₄ F	100	10	0,43	—
6	»	KF	120	12	0,45	3,38

Приложение. В опытах использовали хорошо набухающие в воде тозилат целлюлозы с $\gamma = 80$ ($S = 8,9\%$) и нитрат с $\gamma = 220$ ($N = 11,8\%$).

В последнее время синтезирован ряд производных целлюлозы реакций нуклеофильного замещения в водных средах. Таким путем получены Cl, Br, J-дезоксицеллюлоза [1]. Поэтому мы считали целесообразным исследовать возможность получения фтордезоксицеллюлозы в водной среде.

Применение KF и NaF для реакции с нитратом целлюлозы не представлялось возможным ввиду их щелочной реакции в воде. При использовании в качестве нуклеофильных реагентов водорастворимых нейтральных солей AgF и NH₄F для реакций применяли как тозиловый, так и азотнокислый эфиры целлюлозы. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Эти данные показывают, что при проведении реакции в водной среде не удается получить фтордезоксицеллюлозу с содержанием фтора более 0,45%. Полученные результаты подтверждают имеющиеся данные о низкой нуклеофильности F-ионов в водной среде.

Ранее указывалось [1] на значительное несоответствие между количеством отщепившихся сульфонилоксигрупп и количеством введенного галоида в реакциях такого типа. Это может объясняться побочной реакцией образования внутримолекулярных ангидроциклов, двойных связей или частичным омылением сульфонилоксигрупп. Очевидно, этими же причинами объясняется и низкое содержание серы в опыте 6 табл. 3.

Выходы

1. Исследовалась возможность получения фтордезоксипроизводных целлюлозы в различных условиях.

2. Показано, что при обработке тозиловых эфиров целлюлозы солями фтористоводородной кислоты в среде сильнополярных растворителей происходит частичное замещение сульфонилоксигрупп на фтор. Получены фторпроизводные целлюлозы с максимальной $\gamma = 30$.

3. При обработке тозилатов и нитратов целлюлозы в водной среде водорастворимыми фторидами получены фторпроизводные целлюлозы низкой степени замещения.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
2 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Следкина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965.
- B. Helferich, A. Gnuhertel, Ber., 74, 1035, 1941; B. Helferich, M. Vock, Ber., 74, 1806, 1941.
- B. L. Miller, A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 83, 117, 1961.
- W. F. Edgell, L. Parts, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4899, 1955.
- G. V. D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5978, 1953.