

УДК 541.64:678.54

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ НА ОСНОВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ
ВТОРИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ АТОМАМИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО
ЗВЕНА

Л. Г. Никологорская, Л. С. Гальбрейх, Ю. С. Козлова,
З. А. Роговин

Как известно, макромолекула целлюлозы содержит только один тип функциональных групп — гидроксильные группы, что ограничивает возможность синтеза новых типов производных целлюлозы. Большой интерес поэтому представляет введение в элементарное звено целлюлозы различными химическими превращениями реакционноспособных функциональных групп и связей и, в частности, двойных углерод-углеродных связей, наличие которых в элементарном звене открывает возможность применения для синтеза производных целлюлозы методов радикального и ионного при соединения.

Большинство методов получения непредельных производных моно- и полисахаридов основано на использовании реакции β -элиминирования определенных типов функциональных групп под действием различных нуклеофильных реагентов. Этот принцип использован для синтеза производного целлюлозы, содержащего двойную связь между C₅ и C₆ атомами элементарного звена (так называемого 5,6-целлюлозена) [1, 2]. В литературе, однако, отсутствуют данные о возможности получения производных полисахаридов, содержащих двойные связи непосредственно в пиранозном цикле между вторичными углеродными атомами элементарного звена, синтез которых принципиально может быть осуществлен дегидроидированием 2(3)-ioddeoxицеллюлозы.

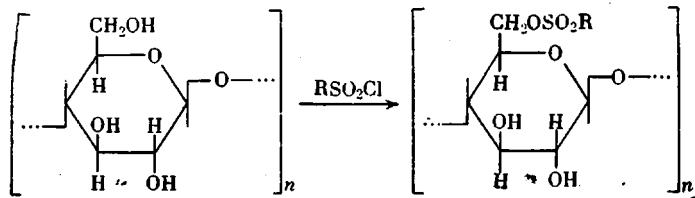
Синтез галогендеоксипроизводных целлюлозы осуществлялся по реакции нуклеофильного замещения сульфонилоксигрупп в тозилатах и мезилатах целлюлозы, а также нитратных групп в азотнокислых эфирах целлюлозы при взаимодействии этих эфиров с солями галогеноводородных кислот [3—6]. В реакциях такого типа, как правило, происходит замещение только первичных нитратных или сульфонилоксигрупп [7], хотя имеются указания [8] на возможность частичного замещения на иод и вторичных тозилоксигрупп. Согласно [9], реакционная способность эфиров алкильного (арил)сульфокислот в реакциях нуклеофильного замещения зависит от строения алкильного (арильного) радикала и увеличивается с увеличением степени поляризации связи остатка кислоты с радикалом спирта. Эти данные учитывали при разработке метода введения атома иода к вторичным углеродным атомам элементарного звена молекулы целлюлозы.

Последующее дегидроидирование этого производного целлюлозы даст возможность перейти к непредельным полисахаридам, содержащим двойные связи между вторичными углеродными атомами.

Было проведено исследование реакции нуклеофильного замещения ионом иода сульфонилоксигруппы в ряду эфиров целлюлозы и сульфокислот (метан-, этил-, бензил-, *n*-толуол-, *n*-бромбензол- и *n*-нитробензолсульфокислот).

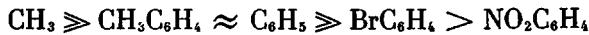
Поскольку в литературе имеются данные только о получении тозилатов и мезилатов целлюлозы, необходимо было разработать условия синтеза эфиров целлюлозы и других сульфокислот. Синтез эфиров целлюлозы и сульфокислот был осуществлен с использованием в качестве исходного материала целлюлозы, активированной переосаждением из раствора гидроокиси триэтилбензиламмония и инклюдированной пиридином. Реакция

протекает по схеме



где $R = \text{CH}_3 - ; \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - ; \text{C}_6\text{H}_5 - ; \text{BrC}_6\text{H}_4 - ; \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 -$.

Согласно полученным данным, степень замещения эфиров целлюлозы и сульфокислот зависит от структуры исходного препарата и строения радикала сульфокислоты. В реакции этерификации целлюлозы хлорангидриды сульфокислот могут быть расположены по реакционной способности в следующий ряд:



Были синтезированы эфиры целлюлозы со следующими максимальными степенями замещения по сульфонилоксигруппам: мезилаты — 2,32; тозилаты — 2,02; бензолсульфонаты — 1,86; *n*-бромбензолсульфонаты — 1,45; *n*-нитробензолсульфонаты — 1,94.

Таблица 1

Состав продуктов иодирования метан-, бензол- и *n*-толуолсульфонатов целлюлозы NaI в среде диметилформамида при 100°

Исходный эфир	Продолжительность реакции, часы	Содержание в продуктах реакции, %				Степень замещения продуктов реакции				Суммарная степень замещения	
		серы	иода	пиридин-вого азота		по сульфонилоксигруппам	по иоду	по пиридин-ниевым группам	по хлору		
				хлора							
Мезилат целлюлозы *	8	12,46	28,80	—	1,05	1,42	0,83	—	0,11	2,36	
	12	12,50	31,43	—	1,48	1,50	0,96	—	0,16	2,62	
	20	11,76	28,10	—	1,43	1,28	0,78	—	0,16	2,22	
	25	11,45	29,70	—	0,74	1,25	0,81	—	0,07	2,13	
	35	11,52	28,20	—	1,62	1,25	0,77	—	0,16	2,18	
Бензолсульфонат целлюлозы **	12	6,15	37,19	0,440	1,226	0,82	1,24	0,15	0,14	2,35	
	16	6,73	35,72	0,475	1,270	0,92	1,22	0,17	0,15	2,46	
	20	6,25	36,21	0,870	1,330	0,96	1,25	0,16	0,26	2,63	
Тозилат целлюлозы ***	12	6,33	31,08	0,550	0,908	0,70	1,10	0,16	0,10	2,16	
	16	5,48	37,15	0,450	1,330	0,69	1,11	0,13	0,19	2,12	
	20	5,88	35,70	0,750	0,990	0,76	1,14	0,07	0,12	2,09	

* $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_{0,25} (\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O})_{2,32} (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_{0,26}\text{Cl}_{0,24}$.

** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_{0,24} (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O})_{1,72} (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_{0,20}\text{Cl}_{0,14}$.

*** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_{0,21} (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O})_{1,74} (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_{0,23}\text{Cl}_{0,12}$.

При иодировании эфиров целлюлозы и сульфокислот в ацетоне не удалось количественно заместить сульфонилоксигруппы на атом иода. Для увеличения скорости реакции нуклеофильного замещения и степени замещения продуктов реакции была исследована возможность проведения реакции иодирования в диметилформамиде (ДМФА).

Данные о составе полученных продуктов приведены в табл. 1. Как видно, максимальная степень замещения сульфонилоксигрупп на атом иода для димезилата целлюлозы составляет 0,96; для эфира целлюлозы

и бензолсульфокислоты — 1,25 и тозилата целлюлозы — 1,14. Попытка получить более высокозамещенные иодезоксипроизводные целлюлозы путем повышения температуры иодирования до 140° не привела к положительным результатам.

Таблица 2
Влияние продолжительности реакции этерификации на состав алкил(арил) сульфонатов тритицеллюлозы

Сульфохлорид	Продолжительность реакции, часы	Содержание в продуктах реакции, %			Степень замещения продуктов реакции			Суммарная степень замещения
		серы	хлора	пиридин-и-кислоты	по сульфонильным группам	по хлору	по пиридинильным группам	
Метансульфохлорид	24	8,74 8,66	1,78 1,08	— 0,98	1,04 1,43	0,25 0,16	— 0,36	1,29 1,95
Этансульфохлорид	24	4,96	3,81	Следы	0,74	0,51	Нет	1,25
	48	5,96	4,23	Нет	1,12	0,72	Нет	1,84
	72	5,83	4,70	0,72	0,96	0,70	0,26	1,92
<i>n</i> -Толуолсульфохлорид	24	2,16	0,33	—	0,29	—	—	0,29
	240	4,90	0,45	1,18	0,86	—	0,47	1,33
		5,04	—	0,77	0,88	—	0,31	1,19
Бензолсульфохлорид	240	5,675	—	—	0,95	—	—	0,95
<i>n</i> -Бромбензолсульфохлорид	240	5,02	—	0,85	0,99	—	—	0,99
<i>n</i> -Нитробензолсульфохлорид	24	4,19	—	—	0,70	—	—	0,70
	48	3,91	—	—	0,66	—	—	0,66
	72	5,12	—	—	0,93	—	—	0,93
	240	4,80	0,64	3,25	0,91	0,11	0,48	1,50
		5,45	—	—	1,11	—	—	1,11

Для получения иодезоксцеллюлозы, содержащей атомы иода только у вторичных углеродных атомов, необходимо было использовать эфиры целлюлозы с блокированными первичными гидроксильными группами. Это позволило бы осуществить избирательную этерификацию вторичных гидроксильных групп сульфохлоридами и последующее замещение вторичных сульфонилоксигрупп на иод. Для осуществления поставленной задачи в качестве исходного продукта для сульфонилирования был использован тритиоловый эфир целлюлозы. Использование тритицеллюлозы дает возможность не только заблокировать первичные спиртовые группы, но и в значительной степени устранить побочные реакции нуклеофильного замещения, протекающие при получении эфиров целлюлозы и сульфокислот. Данные о составе продуктов сульфонилирования тритицеллюлозы приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, состав продуктов сульфонилирования тритицеллюлозы также зависит от строения сульфокислоты. Если этерификация хлорангидридами алифатических сульфокислот в течение 48 час. приводит к образованию эфира со степенью замещения по остаткам сульфокислот 1,12—1,43, то при действии хлорангидридов ароматических сульфокислот для получения продуктов такой же средней степени замещения необходимо увеличить время реакции до 240 час. Неожиданным оказался факт частичного замещения сульфонилоксигрупп, расположенных у вторичных углеродных атомов элементарного звена, ионами хлора и остатками пиридина. Общепринятая точка зрения о возможности протекания в мягких условиях побочных реакций нуклеофильного замещения только первичных сульфонилоксигрупп [10] полученными данными не подтверждена.

Синтезированные сульфонаты тритицеллюлозы были подвергнуты иодированию. Данные о результатах иодирования приведены в табл. 3. Согласно полученным данным, наибольшей реакционной способностью в этой реакции обладают *n*-нитробензолсульфонаты тритицеллюлозы. При иодировании этого эфира в течение 50 час. достигается степень замещения

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции иодирования на состав иоддезоксипроизводных сульфонатов тритицеллюлозы

Исходный продукт	Брутто-формула исходного продукта	Продолжительность реакции, часы	Содержание в продуктах реакции, %		Степень замещения продуктов реакции		Степень замещения
			серы	иода	по сульфониль-окис-группам	по иоду	
Мезилат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{1,0} \times$ $\times (CH_3SO_2O)_{1,04} \times$ $\times (OH)_{0,96}$	16 50	5,76 5,80	2,41 3,90	0,88 0,90	0,09 0,15	1,20 1,28
Этансульфонат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{1,05} \times$ $\times (C_2H_5SO_2O)_{0,98} \times$ $\times (OH)_{0,97}$	16 50	5,95 5,96	3,45 5,54	0,98 0,98	0,15 0,24	1,23 1,78
Тозилат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{0,99} \times$ $\times (CH_3C_6H_4SO_2O)_{0,86} \times$ $\times (OH)_{0,88}$	16 20 40 50 60	4,47 4,06 4,01 4,32 3,55	1,71 2,39 3,86 2,16 3,28	0,73 0,65 0,65 0,69 0,56	0,07 0,10 0,16 0,09 0,13	0,80 0,75 0,81 0,78 0,69
Бензосульфонат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{1,0} \times$ $\times (C_6H_5SO_2O)_{9,5}(OH)_{1,05}$	16 50	4,975 4,95	4,36 3,02	0,83 0,82	0,19 0,13	1,02 0,95
<i>n</i> -Бромбензолсульфонат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{1,05} \times$ $\times (BrC_6H_4SO_2O)_{0,99} \times$ $\times (OH)_{1,01}$	16 50 70 101	4,205 3,800 2,820 3,820	2,55 5,24 4,46 6,60	0,80 0,72 0,48 0,73	0,12 0,25 0,19 0,32	0,92 0,97 0,67 1,05
<i>n</i> -Нитробензолсульфонат тритицеллюлозы	$C_6H_7O_2(OTr)_{1,05} \times$ $\times (NO_2C_6H_4SO_2O)_{0,91} \times$ $\times (OH)_{0,97}$	16 50 70 101	4,06 2,70 2,16 2,24	5,15 9,67 10,35 12,00	0,75 0,48 0,37 0,39	0,24 0,43 0,46 0,52	1,23 1,22 1,40 1,13

0,43, в то время как для остальных эфиров образуются продукты со степенью замещения 0,25. Аналогичные данные о сравнительной реакционной способности эфиров целлюлозы и сульфокислот были получены при иодировании сульфонатов целлюлозы в ацетоне.

С целью получения более высокозамещенных иоддезоксипроизводных целлюлозы, реакцию иодирования проводили при более высокой температуре, равной 120°. В этих условиях были получены продукты с несколько более высокой степенью замещения по иоду (0,50). Иоддезоксицеллюлоза, полученная путем иодирования 6-O-тритил-2(3)-*n*-нитробензолсульфоната целлюлозы, была использована для получения целлюлозеена, содержащего двойные связи между вторичными углеродными атомами элементарного звена.

Дегидроиодирование препаратов иоддезоксицеллюлозы проводили действием концентрированного раствора KOH в абсолютном метаноле. Данные о составе препаратов 2,3(1,2)-целлюлозеена, полученного в процессе дегидроиодирования щелочью, приведены в табл. 4. Эти данные показывают, что в результате щелочной обработки происходит образование двойных связей, максимальное количество которых в принятых условиях реакции составляет 23—30 на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы.

Таблица 4

Состав препаратов 2,3 (1,2)-целлюлозы

Характеристика исходных веществ				Условия проведения реакции		Состав 2,3 (1,2)-целлюлозеена						Количество двойных связей на 100 элементарных звеньев	
содержание, %		степень замещения		продолжительность, часы	температура, °C	содержание, %		бройное число	степень замещения				
серы	иода	по сульфонильным группам	по иоду			серы	иода		по сульфонильным группам	по иоду			
3,27	3,17	0,53	0,13	96	20	1,42	1,74	7,3	0,22	0,88	23	22	
3,60	3,35	0,60	0,14	96	20	0,93	1,75	7,34	0,24	0,88			
2,69	5,10	0,43	0,20	120	20	0,64	2,00	9,4	0,20	0,15	30	30	
1,17	5,24	0,17	0,19	6	70	нет	0,68	10,3	0	0,03	30		
1,10	7,27	0,14	0,30	8	70	нет	1,88	8,1	0	0,06	23		

Экспериментальная часть

Синтез эфиров целлюлозы и арилсульфокислот осуществляли с использованием инклюдированной, невысушеннной хлопковой целлюлозы (обработка водным раствором NaOH, водой, метанолом, пиридином, абсолютным пиридином) и хлопковой целлюлозы, переосажденной из водного раствора гидроокиси триэтилбензиламмония, промытой затем водой, метанолом, пиридином и абсолютным пиридином.

К 1 г активированной целлюлозы прибавляли раствор 14,1 г *n*-толуолсульфохлорида (13,08 г бензолсульфохлорида; 13,3 г *n*-нитробензолсульфохлорида; 15,3 г *n*-бромбензолсульфохлорида) в 30 мл абсолютного пиридина и выдерживали при комнатной температуре в течение определенного времени. Продукт реакции осаждали в воду, промывали метанолом, а затем 24 часа экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета. В высушенных в вакууме при 60° препаратах определяли содержание серы, хлора и азота.

Синтез мезилата целлюлозы осуществляли по методике [11]. Иодирование эфиров целлюлозы и *n*-толуол-, *n*-бромбензол- и *n*-нитробензолсульфокислот осуществляли по методике [7].

Иодирование эфиров целлюлозы и метан-, *n*-толуол- и бензолсульфокислот осуществляли нагреванием в течение 8–60 час. в запаянной ампуле 1 г эфира целлюлозы с раствором сухого NaI, взятого в пятикратном избытке от теоретически необходимого, в диметилформамиде (модуль 20). Температура иодирования 100–140°.

Синтез тритиевых эфиров целлюлозы проводили по методике [12]. Синтез эфиров тритицеллюлозы и метан-, этил-, бензол-, *n*-толуол-, *n*-бромбензол- и *n*-нитробензолсульфокислот осуществляли в закрытой склянке при комнатной температуре в течение различного времени действием десятикратного мольного избытка соответствующего сульфохлорида (количество пиридина 40–60 молей).

Дегидроиодирование иоддезокси производных целлюлозы осуществляли 9%-ным раствором KOH в абсолютном метаноле при комнатной температуре и при 70° в течение различного времени.

Выводы

1. Впервые осуществлен синтез 2,3(1,2)-целлюлозеена путем дегидроиодирования 6-О-тритил-2(3)-иоддезоксицеллюлозы. Количество двойных связей в препаратах целлюлозеенов достигает 30 на 100 элементарных звеньев макромолекулы.

2. Синтезированы эфиры целлюлозы и эфиры тритицеллюлозы *n*-нитро- и *n*-бромбензолсульфокислотами, использованные в качестве исходных продуктов для получения иоддезокси производных.

3. Исследована сравнительная реакционная способность эфиров целлюлозы и эфиров тритицеллюлозы и метан-, этил-, бензол-, *n*-толуол-, *n*-нитро- и *n*-бромбензолсульфокислот в реакции иодирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 360.
 2. Д. Г. Димитров, Диссертация, 1968.
 3. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1953.
 4. Д. Г. Димитров, В. Б. Ачвал, Л. С. Антонюк, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А10, 1372, 1968.
 5. Л. С. Слеткина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965.
 6. Л. С. Слеткина, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 37, 1967.
 7. J. W. Oldham, J. K. Rutherford, J. Amer. Chem. Soc., 54, 366, 1932.
 8. C. J. Malm, H. J. Toughe, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2740, 1948.
 9. L. S. Morgan, L. U. Gitcher, J. Amer. Chem. Soc., 70, 375, 1948.
 10. R. S. Tipson, Advances Carbohydr. Chem., 8, 108, 1953.
 11. R. W. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1175, 1957.
 12. B. Helferich, H. Koster, Ber., 57, 587, 1924.
-

SYNTHESIS OF MIXED POLYSACCHARIDES ON THE BASIS OF CELLULOSE CONTAINING DOUBLE BONDS BETWEEN SECONDARY ATOMS IN THE ELEMENTARY UNIT

*L. G. Nikologorskaya, L. S. Gal'braikh, Yu. S. Kozlova,
Z. A. Rogovin*

Summary

Conditions of rising of mixed polysaccharide containing double bonds in 2,3(1,2)-position at reaction of iododesoxyderivatives of trytyl cellulose with KOH in methanol solution have been investigated.
