

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Братьевые сообщения*

*Том (Б) XIV*

1970

№ 11

## БРАТЬЕСТВО СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.54

### СИНТЕЗ СМЕШАННОГО ПОЛИСАХАРИДА, СОДЕРЖАЩЕГО В МАКРОМОЛЕКУЛЕ 2,3-АНГИДРОЦИКЛЫ МАННО-КОНФИГУРАЦИИ

*M. K. Белякова, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин*

Основными методами синтеза смешанных полисахаридов являются в настоящее время реакции меж- и внутримолекулярного нуклеофильного замещения. Возможность протекания реакции по тому или иному механизму и состав полученного полисахарида определяется, в первую очередь, строением замещаемой группы и нуклеофильного реагента. Определенное значение имеет также природа растворителя.

Для расширения возможностей направленного изменения строения и свойств полисахаридов нами проведено исследование синтеза смешанного полисахарида взаимодействием 2(3)-O-тозилцеллюлозы (степень замещения (С.З.)=0,54—0,8) с ацетатом лития в диметилсульфоксиде (ДМСО). Выбор ацетата лития был обусловлен высокой растворимостью литиевых солей в полярных аprotонных растворителях, что обеспечивало возможность проведения реакции при высокой концентрации нуклеофильного реагента.

Как было показано в [1], при взаимодействии 2(3)-O-тозилцеллюлозы с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле вследствие высокой основности метилата натрия на-

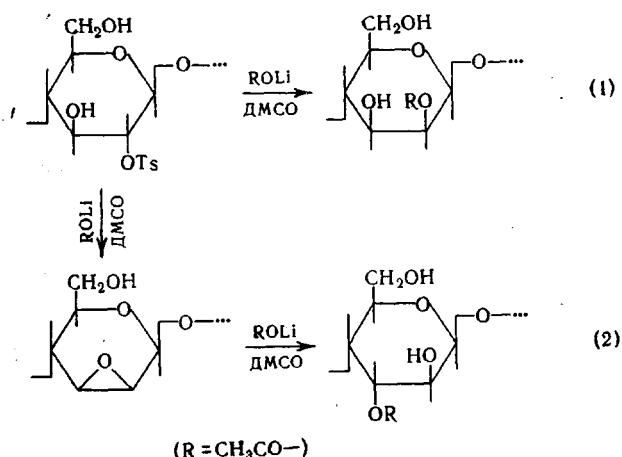
#### Состав продуктов взаимодействия 2(3)-O-тозилцеллюлозы с $\text{CH}_3\text{COOLi}$

Состав 2(3)- O-тозилцеллюлозы		Состав продукта реакции							Брутто-формула продукта реакции
		содержание серы, %	С. З. по го- мельным группам	содержание серы, %	содержание связанной уксусной кислоты, %	бромное чи- ло	содержание $\text{CH}_3\text{O}-$ групп,	С. З. по то- зилогруппам	С. З. по аце- тильным группам
8,30	0,7	1,52	5,62	0,80	9,14	0,08	0,17	49	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,25}(\text{OTs})_{0,08}$ $(\text{OCOCH}_3)_{0,17}(\text{O})_{0,49}$
8,30	0,7	0,21	7,16	0,00	8,70	0,01	0,24	47	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,38}(\text{OTs})_{0,01}$ $(\text{OCOCH}_3)_{0,21}(\text{O})_{0,47}$
8,65	0,74	1,70	5,95	3,00	8,87	0,09	0,19	48	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,21}(\text{OTs})_{0,09}$ $(\text{OCOCH}_3)_{0,18}(\text{O})_{0,48}$
8,19	0,63	0,84	2,13	—	11,00	0,04	0,06	60	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,13}(\text{OTs})_{0,01}$ $(\text{OCOCH}_3)_{0,06}(\text{O})_{0,8}$
9,14	0,8	2,40	6,13	—	11,23	0,14	0,12	61	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,13}(\text{OTs})_{0,11}$ $(\text{OCOCH}_3)_{0,12}(\text{O})_{0,61}$

ряду с реакцией замещения тозилоксигрупп в молекуле смешанного полисахарида происходило образование двойных связей и карбонильных групп. Использование другого нуклеофильного реагента создает принципиальную возможность устранения побочных реакций. Это предположение было подтверждено при исследовании состава продуктов бромирования смешанного полисахарида, полученного при взаимодействии 2(3)-O-тозилцеллюзы с ацетатом лития (таблица).

Как видно из этих данных, продукт реакции практически не содержит двойных связей (0,8—3 двойных связей на 100 элементарных звеньев).

В принятых условиях реакции возможно протекание как реакции межмолекулярного нуклеофильного замещения, в результате которой в молекуле полисахарида появляются звенья с манго-конфигурацией заместителей у вторичных углеродных атомов (схема 1), так и образование  $\alpha$ -окисных циклов с одновременным частичным или полным их раскрытием и появлением звеньев с альтро-конфигурацией заместителей (схема 2).



Как видно из приведенных в таблице данных, суммарная степень замещения продуктов реакции по ацетильным и тозилоксигруппам значительно ниже степени замещения исходной 2 (3)-O-тозилцеллюзы. Отщепление значительного количества вторичных тозилоксигрупп без одновременного их замещения на ацетильные при крайне незначительном содержании в продукте реакции двойных связей указывает на возможность протекания реакции по схеме (2) с сохранением некоторого числа 2,3-ангидроциклов.

Для определения количества 2,3-ангидроциклов продукты реакции обрабатывали концентрированным раствором  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле [1]. Согласно полученным данным, количество ангидроциклов составляет 0,49—0,61 на элементарное звено (60—85 % от вычисленного на основании предположения о количественном превращении 2(3)-O-тозилцеллюзы в 2,3-ангидроцеллюзу). При синтезе 2,3-ангидроцеллюзы щелочным омылением тритильтозилата целлюлозы [1] количество образующихся ангидроциклов составляет лишь 25—40 % от теоретического.

Образование 2,3-ангидроциклов в выбранных условиях реакции объясняется, по-видимому, возможностью протонизации гидроксильной группы  $\text{C}_3$  элементарного звена как вследствие высокой основности ацетата лития, так и в результате образования водородных связей с молекулами ДМСО [2].

Наличие в молекуле смешанного полисахарида некоторого количества ацетильных групп может объясняться протеканием реакции по схеме (1)

или (2) с частичным раскрытием  $\alpha$ -окисных циклов. Последнее предположение является более вероятным, учитывая наличие 2,3-ангидроциклов. Для окончательного выяснения схемы реакции был определен моносахаридный состав синтезированного смешанного полисахарида.

Известно [3], что в условиях ацетилирования 2,3-ангидроцеллюлозы происходит раскрытие  $\alpha$ -окисных циклов с образованием ацетатов смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья глюкозы и альтрозы. Отсутствие в полученном после раскрытия  $\alpha$ -окисных циклов смешанном полисахариде элементарных звеньев других сахаров явилось бы прямым доказательством протекания реакции по внутримолекулярному механизму. Для экспериментального выяснения этого вопроса было проведено ацетилирование ряда полученных препаратов смешанных полисахаридов, содержащих  $\alpha$ -окисные циклы, уксусным ангидридом в метиленхлориде в присутствии  $H_2SO_4$  [4]. Ацетильные группы в ацетатах смешанных полисахаридов омыляли в щелочной среде, продукты омыления подвергали гидролизу 72 %-ной  $H_2SO_4$ . Смесь сахаров разделяли методом хроматографии на бумаге в системах: этилацетат — пиридин — вода (2 : 1 : 2), бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5), бутанол — этанол — вода (40 : 11 : 19). На стартовую линию в качестве свидетелей были нанесены глюкоза, манноза и альтрозан (в кислой среде альтроза легко переходит в 1,5 : 1,6-ангидроальтрозу (альтрозан) [5]. При проявлении хроматограмм кислым фталатом анилина были идентифицированы глюкоза и альтроза и отсутствовало пятно, соответствующее маннозе. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наличие в смешанном полисахариде небольшого количества ацетильных групп свидетельствует о протекании в принятых нами условиях частичного раскрытия  $\alpha$ -окисных циклов ацетокси-ионом, а не прямого замещения тозилоксигрупп. Следовательно, взаимодействие 2(3)-О-тозилцеллюлозы с ацетатом лития в ДМСО протекает как реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

Методом количественной бумажной хроматографии было определено соотношение альтро- и глюкопиранозных звеньев в смешанном полисахариде, полученном при взаимодействии 2(3)-О-тозилцеллюлозы (С.З.= 0,65) с ацетатом лития. Смешанный полисахарид подвергали гидролизу 72 %-ной  $H_2SO_4$  (степень гидролиза 95 %), и смесь сахаров разделяли в системе этилацетат — пиридин — вода (2 : 1 : 2). В элюате определяли количество альтрозы и глюкозы анtronовым методом [6, 7]. Было найдено, что продукт гидролиза содержит 36 % глюкозы и 59 % альтрозы. Следовательно, в этих условиях все образовавшиеся 2,3-ангидроциклы раскрываются ацетокси-ионом с обращением конфигурации у атома  $C_3$ . Этот факт дает возможность сделать вывод о существовании в макромолекуле смешанного полисахарида  $\alpha$ -окисных циклов манно-конфигурации (в случае алло-конфигурации количество альтрозы должно составлять около 30 % [7]).

## Экспериментальная часть

Синтез 2(3)-О-тозилцеллюлозы был осуществлен дегидратацией титаном тозилата целлюлозы [8], полученного по методике [9].

Взаимодействие 2(3)-О-тозилцеллюлозы с ацетатом лития в диметильтулфоксиде. 1 г 2(3)-О-тозилцеллюлозы, 20 мл ДМСО и расчетное количество ацетата лития (5 г-моль на 1 г-моль тозилоксигрупп) загружали в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой. Реакцию проводили при 85° в течение 3 час. в токе аргона при интенсивном перемешивании. Реакция протекала в гомогенной среде. Продукт реакции высаживали из раствора в метанол, осадок промывали несколько раз дистиллированной водой до отсутствия ионов  $CH_3COO^-$  в фильтрате (проба с  $FeCl_3$ ), экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета, сушили в вакууме при 40° до постоянного веса.

## Выводы

1. Исследованы условия образования и состав смешанного полисахарида, полученного взаимодействием 2(3)-О-тозилата целлюлозы с ацетатом лития в среде диметилсульфоксида.

2. Показано, что реакция протекает по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения с образованием 2,3-ангидроциклов в количестве 60—85 % от теоретического. При последующем раскрытии α-окисных циклов путем ацетилирования образуется смешанный полисахарид, содержащий 36 % глюкозы и 59 % альтрозы.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
21 I 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 972, 1965.
- B. Casu, M. Reggiani, Tetrahedron, 22, 3061, 1966.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1396, 1966.
- А. В. Оболенская и др., Практические работы по химии древесины и целлюлозы, изд-во «Лесная пром-сть», 1965.
- N. V. Rosenfeld, N. K. Richtmyer, C. H. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2201, 1948.
- T. A. Scott, E. H. Melvin, Analyt. Chem., 25, 1650, 1953.
- N. K. Richtmyer, Advances in Carbohydrate Chem., 1, 37, 1945.
- B. Helferich, H. Koelsler, Ber., 57, 567, 1924.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Cellulos. Chem. Technol., 1, 11, 1967.

УДК 541.(64 + 12.031)

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛЕНОВ

*A. A. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская,  
Б. А. Охорзин*

В связи с необходимостью повысить термостабильность полимерных материалов большой интерес представляет новый класс полимеров с системой сопряжения — полиарилены, полученные методом окислительной дегидрополиконденсации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  [1—3]. Для получения термостойких материалов на основе этих полимеров последние необходимо перевести в неплавкое нерастворимое состояние.

В данной работе сделана попытка термомеханическим методом оценить способность полиариленов различной химической структуры к процессам отверждения при размягчении. Объектами для исследования были выбраны растворимые в бензоле полиарилены на основе нафталина (ПНФ), антрацена (ПА), смесей нафталина с бензолом (ПНБ) и антрацена с бензолом (ПАБ).

Термомеханические кривые сжатия (ТМК) полимеров приведены на рисунке.

Резкое увеличение деформации образцов при нагревании связано с их размягчением.

Остатки после снятия ТМК были перепрессованы и вновь исследованы в тех же условиях опыта. Как видно из рисунка, ТМК в случае ПНФ и ПАБ не воспроизводятся после повторного прессования образцов. При этом наблюдается повышение температуры размягчения ( $T_p$ ) полимеров, особенно резко выраженное в случае ПАБ, остаток которого после повторного снятия