

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 3

УДК 541.64:547.458.81

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В СУЛЬФОПРОПИЛОВОМ ЭФИРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

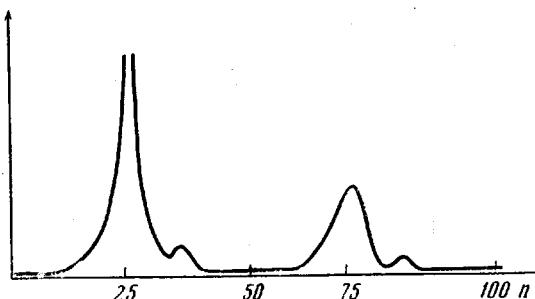
A. И. Усов, З. И. Кузнецова, В. С. Архипова

Ранее была подробно исследована реакция О-алкилирования целлюлозы некоторыми γ - и δ -сультонами [1], позволяющая в мягких условиях получать сульфоалкиловые эфиры целлюлозы, которые обладают рядом ценных свойств [2, 3]. Взаимодействие целлюлозы с сультонами описано также в работах [4, 5], однако до настоящего времени отсутствуют данные о сравнительной реакционной способности гидроксильных групп ангидро- β -D-глюкопиранозного звена целлюлозы в этой реакции.

Данная работа посвящена исследованию распределения заместителей в сульфопропилцеллюлозе (СПЦ) со степенью замещения (С.З.) 0,63, полученной при обработке щелочной целлюлозы пропансультоном [1]. При полном кислотном гидролизе модифицированного полисахарида была получена смесь веществ, которая при электрофорезе на бумаге в пиридинацетатном буфере ($pH = 4,5$) давала три зоны. Первая из этих зон является глюкозой, а две кислые зоны, электрофоретическая подвижность одной из которых в полтора раза больше другой, очевидно,— смеси ееmono- и ди-О-сульфопропиловых эфиров.

Смесь продуктов гидролиза разделяли препаративной ионообменной хроматографией на колонке с дауэксом 1×4 (HCO_3^-). Глюкозу элюировали с колонки дистиллированной водой, а ее сульфопропиловые эфиры — водным раствором бикарбоната триэтиламмония с концентрацией, линейно возрастающей от 0 до 1 M. Выходная кривая, полученная после определения во фракциях содержания углеводов по реакции с фенолом и серной кислотой [6], приведена на рисунке (D — оптическая плотность, n — номер фракции). В результате этого разделения глюкоза и ее моно- и ди-сульфопропиловые эфиры получены в мольном соотношении 1,6 : 1,0 : 0,33. Выделенные таким способом фракции эфиров глюкозы, как и следовало ожидать, неоднородны и представляют собой смеси изомеров, различающихся положением сульфопропиловых групп.

Фракция моноэфиров при электрофорезе на бумаге в боратном буфере ($pH = 9$) дает две зоны с подвижностями относительно глюкозы $M_c = -0,87$ (I) и 1,18 (II). Вещество I не обнаруживается на бумаге хлористым трифенилтетразолием, а после периодического окисления на бумаге



Разделение сульфопропиловых эфиров глюкозы на колонке с дауэксом 1×4 (HCO_3^-), алюент 0,5—1 M раствор бикарбоната триэтиламмония

выделяет формальдегид, обнаруживаемый ацетилацетоновым реагентом [8]. Вместе с меньшей электрофоретической подвижностью эти данные позволяют предположить, что вещество I является 2-О-сульфопропилглюкозой. Вещество II реагирует с хлористым трифенилтетразолием, но после периодатного окисления на бумаге выделяет лишь следы формальдегида. Эти данные наряду с большей электрофоретической подвижностью свидетельствуют о том, что II представляет собой 6-О-сульфопропилглюкозу с примесью меньшего количества 3-О-сульфопропилглюкозы.

Таблица 1

Периодатное окисление сульфопропиловых эфиров глюкозы

Фракция, №	Атом, №	Найдено, %			Вычислено, %			Соотноше- ние ком- понентов во фрак- ции
		IO ₄	CH ₂ O	HCOOH	IO ₄	CH ₂ O	HCOOH	
I	C ₂	3,1	1	1,85	3	1	2	—
	C ₃	3,69	0,26	3,2	3	1	2	
II	C ₆	—	—	—	4	0	4	1 : 2,8
	C ₂ — C ₆	2,2	0,46	0,75	2	0	1	
III	C ₂ — C ₃	2,2	—	—	2	1	1	1,2 : 1
	C ₂ — C ₃	—	—	—	—	—	—	

Таблица 2

Периодатное окисление сульфопропиловых эфиров сорбита

Фракция, №	Атом, №	Найдено, %			Вычислено, %			Соотно- шение ком- понен- тов во фракции	Продукты гидроли- за, мол. %
		IO ₄	CH ₂ O	HCOOH	IO ₄	CH ₂ O	HCOOH		
I	C ₀	—	—	—	—	—	—	—	54,2
	C ₂	3,1	1,0	1,9	3	1	2		
II	C ₃	3,73	1,25	2,58	3	2	1	1 : 3	20,5
	C ₆	—	—	—	4	1	3		
III	C ₂ — C ₆	2,15	0,39	0,83	2	0	1	1,55 : 1	3,5
	C ₂ — C ₃	—	—	—	2	1	1		
IV	C ₃ — C ₆	2,2	1,0	Следы	2	1	0	—	10,3
	C ₃ — C ₆	—	—	—	—	—	—		

Фракция ди-О-сульфопропилглюкозы электрофорезом на бумаге в боратном буфере разделена на две зоны с подвижностями по отношению к глюкозе $M_g = 1,15$ (III) и 1,4 (IV). По соображениям, аналогичным приведенным выше, можно предположить, что вещество IV, реагирующее с хлористым трифенилтетразолием, не выделяющее при периодатном окислении формальдегид и имеющее большую электрофоретическую подвижность, является 3,6-ди-О-сульфопропилглюкозой, а вещество III — смесью 2,6- и 2,3-ди-О-сульфопропиловых эфиров глюкозы.

Для выделения веществ I—IV был применен препаративный электрофорез на бумаге в боратном буфере. После элюирования с бумаги и удаления буфера вещества были получены в виде сиропообразных аммонийных солей.

Строение индивидуальных продуктов, а также соотношение между ними в тех случаях, когда они были выделены в виде смеси двух изомеров, охарактеризованы данными периодатного окисления. При этом для выделенных веществ I—III было определено мольное соотношение расхода периодата и образования формальдегида и муравьиной кислоты. По количеству CH₂O (наиболее точный аналитический метод) рассчитывали павеску вещества, выделяющегося формальдегид при окислении; это позволяло в случае двухкомпонентной системы вычислить содержание второго компонента по расходу периодата и определить соотношение между ком-

ионентами. Правильность расчетов подтверждалась определением НСООН. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты, полученные на основе периодатного окисления сульфо-пропиловых эфиров глюкозы, были подтверждены данными периодатного окисления сульфо-пропиловых эфиров сорбита, полученных восстановлением этих веществ боргидридом натрия (табл. 2). Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, соотношение найденных экспериментально значений расхода окислителя и образования формальдегида и муравиной кислоты во всех случаях согласуется с величинами, вычисленными, исходя из предполагаемого строения вещества.

В табл. 2 приведено процентное содержание в полимере всех продуктов гидролиза, рассчитанное по выходам фракций при ионообменной хроматографии на колонке и по соотношениям между изомерными сульфо-пропиловыми эфирами глюкозы, определенным методом препартивного электрофореза и периодатного окисления смешанных фракций.

Таким образом установлено, что реакция О-алкилирования пропан-сульфоном щелочной целлюлозы протекает преимущественно по С₂, подобно большинству других реакций алкилирования [9, 10]. На основании полученных данных рассчитано отношение реакционных способностей гидроксильных групп глюкопиранозного звена целлюлозы $K_2 : K_3 : K_6 = 4 : 1 : 2$.

Экспериментальная часть

Хроматография в системе растворителей этилацетат — уксусная кислота — муравиная кислота — вода = 18 : 3 : 1 : 4 и электрофорез в пиридиницетатном буфере (рН = 4,5) и боратном буфере (рН = 9) выполнены на бумаге «С» фабрики им. Володарского.

Зоны веществ на бумаге обнаруживали анилинфталатом, хлористым трифенилтетразолием [7] и ацетилацетоновым реагентом после периодатного окисления [10].

Оптическое вращение измерено на поляриметре Перкин — Элмер 141.

Сульфопропилцеллюлоза (С.З. = 0,63) получена по методу, описанному в работе [1], за 3 часа при 35° и мольном соотношении ангидроглюкоза : NaOH : пропансульфонат = 1 : 2 : 2. Степень замещения определена по содержанию серы.

Гидролиз 1 г СПЦ растворяли в 10 мл 72%-ной H₂SO₄, разбавляли 100 мл воды и нагревали 7 час. при 100—105°. Для нейтрализации добавляли небольшой избыток Ba(OH)₂, после чего пропускали в раствор CO₂. Осадок отделяли, многократно промывали водой, объединенные растворы упаривали в вакууме, получали сиропообразную смесь продуктов гидролиза, в которой, по данным хроматографии на бумаге, содержалась глюкоза и два вещества с R_f = 0,136 и 0,026; целлюбиоза в смеси отсутствует. При электрофорезе смеси в пиридиницетатном буфере обнаруживают глюкозу и две кислые зоны с M_g = 7,5 и 11,8.

Смесь продуктов гидролиза растворяли в 10 мл воды и наносили на колонку 1,5 × 50 см с анионитом даузекс 1 × 4 (HCO₃⁻).

Колонку промывали 3—4 л дистиллированной воды, элюят упаривали, получали 254 мг глюкозы. Затем элюирование проводили 700 мл водного раствора бикарбоната триэтиламмония с концентрацией, градиентно возрастающей от 0 до 0,5 и 600 мл раствора той же соли с концентрацией, возрастающей от 0,5 до 1 моля, со скоростью ~30 мл/час. Собирали фракции по 12 мл; из каждой третьей фракции отбирали по 0,5 мл для определения содержания сахаров фенолсерным методом [8] (рисунок). Фракции, соответствующие пикам выходной кривой (А и Б), объединяли и упаривали, получали сульфопропиловые эфиры глюкозы в виде триэтиламмониевых солей: фракция А — выход 408 и фракция Б — 185 мг. Фракция А, однородная в пиридиницетатном буфере (M_g = 7,5), представляет собой смесь моно-О-сульфопропилглюкоз. Найдено, %: С 43,9; Н 8,52; S 7,96. C₁₅H₃₄O₇NS. Вычислено, %: С 44,5; Н 8,42; S 7,92. При электрофорезе в боратном буфере эта фракция дает две зоны M_g = 0,87 (I) и 1,18 (II).

1 г фракции А разделяли препартивным электрофорезом на бумаге в боратном буфере. Вещества элюировали водой; элюаты после обработки катионитом КУ-2 (H⁺) упаривали с метанолом для удаления борной кислоты, растворяли в воде, прибавляли несколько капель NH₄OH и снова упаривали, получали аммонийные соли I, выход 205 мг; (α)_D²⁰ + 43,4° (c = 0,73; CH₃OH) и смесь II, выход 138 мг, (α)_D²⁰ + 39° (c = 0,54; CH₃OH).

Фракция Б, также однородная при электрофорезе в пиридиницетатном буфере (M_g = 11,8), представляет собой смесь ди-О-сульфопропилглюкоз и при электрофорезе в боратном буфере дает две зоны с M_g = 1,15 (III) и 1,41 (IV).

Восстановление. Раствор 50 мг NaBH₄ в 10 мл воды добавляли к раствору 50 мг вещества (I—IV) в 5 мл воды; через 24 часа обрабатывали избытком катионита

КУ-2 (H^+), раствор упаривали, добавляя метанол для удаления борной кислоты, затем прибавляли NH_4OH и упаривали; получали аммонийную соль сульфопропилового эфира сорбита; выход 95%. Полноту восстановления определяли по отсутствию реакции с анилинфталатом.

Периодатное окисление. К 4 мл водного раствора, содержащего $\sim 10\text{ мг}$ вещества, добавляли 10 мл 0,022 M водного раствора $NaIO_4$. Окисление проводили в темноте в течение 3—5 суток при $pH = 4,3$. Расход периода определяли спектрофотометрическим методом [11] в разбавленной в три раза аликовете при $\lambda = 305\text{ нм}$. Количество выделяющегося формальдегида определяли спектрофотометрически с помощью ацетилацетонового реактива [12]; количество муравьиной кислоты — титрованием 0,01 н. раствором $NaOH$ после разрушения избытка окислителя в аликовете этиленгликолем [13].

Выводы

1. Исследовано распределение заместителей в сульфопропиловом эфире целлюлозы со степенью замещения 0,63.

2. Найдено, что гидроксильные группы ангидро- β -D-глюкопиранозного звена в реакции O-алкилирования щелочной целлюлозы пропансульфоном по реакционной способности располагаются в ряд $C_2 > C_6 > C_3$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, В. С. Архипова, В. М. Простякова, Высокомолек. соед., **B10**, 438, 1968.
2. Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, К. Ф. Паус, В. М. Простякова, Л. М. Лозукина, Авт. свид. 201273; Бюлл. изобретений, 1967, № 18.
3. К. Ф. Паус, Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, В. М. Простякова, Л. М. Лозукина, В. С. Архипова, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 7, 47, 1969.
4. J. Helberger, G. Maneck, R. Heyden, Ann. Chem., **565**, 22, 1949.
5. G. Natus, E. Goethals, J. Macromolec. Sci., **A2**, 489, 1968.
6. M. Dubois, R. A. Gilles, J. R. Hamilton, P. A. Rebers, F. Smith, Analyt. Chem., **28**, 350, 1956.
7. W. E. Trevelyan, D. P. Proctor, J. S. Harrison, Nature, **166**, 444, 1950.
8. J. B. Weiss, J. Smith, Nature, **215**, 638, 1967.
9. J. Croop, Svensk. papperstidn., **63**, 247, 1960.
10. В. А. Деревицкая, Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, **26**, 1466, 1956.
11. G. V. Marinetti, G. Rouser, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 5345, 1955.
12. V. E. Vaskovsky, S. V. Isay, Analyt. Biochem., **30**, 25, 1969.
13. J. R. Dyer, Methods Biochem. Anal., **3**, 111, 1954.

УДК 620.183:541 (8+64)

О СТРУКТУРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ

**М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Л. И. Мекеницкая,
Л. М. Шульпина, Ю. Б. Америк, Л. К. Голова**

В работе [1] было показано, что свойства изотактического высокомолекулярного полиметилметакрилата (ПММА) отличаются от свойств изотактического низкомолекулярного ПММА и высказано предположение о существовании стереокомплексов [2] в растворе ПММА с содержанием 70% изотактического стереоизомера.

С целью изучения состояния высокомолекулярного изотактического ПММА в разбавленных растворах было исследовано влияние температуры на их светорассеяние, двойное лучепреломление в потоке и вязкость.