

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 4

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.458.82:543.87

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Простые эфиры целлюлозы с реакционноспособными, в частности альдегидными и кетонными группами, являются промежуточными соединениями для получения ряда новых растворимых производных, которые могут найти применение в нетрадиционных для целлюлозы областях. До настоящего времени такие производные простых эфиров целлюлозы не были известны.

Альдегидсодержащие простые эфиры (метил-, карбоксиметил-, оксиэтил-) целлюлозы, как было сообщено нами ранее [1], легко могут быть получены периодатным окислением в водном растворе. Содержание альдегидных групп при этом лимитируется содержанием свободных гликоловых группировок в простых эфирах целлюлозы.

Нами синтезированы простые эфиры целлюлозы, содержащие кетогруппы, окислением в гомогенных условиях при комнатной температуре смесью уксусного ангидрида с ДМСО, реагентом, примененным ранее для окисления целлюлозы [2] и тозилцеллюлозы [3]. Из-за наличия в исходных простых эфирах некоторого количества вторичных и свободных первичных гидроксильных групп в продуктах реакции наряду с кетонными образуется небольшое число альдегидных групп. Высокие степени окисления достигаются при соотношении эфир целлюлозы : уксусный ангидрид : ДМСО = 1:5:50. За 100 час. содержание кетогрупп в расчете на 100 элементарных звеньев достигает для метилцеллюлозы (с $\gamma=160$) и оксиэтилцеллюлозы (с $\gamma=130$) 75 и 40, а альдегидных — 9 и 11 соответственно. При этих условиях карбоксиметилцеллюлоза (с $\gamma=75$) в натриевой форме не окисляется, а в Н-форме окисляется лишь частично.

Содержание кетогрупп в окисленных эфирах целлюлозы определено гидроксиламинным методом; в ИК-спектрах окисленной метилцеллюлозы и оксиэтилцеллюлозы имеются интенсивные полосы поглощения при 1735 см^{-1} , которые обусловлены валентными колебаниями именно кетогруппы.

Образование альдегидных групп наряду с кетонными в простых эфирах целлюлозы, окисленных смесью уксусного ангидрида с ДМСО, подтверждается тем, что при обработке продуктов окисления NaClO_2 часть карбонильных групп окисляется до карбоксильных, количество которых оказывается равным содержанию альдегидных групп.

Исследование химических свойств синтезированных простых эфиров целлюлозы с альдегидными и кетонными группами показало, что они легко вступают в реакцию с первичными аминами, гидразидами и гидразинами.

Х. У. Усманов, Ш. Наджимутдинов,
А. А. Сарымсаков

Поступило в редакцию
4 VII 1973

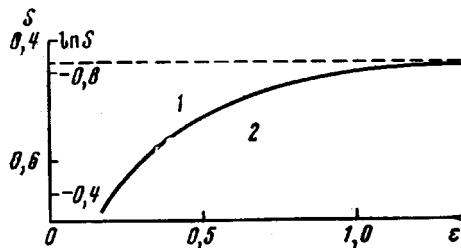
ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Наджимутдинов, Х. У. Усманов, А. А. Сарымсаков, ВИНИТИ, Деп. № 3706—71 от 22.XI.1971.
 2. K. Bredereck, Tetrahedron Letters, 8, 695, 1967.
 3. Р. Г. Крылова, В. А. Арипханов, О. П. Голова, Высокомолек. соед., Б11, 163, 1969.
-

УДК 541.64:532.7

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

В работе [1] методом Монте-Карло исследовали образование внутримолекулярной компактной структуры (внутримолекулярной конденсации) при росте энергии притяжения между звенями модельной цепи, контактирующими в пространстве. Мы показали, что для короткой цепи, обладающей вторичной структурой, т. е. содержащей неупорядоченные гибкие (клубкообразные) и упорядоченные жесткие (например, спиральные) участки, протяженность которых n и степень линейной упорядоченности θ определяли параметрами Зимма — Брэгга S и σ [2], существует два типа компактных структур: структура 1 с практически нулевой степенью упорядоченности $\theta \approx 0$ и кристаллоподобная структура 2 с высокой степенью линейной ($\theta \approx 1$) и пространственной упорядоченности. Полученный результат аналогичен результату теории, развитой



Кривая равновесия фаз для структур 1 и 2. Пунктир — критическое значение S

Флори [3] для анализа блочного состояния полимеров, характеризующихся слабой линейной кооперативностью ($\sigma \approx 1$). Очевидно, что эффекты упаковки и упорядочения цепей должны играть сходную роль как при межмолекулярной (происходящей при увеличении плотности системы), так и при внутримолекулярной (происходящей при увеличении энергии притяжения ϵ) конденсации. Однако существующие аналитические теории внутримолекулярных переходов клубок — глобула не учитывают этих эффектов.

Мы построили аналитическую теорию внутримолекулярной компактной структуры цепей с сильной линейной кооперативностью ($\sigma'' \leq 0,01$) с учетом эффектов упаковки. Свободная энергия макромолекулы в компактном состоянии при фиксированном значении ϵ может быть с хорошим приближением представлена в виде: $F = F_1(\theta, n) + F_2(\theta, n, \rho, \gamma)$, где F_1 — свободная энергия развернутой макромолекулы (при $\epsilon=0$), зависящая от характеристик вторичной структуры θ и n ; F_2 — свободная энергия дальних взаимодействий, полученная методами [3—5], зависящая также от средней плотности системы ρ и параметра упорядоченности системы γ . При $S < 1$ существует два минимума F , отвечающих устойчивым конденсированным состояниям макромолекулы: изотропной неупорядоченной структуре с $\theta \approx 0$ (структуре 1) и плотноупакованному кристаллоподобному упорядоченному состоянию с $\theta \approx 1$, $\rho \approx 1$, $\gamma \approx 1$ (структуре 2). На рисунке представлена кривая равновесия фаз для структур 1 и 2. Структура 2 образуется при увеличении ϵ , только если константа равновесия между упорядоченной и неупорядоченной структурой в линейной цепи S пре-