

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci., 42, 2605, 1964.
2. K. C. Brinker, D. D. Cameron, Пат. США 2904537, 1959; Chem. Abstrs, 53, 14582, 1959.
3. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
5. Л. Стойкеску-Кривец, Е. Манталута, Т. Неауту, Материалы Международного симпозиума по полимерам, «Мир», 1967, стр. 291.
6. K. Macura, Th. Lieser, Leibigs Ann. Chem., 564, 64, 1949.
7. K. Macashiro, H. Masanori, K. Taisuke, M. Sintyu, T. Daishi, Сб. 19-ый ежегодный симпозиум Японского полимерного о-ва, Токио, 1970, вып. 1, стр. 197. Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1970, № 21, 7.
8. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Н. В. Носенко, Ж. органич. химии, 3, 15, 1967.

УДК 541. 64:547.458.81

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АМИЛОЗЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. А. Назарына, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин

Одним из интересных и теоретически важных направлений научных исследований в современной химии полисахаридов является изучение влияния различий в строении макромолекул полисахаридов на их свойства и реакционную способность в различных реакциях, например этерификации и О-алкилирования. В последнее время появился ряд работ по сравнительному исследованию процессов этерификации целлюлозы и других, близких к ней по строению полисахаридов, — декстрана, отличающегося от целлюлозы типом связи между элементарными звеньями [1], смешанного полисахарида, содержащего звенья альто- и глюкопиранозы [2], смешанного полисахарида, содержащего звенья глюко- и 3,6-ангидроглюкопиранозы [3], ксилаана [4]. Значительный интерес представляет сравнительное исследование процесса этерификации целлюлозы и наиболее близкого к ней по химическому строению полисахарида — амилозы, линейного компонента полисахаридного комплекса крахмала, состоящего, подобно целлюлозе, из ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,4-глюкозидными связями.

Амилоза, подобно целлюлозе, может находиться в различных структурных кристаллических модификациях — V и B [5–8]. Если для структурных модификаций целлюлозы (природной целлюлозы и гидратцеллюлозы) известны данные о различии в скорости их ацетилирования [9, 10], то сравнительные данные о скорости ацетилирования структурных модификаций амилозы в одних и тех же условиях отсутствуют. В то же время ввиду различий в локализации водородных связей эти структурные модификации амилозы, по-видимому, должны различаться по реакционной способности. Поэтому представляло интерес провести сравнительное исследование процесса ацетилирования целлюлозы и двух структурных модификаций амилозы.

В качестве исходных соединений использовали природную (хлопковую) целлюлозу и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), имевшую такую же физическую форму, как и амилоза, а также две структурные модификации амилозы V и B. Амилозу типа V выделяли из картофельного крахмала по методу Шоха [11]. Амилозу типа B выделяли из крахмала по методике [12].

Для проведения ацетилирования в сравнимых условиях применяли наиболее часто употребляемые для ацетилирования целлюлозы смеси реагентов, обеспечивающие проведение реакции в гетерогенной и гомогенной средах. Для ацетилирования в гетерогенной среде применяли смесь бензол — уксусный ангидрид, содержащую 40% уксусного ангидрида и 60% бензола (модуль 30, температура 30°, концентрация катализатора $[HClO_4] \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Как видно из рис. 1, в гетерогенной среде амилоза V ацетилируется с несколько большей скоростью, чем природная целлюлоза. В тех же условиях амилоза B практически не ацетилируется (за 6 час. получен эфир со степенью замещения $n=0,17$).

При ацетилировании полисахаридов в присутствии растворителей об разующихся ацетатов влияние структуры исследуемых полисахаридов на скорость ацетилирования сказывается только в начальной стадии реакции. Поэтому с целью устранения влияния структуры исследуемых полисахаридов на скорость реакции ацетилирование проводили в гомогеной среде смесями уксусный ангидрид — уксусная кислота и уксусный ангидрид — метиленхлорид, содержащими 40% уксусного ангидрида (модуль 10, температура 30°, концентрация катализатора $[HClO_4] \cdot 10^{-2}$ моль/л).

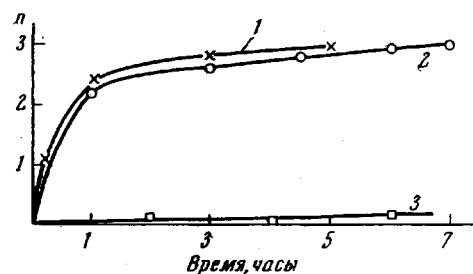


Рис. 1. Сравнительная скорость ацетилирования амилозы V (1), хлопковой целлюлосной (2) и амилозы B (3) ацетилирующейся за 1,5–2 часа, в то время как для получения триацетата целлюлозы необходимо 10–12 час.

При ацетилировании в этих условиях, как и при ацетилировании в гетерогенной среде, другая структурная модификация амилозы (амилоза B) также обладает крайне низкой реакционной способностью. Даже при ацетилировании в течение 160 час. n ацетата амилозы B достигает лишь 0,4. При проведении реакции в среде метиленхлорида также наблюдается бо-

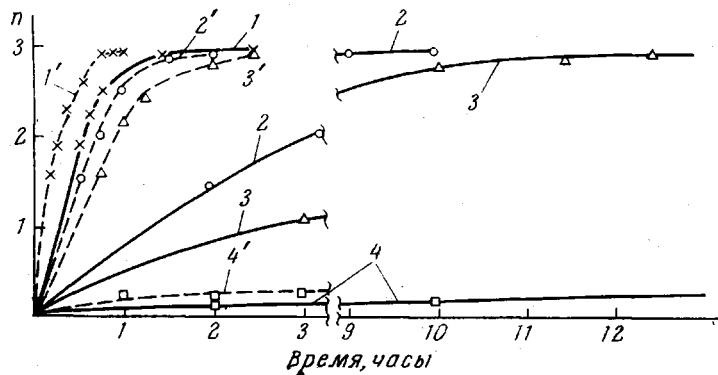


Рис. 2. Сравнительная скорость ацетилирования амилозы V (1, 1'), хлопковой целлюлозы (2, 2'), МКЦ (3, 3') и амилозы B (4, 4') в уксуснокислой среде (1–4) и среде CH_2Cl_2 (1'–4')

лее высокая скорость ацетилирования амилозы V по сравнению с целлюлозой. Амилоза B и в этих условиях ацетилируется крайне медленно и неполно. Так, за 3 часа был получен эфир с $n=0,28$, а за 160 час. проведения реакции — ацетат амилозы с $n=0,72$. В то время как реакционная способность амилозы V в реакции ацетилирования превышает реакционную способность препаратов природной целлюлозы, препараты амилозы того же химического состава, но другой структурной модификации обладают в принятых условиях этерификации крайне низкой реакционной способностью и значительно уступают по этому показателю всем известным структурным модификациям целлюлозы.

Приведенные данные представляют, по нашему мнению, существенный интерес и отчетливо выявляют влияние различий в конформации макро-

молекул и, по-видимому, взаимного положения групп OH в элементарном звене на реакционную способность полисахаридов. Согласно данным [5–8], амилоза V имеет спиральную структуру макромолекулярной цепи, стабилизация которой осуществляется внутримолекулярными водородными связями. Это, вероятно, приводит к значительному ослаблению интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Данные о строении амилозы В немногочисленны. Согласно [13], для амилозы В характерна линейная структура макромолекулярной цепи с прочными водородными связями между макромолекулами. Наряду с этим имеются данные [8] о возможности существования в амилозе В спиральной структуры иного типа с измененной конформацией элементарных звеньев (B1). Значительно более низкая реакционная способность амилозы В по сравнению как с целлюлозой, так и с амилозой V может быть, по-видимому, связана как с большей интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в амилозе В, так и с наличием в ней элементарных звеньев в конформации B1(3B).

Обе структурные модификации амилозы способны к взаимным превращениям. Если амилозу В растворить в формамиде и высадить в 80%-ную CH_3COOH с последующим вытеснением последней ледяной уксусной кислотой и провести ацетилирование такого продукта в уксуснокислой среде, то она ацетилируется примерно с той же скоростью, что и амилоза V. При обработке амилозы V водой она снова переходит в неактивную форму В, и скорость ее ацетилирования соответственно резко снижается. Такой взаимный переход отдельных структурных модификаций путем указанных обработок может быть осуществлен несколько раз.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
16 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Скокова, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., *B13*, 24, 1971.
2. И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., *B13*, 66, 1971.
3. Л. П. Ткачева, Э. Л. Аким, Л. С. Гальбрайх, Высокомолек. соед., *A13*, 1819, 1971.
4. М. С. Дудкин, Успехи химии, *31*, 1179, 1962.
5. С. Я. Френкель, Успехи химии, *19*, 490, 1950.
6. R. E. Rundle, D. J. French, J. Amer. Chem. Soc., *65*, 1707, 1963; F. F. Mikus, R. M. Hixon, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., *68*, 1115, 1946.
7. W. Banks, C. T. Greenwood, Biopolymers, *11*, 315, 1972.
8. R. H. Marchessault, A. Sarko, Advances Carbohydr. Chem., *22*, 421, 1967.
9. З. А. Роговин, М. С. Свердлин, Ж. прикл. химии, *12*, 1170, 1939.
10. Н. И. Кленкова, О. Л. Кулакова, Н. Д. Цимара, Е. И. Хлебосолова, Ж. прикл. химии, *35*, 2778, 1962.
11. T. J. Schoch, Advances Carbohydr. Chem., *1*, 247, 1945.
12. В. И. Деулин, Получение амилозной и амилопектиновой фракций крахмала и перспективы их применения, ЦИНТИпищепром, 1968.
13. R. E. Rundle, L. Daasch, D. French, J. Amer. Chem. Soc., *66*, 130, 1944.

УДК 541.64:547(26+313.2)

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

НА СИСТЕМЕ $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$

В СРЕДЕ АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян

Олигомеризация протекает в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из соединений переходных металлов (преимущественно галогенидов и алcoxидов Ti, Zr, Ni) и характеризующихся высокой кислотностью по Льюису, алюминийорганических соединений $-\text{RAlCl}_2$, $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в среде бензола, толуола, хлорбензола, пропилена, хлористого этила и т. п. [1–10]. Процесс олигомеризации этилена на указанных катализаторах