

УДК 541.64:547.458.81

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

© 1993 г. Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, В. Г. Алексеева

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344103 Ростов-на-Дону, пр. Ставки, 194/3

Поступила в редакцию 12.03.93 г.

Предложен простой метод химического модифицирования целлюлозы на основе "гидрофобной мерсеризации" целлюлозы в суперосновной среде (ДМСО – твердый гидроксид натрия) с последующим О-алкилированием (ацилированием). В качестве алкилирующих (ацилирующих) агентов использованы метилсульфат, бензилхлорид, ацетангидрид, метилбромоацетат, дитозилат триэтиленгликоля, *n*-толуолсульфонил(тозил)хлорид. Метод значительно упрощает получение ацетил- и метоксикарбонилметилцеллюлозы. Последняя использована далее для введения в полимерную цепь целлюлозы коронандных и подандных фрагментов. О-Тозилирование заканчивается образованием ангидропроизводных. О-Алкилирование дитозилатом триэтиленгликоля приводит к производным с подандными фрагментами, обладающим выраженной способностью связывать ионы калия. Предложен качественный метод обнаружения указанной способности в нерастворимых полимерах. Показана возможность получения доступных полимерных катализаторов межфазного переноса с потенциальной энантиоселективной активностью.

Химическое модифицирование (поверхностная обработка) целлюлозы, т.е. введение ее в реакции О-замещения с максимальным сохранением структуры, использованное для получения огнестойких волокон целлюлозы [1] и анионитов [2], пригодно для получения полимерных катализаторов межфазного переноса [3], которые должны обладать механической прочностью для многократного использования в технологических целях [4]. К тому же такие катализаторы хиральны и потому перспективны для реализации асимметрических реакций межфазного катализа (МФК) [5]. Не считая единственной попытки в этом направлении [6], систематические исследования такого рода, насколько нам известно, не проводились.

Из реакций О-замещения целлюлозы наиболее распространены реакции О-алкилирования, которые осуществляются в основном в водных средах [2, 7 - 9], что сопровождается повышенным расходом щелочи, побочными реакциями и требует специальных приемов активирования целлюлозы [2, 7 - 14]. Поскольку получаемые при этом эфиры целлюлозы имеют большое практическое значение, усовершенствование способов их производства является первостепенной задачей. К попыткам такого рода следует отнести гомогенное О-алкилирование целлюлозы [2, 8, 9], применение МФК [5], использование раствора целлюлозы в смеси ДМСО-формальдегид [16]. Почти все эти подходы не вышли, однако, из стадии лабораторных исследований. Поскольку хи-

мическое модифицирование целлюлозы означает использование гетерогенных реакций, мы обратили внимание на систему ДМСО–тврдый гидроксид натрия, являющуюся суперосновной средой вследствие малой сольватации и связанной с этим высокой химической активностью гидроксид-ионов [17]. Эта система, ведущая свое происхождение от метода Куна исчерпывающего О-метилирования сахаров в системе ДМСО–оксид бария [18, 19], успешно использована [20, 21] для исчерпывающего О-алкилирования моносахаридов. В случае целлюлозы эта система привлекательна еще и тем, что ДМСО является эффективным агентом набухания целлюлозы [16]. Действительно, полученные нами предварительные результаты [22, 23] показали перспективность использования суперосновных сред для химического модифицирования целлюлозы, причем авторам известен лишь единственный случай [24] раннего использования такого подхода. Настоящая работа представляет детальное описание полученных при этом, а также новых экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошкообразную целлюлозу (ТУ 6-09-3575-74), фракция 0.25 - 0.5 мм. Метилсульфат, бензилхлорид ацетангидрид, метилбромоацетат и ДМСО применяли без дополнительной очистки. Дитозилат триэтиленгликоля получали

по методике [25]. Сонирование проводили в ультразвуковой посудомоечной установке "Techpan Type ИМ-4" мощностью 50 Вт. ИК спектры снимали на приборе "Specord IR-75". Степень замещения γ рассчитывали по содержанию углерода или азота.

Для проведения реакции О-замещения 1.8 г (1 сантимоль) целлюлозы в 15 мл ДМСО перемешивали 4 ч и оставляли на ночь. Затем при перемешивании добавляли 1.6 г (4 сантимоля) тщательно растертого гидроксида натрия и перемешивали еще 4 ч. Затем медленно, в течение 1 ч при перемешивании добавляли 4 сантимоля алкилирующего (ацилирующего) агента в 5 мл ДМСО. Перемешивание продолжали еще 6 ч, затем смесь разбавляли водой (100 мл) и при перемешивании нейтрализовали соляной кислотой. После фильтрования и промывания водой до отрицательной реакции на хлорид-ион остаток на фильтре промывали ацетоном (5×10 мл) (спиртом в случае ацетилцеллюлозы) и эфиром (5×10 мл) и высушивали в экскаторе над пентоксидом фосфора до постоянной массы.

При изучении действия ультразвука сонирование целлюлозы в ДМСО проводили 40 мин и смесь оставляли на ночь. После прибавления щелочи сонирование продолжали 60 мин, а после прибавления алкилирующего (ацилирующего) агента – еще 30 мин.

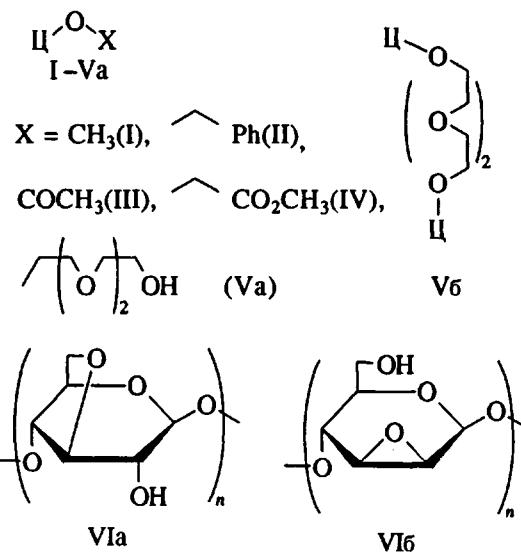
Аминолиз метоксикарбонилметилцеллюлозы осуществляли кипячением эквимолярной смеси компонентов в изопропаноле в течение 5 дней (15 мл изопропанола на 1 ммоль аминокомпоненты). Далее обрабатывали, как указано выше.

Тестирование на комплексообразующую способность продуктов проводили прибавлением 2 мл 0.025%-ного свежеприготовленного ацетонового раствора перманганата калия при комнатной температуре. Положительным результатом считали обесцвечивание раствора через 1 - 2 ч в закрытой пробирке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При суточном выдерживании целлюлозы в ДМСО с последующей обработкой гидроксидом натрия наблюдалось сильное набухание целлюлозы с почти полным растворением щелочи. Это свидетельствует об образовании щелочной целлюлозы с депротонированием гидроксилов аналогично мерсеризации целлюлозы в водной щелочи [2, 7 - 9, 13]. "Гидрофобно-мерсеризованную" целлюлозу вводили далее во взаимодействие с указанными агентами, что привело к образова-

нию продуктов I - VIa, VIb со степенью замещения γ около 100 (табл. 1).



Такоеmono-O-замещение характерно и для рутинных методов гетерогенного O-алкилирования целлюлозы [2, 7 - 9].

В отличие от остальных полученных продуктов монобензилцеллюлоза II показала ограниченную (10%) растворимость в 1,2-дихлорэтане, а моноацетилцеллюлоза III – хорошую (46%) растворимость в ацетоне и ограниченную (13%) – в дихлорэтане. Поскольку эти фракции также обладают степенью замещения, близкой к 100 (табл. 1), их происхождение не поддается объяснению. Отметим, что моноацетилцеллюлоза III получается [7] при частичном гидролизе триаце-

Таблица 1. Характеристики продуктов О-замещения целлюлозы в суперосновной среде

№ Образец,	Про- дукт	Выход*, %	γ	Найдено, %		Вычислено, % (в расчете на продукт с $\gamma = 100$)	
				C	H	C	H
1	Целлю- лоза	9	–	–	–	40.40	6.72
2	I	94	96	42.30	5.60	43.70	6.12
3	II**	96	92	53.34	5.70	58.20	5.90
4	III***	10	93	54.12	5.10	58.20	5.90
5	III**	64	92	43.60	5.84	47.30	5.30
6	III***	13	93	43.96	5.39	47.30	5.30
7	IV	78	96	41.55	5.38	43.20	5.60
8	Va, VIb	94	85	39.24	6.60	46.32****	6.64****
9	VIa, VIb	65	100	45.19	5.93	45.00	5.00

* В расчете на продукт с найденной γ .

** До фракционирования.

*** После фракционирования.

**** Расчет на эквимолярную смесь Va + Vb.

Таблица 2. ИК спектроскопические характеристики гидроксильного поглощения целлюлозы и продуктов О-замещения

Образец, №	$\nu, \text{см}^{-1}$	Индекс симметрии
1	3400*	0.5
2	3310**	0.42
3	3400*	0.28
3а	3314**	0.70***
4	3400****	0.55
5	3400*	0.70
5а	3328**	0.42***
6	3390****	0.48
7	3340**	0.69
8	3340**	0.65
9	3300**	0.48

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 1.

* В таблетке бромида калия.

** В масле.

*** После сонирования.

**** В пленке.

тилцеллюлозы, т.е. двустадийно. Более сложным двустадийным приемом является [2] обработка тозилицеллюлозы ацетатом калия в диметилформамиде. Предлагаемый способ одностадиен, что особенно важно ввиду широкого использования моноацетилцеллюлозы в производстве сигаретных фильтров.

Некоторые предположения относительно топохимии проведенных реакций можно было бы сделать, исходя из общих закономерностей реакций О-замещения целлюлозы [2, 26]: реагенты с небольшим и большим стерическим объемом атакуют преимущественно гидроксид при С-2 и С-6 соответственно. Хлорацетат натрия занимает, например, промежуточное положение и потому в соответствующем продукте, карбоксиметилцеллюлозе, замещение при С-2 несколько превышает замещение при С-6, что было подтверждено [27] данными спектроскопии ПМР. В случае стерически объемистого пропиленоксида теория предсказывает преимущественное замещение при С-6, однако данные ЯМР спектров свидетельствуют [28] о преимущественном замещении при С-2 и в этом случае. Вопрос о топохимии полученных продуктов остается открытым.

О характере О-замещения в полученных продуктах судили по индексу симметрии [7] (табл. 2), т.е. отношению коротковолновой и длинноволновой частей полуширины гидроксильной полосы в ИК спектре. Приведенная в работе [23] интерпретация индекса симметрии нуждается в уточнении.

Поскольку в гетерогенную реакцию [23] вступают прежде всего гидроксилы целлюлозы, слабо

связанные водородной связью (коротковолновая часть гидроксильной полосы), количество их в продукте должно уменьшиться, что выразится в падении индекса симметрии относительно исходной целлюлозы. Такая ситуация наблюдается в бензилцеллюлозе II (табл. 1, образец 3) и в меньшей степени в метилцеллюлозе I (образец 2). В ангидроцеллюлозе VIa, VIb (образец 9) индекс симметрии практически не меняется, причиной чему может служить восстановление числа гидроксилов со слабой водородной связью за счет участия ангидроциклов, а также вследствие ослабления сильных водородных связей между оставшимися гидроксилами в результате нарушения структуры целлюлозных волокон [7]. Перевес этой тенденции над первой проявляется в ацетилцеллюлозе III (образец 5), метоксикарбонилметилцеллюлозе IV (образец 7) и в триэтиленгликольцеллюлозе Va, Vb (образец 8). Поскольку в образцах 4 и 6, выделенных из органических растворителей, нативная структура целлюлозы полностью нарушена, следует ожидать [7] увеличения однородности замещения, т.е. роста индекса симметрии, что, однако, соблюдается лишь в бензилцеллюлозе II (табл. 1, образец 4).

Достойно внимания сохранение сложноэфирных групп в моноацетилцеллюлозе III и метоксикарбонилметилцеллюлозе IV (ИК поглощение при 1750 и 1740 см^{-1} соответственно), наблюдавшееся также [22] при О-алкилировании ацеталированных моносахаридов метилбромацетатом в суперосновной среде, что, вероятно, обусловлено практически безводной реакционной средой за счет обезвоживающего действия твердой щелочи. Настоящий метод получения синтетически важного сложного эфира IV выгодно отличается от опубликованных ранее с использованием опасного в обращении диазометана [29] или этерификации метанолом [30].

Представлялось заманчивым получить подандные структуры на основе целлюлозы, поскольку поданды – ациклические аналоги краун-эфиров (коронандов) доступнее последних, не уступают им в комплексирующей способности по отношению к катионам металлов групп IA и IIA и, следовательно, в межфазно-катализитической активности [31, 32], тем более что нами ранее были предприняты удачные попытки синтеза моносахаридных подандов в условиях МФК [33, 34]. С этой целью проводили О-алкилирование целлюлозы дитозилатом триэтиленгликоля в суперосновной среде. На основании отсутствия серы полученному продукту можно приписать строение как моно- (Va), так и дизамещенного производного (Vb). Ввиду невозможности различить указанные структуры, при расчете данных элементного анализа этот продукт рассматривали как эквимолярную смесь (Va, Vb), тем более что расчетные данные для обеих структур различаются мало.

Если для обнаружения комплексирующей способности в полимерах, растворимых в органических растворителях, используют качественно наглядный пикратный метод [35], то применяемое в случае нерастворимых полимеров взаимодействие с хлоридом металла [35] лишено наглядности. Предлагаемый нами метод обработки полимера ацетоновым раствором перманганата калия лишен этого недостатка, поскольку в случае соединения Va, Vb при этом наблюдается заметное обесцвечивание раствора, отсутствующее в случае исходной целлюлозы и остальных полученных продуктов.

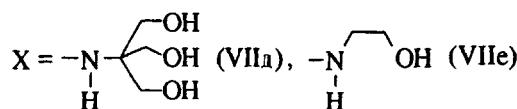
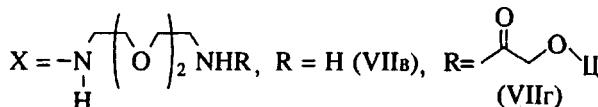
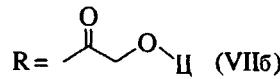
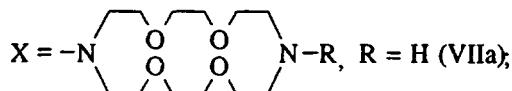
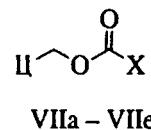
Испытуемый полимер должен быть, однако, достаточно гидрофобен для набухания в ацетоне, так как триэтиламиноэтилцеллюлоза показала положительный результат только после бензилирования в суперосновной среде. Метод основан на активировании перманганат-иона за счет комплексирования противоиона с последующим окислением гидроксилов.

Подандная активность продукта Va, Vb подтверждена его значительной катализической активностью при боргидридном восстановлении ацетофенона в условиях МФК (эти результаты будут опубликованы отдельно). Катализическую активность указанного продукта можно усилить за счет повышения гидрофобности путем бензилирования в суперосновной среде (поскольку катализаторы трехфазного катализа [36] должны набухать как в водной, так и в органической фазах), а также за счет введения более высокомолекулярных полиэтиленгликольных фрагментов. Исследования в этом направлении продолжаются.

Продукт O-тозилирования целлюлозы в суперосновной среде не содержит серы, а при взаимодействии с этиламином дает вещество с незначительным (1.73%) содержанием азота (вычислено для монозамещения 6.83%). Это свидетельствует о преимущественном замещении при C-6 с менее вероятным (около 25%) замещением при O-2. Затем происходит внутримолекулярная атака соседних депротонированных гидроксилов с образованием ангидропроизводных VIa, VIb с соотношением, близким к 4 : 1. 6-O-Тозильное произ-

водное целлюлозы образуется [37] при взаимодействии сухой целлюлозы с тозилхлоридом в безводном пиридине, что также отражает преимущественную тенденцию к O-замещению при C-6 в рассматриваемом случае.

Метоксикарбонилметилцеллюлоза IV – еще один источник межфазных катализаторов. Так, при аминолизе с аминами, содержащими коронандные или подандные группировки, образуются продукты VIIa - VIIe (табл. 3), характеризующиеся амидным ИК поглощением в интервале 1628 - 1670 см⁻¹. В ИК спектрах всех соединений VIIa - VIIe, за исключением соединения VIId, присутствует также поглощение сложноэфирной группы, что указывает на неполноту аминолиза и подтверждается данными по степеням замещения в табл. 3. Повышенный индекс симметрии во всех продуктах свидетельствует об участии введенных гидроксильных и аминогрупп в образовании слабых водородных связей.



Как и в случае вещества Va, Vb, продукты взаимодействия метоксикарбонилметилцеллюлозы IV с диаза-18-краун-6 и 1,8-диамино-3,6-диоксаоктаном рассматриваются как эквимолярные смеси VIIa, VIIb и VIIc соответственно.

Таблица 3. Характеристика продуктов аминолиза метоксикарбонилметилцеллюлозы VIIa - VIIe

Продукт	Выход*, %	γ	Найдено, %			Вычислено, % (в расчете на продукт с $\gamma = 100$)			Индекс симметрии
			C	H	N	C	H	N	
VIIa, VIIb	76	32	42.24	5.98	1.27	47.43	6.32	3.94**	0.63
VIIc, VIIg	49	23	41.35	5.90	1.20	43.54	5.60	4.61**	0.80
VIId	53	98	38.95	5.60	2.41	38.87	5.88	2.46	0.76
VIIe	63	39	40.30	5.66	1.92	39.36	6.32	4.87	0.65

* В расчете на продукт с найденной γ .

** В расчете на эквимолярную смесь альтернативных структур.

Для интенсификации реакции с бензилбромидом и метилбромацетатом проводили при повышенной температуре (водяная баня). Степень замещения при этом существенно не изменялась, но выходы заметно понизились, очевидно, за счет щелочной деструкции целлюлозы [13], что объясняет потемнение реакционной смеси. Судя по почти количественным выходам метил- (I) и бензилцеллюлозы (II) (табл. 1), такая деструкция при комнатной температуре не происходит, а пониженные выходы продуктов III, IV и VI_a, VI_b можно объяснить соответственно частичным дезацетилированием, гидролизом сложноэфирных групп и детозилированием с образованием водорастворимых продуктов, теряющихся при выделении. Это относится и к продуктам VII_a - VII_e, пониженные выходы которых (табл. 3) обусловлены повышенной водорастворимостью вследствие введения сильно полярных групп. Если взаимодействие целлюлозы с метилбромацетатом проводить при нагревании, то в ИК спектре полученного продукта наблюдается лишь карбоксилатное поглощение при 1600 см⁻¹, наблюдающееся и в ИК спектре натрийкарбоксиметилцеллюлозы, т.е. происходит гидролиз сложноэфирных групп. Сходное явление наблюдалось при увеличении продолжительности реакции при комнатной температуре.

Имея в виду результаты работ [13, 38] по использованию ультразвука для интенсификации реакций замещения целлюлозы, мы предприняли аналогичные изыскания для изученных реакций, причем сонирование производили как на стадии "гидрофобной мерсеризации", так и при О-замещении. В полученной при этом бензилцеллюлозе III выход возрос на 24%, а степень замещения практически не изменилась. С противоположным влиянием на выходы, возможно, связан обратный ход изменения индекса симметрии в обоих случаях (табл. 2, образцы 3, 3а, 5, 5а). Объяснить это пока не представляется возможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rogovin Z.A. // Успехи химии. 1959. Т. 28. № 7. С. 850.
- Rogovin Z.A. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
- Гольдберг Ю.Ш. Избранные главы межфазного катализа. Рига: Зинатне, 1989.
- Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. М.: Мир, 1983. Гл. 1.
- Rogovin Z.A. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. Гл. 6.
- Akelah A., Sherrington D.C. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. No. 4. P. 301.
- Петропавловский Г.А. Гидрофильные, частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
- Kennedy J.F., Phillips G.O., Wedlock D.J., Williams P.J. Cellulose and its Derivatives. Chemistry, Biochemistry, and Application. New York: Chichester; Brisbane, Toronto: Wiley, 1985.
- Роговин З.А., Гальбрахт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979.
- Gal'braich L.S., Rogovin Z.A. // Adv. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 87.
- Физические и химические аспекты активации целлюлозы. Тез. докл. Рига: Зинатне, 1981.
- Scheicher H., Philipp B. // Papier. 1980. B. 34. No. 12. S. 550.
- Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976.
- Голова Л.К., Куличихин В.Г., Панков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1795.
- Daly W.H., Galdwell J.D., Kien Van Plung. Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science. Polymer Science and Technology. New York: Plenum Press, 1984. V. 23. P. 36.
- Seymour R.B. // J. Coat Technol. 1977. V. 49. No. 626. P. 36.
- Паркер А. Успехи органической химии. М.: Мир, 1986. Т. 5. С. 5.
- Kuhn R., Trischman H. // Chem. Ber. 1963. B. 96. No. 1. S. 284.
- Srivastava H.C., Singh P.P., Harske S.N., Virk K.W. // Tetrahedron Lett. 1964. No. 10. P. 493.
- Cuicani I., Kerek F. // Carbohydr. Res. 1984. V. 131. No. 2. P. 209.
- Fügedi P., Nanasi P. // Carbohydr., Nucleos., Nucleot. 1981. V. 8. No. 6. P. 547.
- Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е., Сударева Т.П., Салмарская Н.Н., Алексеева В.Г., Метлущенко В.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 6. С. 1462.
- Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е., Алексеева В.Г., Метлущенко В.П. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 3. С. 668.
- Diamali M.G., Burba P., Lieser K.H. // Angew. Makromol. Chem. 1980. B. 92. No. 1442. S. 142.
- Сударева Т.П. Дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: Институт физической и органической химии РГУ, 1990.
- Jones D.M. // Adv. Carbohydr. Chem. 1964. V. 19. P. 219.
- Ho F.F., Kloziewicz D.W. // Anal. Chem. 1980. V. 52. No. 6. P. 913.
- Teruka G., Imai K., Oshima M., Chiba T. // Carbohydr. Res. 1990. V. 196. P. 1.
- Гальбрахт Л.С., Деревицкая В.А., Роговин З.А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 10. С. 1561.
- Сунь Тунь, Деревицкая В.А., Роговин З.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 11. С. 1625.
- Крон Т.Е., Цветков Е.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 483.
- Маркович И.С., Дзиомко В.М. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 562.
- Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е., Сударева Т.П., Тюменев В.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1393.
- Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е., Сударева Т.П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 589.

35. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986.
36. Regen S.L. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979. V. 18. No. 6. P. 421.
37. Каверзнева Е.Д., Иванов В.И. // *Изв. АН ССР. Отд. хим. н.* 1949. № 4. С. 369.
38. Сафонова В.В., Кленкова Н.И. // *Журн. прикл. химии.* 1969. Т. 42. № 11. С. 2636.

Chemical Modification of Cellulose in a Superbase Medium

Yu. A. Zhdanov, Yu. E. Alekseev, and V. G. Alekseeva

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University,
Stachki pr. 194/3, Rostov-na-Donu, 344104 Russia*

Abstract – A simple method of chemical modification of cellulose is proposed here. This method is based on the "hydrophobic mercerization" of cellulose in a superbase medium [such as the dimethyl sulfoxide (DMSO)–solid sodium hydroxide mixture] followed by O-alkylation (or acylation). Methyl sulfate, benzyl chloride, acetic anhydride, methyl bromoacetate, triethyleneglycol ditosylate, and *p*-toluenesulfonyl(tosyl) chloride were used as the alkylating (acylating) agents. This method appreciably simplifies the production of acetyl- and methoxycarbonylmethylcellulose. The latter is subsequently used to introduce coronand and podand moieties into the cellulose polymer chain. O-Tosylation results in the formation of anhydroderivatives. O-Alkylation with triethyleneglycol ditosylate gives derivatives with podand fragments and a marked ability to bind potassium ions. A qualitative method for detecting this ability in insoluble polymers is suggested. It offers an opportunity to obtain the available polymer phase-transfer catalysts with potential enantioselective activity.