

УДК 541.64:547.458.82:535.5

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1994 г. Н. А. Федякова*, Г. Р. Рахманбердиев**

*Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83

**Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы
700170 Ташкент, пр. М. Горького, 1а

Поступила в редакцию 03.08.93 г.

Методом дисперсии оптического вращения исследованы разбавленные растворы производных целлюлозы – ацетаты целлюлозы разной степени замещения, аминоацетат целлюлозы и ацетофталат целлюлозы, а также растворы модельных соединений – *d*-глюкозы и целлобиозы. Полученные данные показали, что частичное замещение гидроксильных групп в пиранозном цикле макромолекулы на группы разной природы приводит к изменению величины и знака удельного вращения их растворов. Однако связи оптической активности с объемом замещающих групп не обнаружено.

Оптическая активность занимает весьма своеобразное место в ряду физических свойств вещества. Она свойственна лишь определенному кругу соединений, обладает исключительной чувствительностью к изменениям структуры молекулы, т.е. характеризует особенности ее пространственного строения. Известно, что особенности пространственного строения молекул определяют различные свойства вещества, играют важную роль в процессах синтеза.

Применительно к целлюлозе и ее производным этот вопрос мало изучен. В работе [1] показано отсутствие данных о связи оптической активности с условиями синтеза, свойствами полимера и качеством изделий. Нет однозначных представлений о роли функциональных групп эфиров целлюлозы в оптической активности их растворов.

Так, например, авторы работ [2, 3] пытались показать влияние природы этерифицирующего агента на оптическую активность производных целлюлозы. Ими были получены триэфиры целлюлозы с алифатическими кислотами, начиная с уксусной и кончая пальмитиновой. При увеличении числа углеродных атомов в этерифицирующей кислоте отрицательная величина удельного вращения постепенно уменьшалась. Каких-либо объяснений причин изменения оптической активности в ряду триэфиров целлюлозы авторы не приводят.

В более ранней работе [4] показано, что замена небольших замещающих групп более объемистыми часто не вызывает изменения оптического вращения и, наоборот, обмен между двумя различными группами с приблизительно одинаковой

молекулярной массой может значительно повлиять на оптическое вращение.

Для выяснения причин изменения оптической активности производных целлюлозы при замене одних замещающих групп другими в пиранозном цикле макромолекул в настоящей работе впервые были изучены методом дисперсии оптического вращения разбавленные (0.5 мас. %) растворы аминоацетата целлюлозы, ацетофталата целлюлозы и ацетатов целлюлозы разной степени замещения, а также растворы модельных соединений – *d*-глюкозы и целлобиозы. Методика оценки оптической активности растворов подробно описана в работе [5].

В табл. 1 представлены результаты исследования оптической активности водных растворов. Полученные данные показывают, что частичное замещение гидроксильных групп в пиранозном цикле макромолекулы целлюлозы на группы разной природы приводит к изменению величины и знака удельного вращения растворов эфиров целлюлозы.

Однако следует заметить, что увеличение объема функциональных групп в ряду ацетилцеллюлоза–аминоацетат целлюлозы–ацетофталат целлюлозы не вызывает идентичных изменений оптической активности их растворов, т.е. связи оптической активности с объемом функциональных групп, вводимых в макромолекулу, в этом ряду не обнаружено. Более того, глюкоза и целлобиоза, имеющие одинаковые функциональные группы, также отличаются по величине удельного вращения. Различие в оптической активности глюкозы и целлобиозы (веществ одного функционального состава) можно объяснить различием в стереохимии: различием пространственного по-

Таблица 1. Дисперсия оптического вращения производных целлюлозы и модельных веществ

Соединение	Угол вращения при длине волны падающего света, нм								
	579	546	510	495	481	454	435	414	400
Глюкоза	51	57	68	72	76	88	94	109	114
Целлобиоза	31	39	46	52	57	63	67	72	78
Ацетилцеллюлоза	0	-2	-2	-5	-7	-11	-19	-21	-20
Аминоацетат целлюлозы	3	4	3	4	5	3	3	2	2
Ацетофталат целлюлозы	-14	-15	-21	-24	-27	-35	-39	-49	-54

ложения функциональных групп, конформацией пиранозного цикла и поворотной изомерии. Так как дифференцированно оценить вклад каждого указанного фактора в оптическую активность затруднительно, пространственное положение функциональных групп и конформацию пиранозного цикла целесообразно представить в виде понятия "конформационное состояние пиранозного цикла". В этом случае оптическая активность определяется конформационным состоянием пиранозного цикла и поворотной изомерией. Поскольку для глюкозы поворотная изомерия исключена, ее оптическая активность определяется конформационным состоянием пиранозного цикла.

Для целлобиозы и эфиров целлюлозы, по общепринятым представлениям, поворотная изомерия одинакова – пиранозные циклы повернуты относительно друг друга на 180° . Поэтому можно полагать, что оптическая активность димера и полимера, вероятнее всего, зависит от конформационного состояния пиранозного цикла.

Для подтверждения высказанного предположения исследовали растворы частично омыленных ацетатов целлюлозы, полученных при разной температуре омыления (табл. 2). Два образца ацетата целлюлозы одинакового функционального состава, например, содержащих 55% связанный уксусной кислоты, отличаются по величине и знаку удельного вращения. Исходя из общих представлений, для этих образцов одинакова и поворотная изомерия. Следовательно, различие в оптической активности возможно только за счет конформационного состояния пиранозных циклов макромолекул ацетатов целлюлозы.

Из данных табл. 2 также следует, что ацетаты целлюлозы вне зависимости от условий омыления по мере накопления групп OH постепенно переходят из левовращающих в правовращающие. Однако этот переход происходит при разном содержании связанной уксусной кислоты в полиме-

Таблица 2. Удельные вращения растворов частично омыленных ацетатов целлюлозы в уксусной кислоте

Температура омыления, °C	Угол вращения при содержании связанной уксусной кислоты, мас. %								
	54	55	56	57	58	59	60	61	62
59	-5	-6	-8	-12	-15	-17	-18	-19	-23
20	24	17	4	0	-9	-13	-16	-19	-23

ре, т.е. ацетаты целлюлозы с одинаковым качественным и количественным составом макромолекул могут иметь как положительные, так и отрицательные углы вращения.

Приведенный экспериментальный материал и неоднозначность литературных данных свидетельствуют о том, что оптическая активность растворов ацетатов целлюлозы связана не с количественным соотношением замещающих групп в пиранозном цикле макромолекул, а со стереохимией полимера, т.е. процесс полимераналогичного превращения производных целлюлозы спряжен с двумя процессами – химическим и стереохимическим. Последний может быть определяющим в свойствах полимера и качестве изделий на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Федякова Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Институт химии при Саратовском гос. ун-те, 1991.
- Чугаев Л.А. // Избр. тр. АН СССР. 1955.
- Федякова Н.А., Гембцик Л.С., Верхотина Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 686.
- Malm G.J., Menoh L.W., Kendal D.L., Histit G.D. // Ind. and Eng. Chem. 1951. V. 43. № 3. P. 688.
- Malm G.J., Tanghe L.J., Laird E.C., Smith G.D. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 16. P. 4105; 1952. V. 75. № 1. P. 80.

The Effect of Substituents on Optical Activity of Cellulose Derivatives

N. A. Fedyakova* and G. R. Rakhmanberdiev**

* Research Institute of Chemistry, Saratov State University, ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia

** Research Institute of Cotton Cellulose Chemistry and Technology,
pr. M. Gor'kogo 1a, Tashkent, 700170 Uzbekistan

Abstract – Dilute solutions of cellulose derivatives, viz, cellulose acetates with different degrees of substitution, cellulose aminoacetate, and cellulose acetophthalate were examined using optical rotatory dispersion. Solutions of model compounds, *d*-glucose and cellobiose, were also examined. The results obtained revealed that partial substitution of hydroxy groups of the pyranose ring by other groups of different nature changes the magnitude and the sign of the specific rotation of their solutions. However, optical activity showed no correlation with the size of substituting groups.