

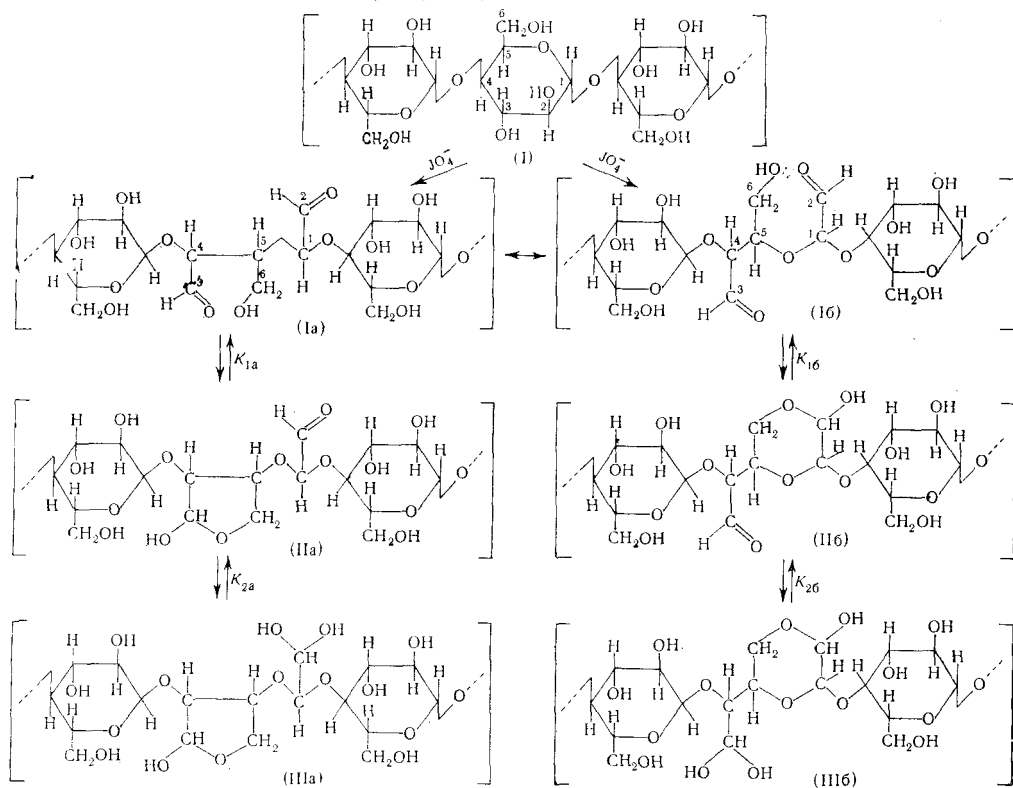
Ш. НАДЖИМУТДИНОВ, А. А. САРЫМСАКОВ,  
академик АН УзССР Х. У. УСМАНОВ

### СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию отдельных реакций диальдегидцеллюлозы (ДАЦ), причем для объяснения их механизма предложен ряд структур ДАЦ<sup>(1-3)</sup>. К сожалению, ни одна из этих структур не является универсальной и не в состоянии объяснить всего многообразия химических свойств ДАЦ. До настоящего времени не было сделано попытки более точно установить структуру ДАЦ, систематизировать и классифицировать ее реакции. Настоящее сообщение — первая попытка такого рода.

Анализ имеющихся экспериментальных данных позволил нам сделать предположение, что ДАЦ одновременно существует в различных структурных формах. Для доказательства этого предположения нами были проведены исследования химических и физико-химических свойств диальдегидов (ДА) целлюлозы и ее простых эфиров. Окисление целлюлоз проводили в водной среде периодатом натрия по методу<sup>(4)</sup>. В отличие от целлюлозы, окисление ее простых эфиров (ПЭЦ): карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ), метилцеллюлозы (МЦ) идет в гомогенной фазе. Поэтому скорости окисления ПЭЦ были в несколько раз выше, чем у целлюлозы<sup>(4, 5)</sup>.

Схема таутомерных превращений и гидратации ДАЦ



При периодатном окислении целлюлозы необратимо разрывается глюкопиранозный цикл и образуются звенья диальдегида, которые могут находиться в конфигурациях Ia и Ib.

Исходя из теоретических основ органической химии можно полагать, что альдегидные группы при комнатных и более низких температурах легко могут вступить в реакции простого присоединения с гидроксильными группами самой целлюлозы и молекулами воды (периодатное окисление целлюлозы всегда проводится в среде воды или содержащей примеси воды). Из них наиболее вероятной является присоединение первичного гидроксильного звена к альдегидной группе у углеродного атома C<sub>2</sub> или C<sub>3</sub> с образованием термодинамически устойчивых 5- и 6-членных внутри-

Таблица 1  
Нуклеофильное замещение ДАЦ и ДА ПЭЦ с гидроксиламином  
(ДА : гидроксилламин 1:2, t=25° C)

Диальдегиды		Максимальное содержание		
исходные соединения	содержание звеньев ДА, мол. %	N, %	-NOH на звено диальдегида мол. %	
Целлюлоза	38	6,2	0,79	
	75	11,4	1,48	
	97	14,4	1,90	
КМЦ	27	2,98	0,55	
	МЦ	20	2,35	0,37
	ОЭЦ	20	2,40	0,39

молекулярных циклических полуацеталей IIa и IIb. Эта реакция, как взаимное превращение линейных и циклических форм альдопентоз и альдогексоз, является обратимой. Таким образом, ДАЦ может находиться в 3-х таутомерных — одна диальдегидная и две полуацетально-альдегидные — формах. (Следует учитывать возможность реакции присоединения между альдегидной группой и гидроксильными, относящимися к соседним макромолекулам целлюлозы, которые должны привести к сшиванию цепей ДАЦ.) Вторая (свободная) альдегидная группа также может вступить в обратимую реакцию присоединения, но уже с молекулой воды и, как показано на схеме, превращается в гемдиол (IIIa или IIIb). Поэтому можно предположить, что реальные препараты ДАЦ существуют в виде смеси пяти различных таутомерно-гидратированных форм (I, IIa, IIb, IIIa, IIIb) или трех типов структур, которые находятся между собой в динамическом равновесии:



При отсутствии внешнего воздействия равновесие сильно смещено вправо, что подтверждается и.к. и у.-ф. спектрами ДАЦ<sup>(6)</sup> и диальдегидов исследованных нами ПЭЦ, в которых не наблюдаются полосы поглощения альдегидной группы. ДАЦ и диальдегиды ПЭЦ в зависимости от природы реагента и условий реакций вступают в реакцию в одной из указанных структурных форм. В соответствии с этим, химические реакции можно разделить на три основные группы.

Реакции диальдегидной структуры (I) ДАЦ. Ранее было исследовано взаимодействие ДАЦ с гидроксиламином<sup>(7)</sup>, окислителями — NaClO<sub>2</sub> и бромной водой<sup>(8)</sup>, восстановителем — NaBH<sub>4</sub><sup>(9)</sup> и установлено, что образуются по две, соответственно, оксимных, карбоксильных и гидроксильных групп на каждое окисленное звено целлюлозы.

Нами исследована реакция гидроксиламина с ДАЦ различной степени окисления и диальдегидами МЦ, ОЭЦ и КМЦ. Реакцию проводили в водной среде при комнатной температуре и избытке нуклеофильного реагента. Она идет с большой скоростью, достигая количественных выходов в первые минуты. Как видно из данных табл. 1, диальдегиды целлюлозы и ПЭЦ реагируют с гидроксиламином, образуя две оксимных группировки на каждое элементарное звено диальдегида.

Таким образом, ДАЦ даже в водной среде, где преимущественно находится в форме III, с сильными нуклеофильными реагентами, окислителями и сильными восстановителями взаимодействует в форме I. Это указывает, что скорость взаимного перехода структур I и II достаточно велика.

Реакции полуацетально-альдегидной структуры (II) ДАЦ. Альдегид, вовлеченный в полуацетальный цикл или находящийся в равновесии с ним, должен быть менее активным и близким по свойствам к альдегидной группе моносахаридов. С целью проверки этого предположения мы исследовали взаимодействие ДАЦ с бисульфитом натрия, который является менее активным (чем, например, гидроксилламин) нуклеофилом. (Известно, что глюкоза с бисульфитом не реагирует.)

Реакцию проводили при комнатной температуре смешением набухшей в воде ДАЦ с водным раствором двойного избытка бисульфита натрия.

Таблица 2

Ацетилирование диальдегидов целлюлоз

Исходное соединение	Содержание ДА звеньев, мол. %	Ацетилирующий реагент	Т-ра, °С	Содержание ацетильных групп	
				общее, %	на звено ДА
Целлюлоза	0,0	УА + $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	30	44,6	2,99
ДАЦ	39,0	То же	55	44,5	2,99
ДАЦ	74,5	» »	55	44,8	3,01
ДАЦ	97,0	» »	55	44,7	3,01
Целлюлоза	0,0	УА + пиридин	66	44,4	2,96
ДАТРЦ	48,0	То же	60	46,6	3,22
ДАТРЦ	78,0	» »	60	48,6	3,50
ДАТРЦ	95,0	» »	60	49,4	3,62

Скорость реакции определяли по расходу бисульфита натрия и элементарному анализу продукта реакции ДАЦ, причем оба метода дали совпадающие результаты. Опыты показали, что скорость реакции зависит от pH среды и проходит через максимум при pH 5,8. Во всех опытах степень нуклеофильного замещения ДАЦ с бисульфитом была не выше 0,9 на элементарное звено диальдегида. Это можно объяснить тем, что в реакцию вступает только одна альдегидная группа окисленного звена.

Такие результаты были получены ранее при исследовании реакций ДАЦ с некоторыми гидразинами (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>), гидразидами (<sup>12</sup>) и реакции восстановления ДАЦ с относительно слабым восстановителем — Ni-рения (<sup>13</sup>). Эти данные убедительно показывают, что ДАЦ с менее энергичными реагентами альдегидной группы реагирует в форме II.

С другой стороны, в структуре II имеется полуацетальная группа, которая может дать ряд реакций гидроксила. По-видимому, к этому ряду относится ранее исследованное взаимодействие с диазометаном, при котором на каждое звено ДАЦ вводится одна метильная группа (<sup>15</sup>).

Реакции полуацетально-гидратированной структуры (III) ДАЦ. Сюда относятся реакции гидроксильных групп полуацетала и гем-диола, которые не могут иметь место с альдегидной группой.

Ранее было установлено, что при ацетилировании ДАЦ содержание ацетильных групп соответствует содержанию их в триацетилцеллюлозе, и предполагалось, что одна молекула уксусной кислоты реагирует с гидроксилламинном полуацетала и две — с альдегидной группой (<sup>14</sup>). Последнее, на наш взгляд, является дискуссионным. Скорее всего реакция ДАЦ с уксусным ангидридом является реакцией этерификации трех гидроксильных групп III формы ДАЦ. Если это так, то при ацетилировании окисленного звена целлюлозы с заблокированным первичным гидроксидом (т. е. исключая возможность связывания одной альдегидной группы в полуацетальную циклическую группировку, когда обе альдегидные группы будут находиться в виде гем-диола), можно будет ожидать приближения содержания ацетильных групп к четырем. С целью проверки этого предположения мы исследовали реакции ацетилирования ДАЦ и диальдегида трифенилметилцеллюлозы (ДАТРЦ) различной степени окисления.

Реакцию ацетилирования ДАЦ проводили уксусным ангидридом (УА) в смеси УА :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1 : 0,17$ , а ДАТРС смесью УА и пиридина (1 : 1), так как трифенилметиловая группа неустойчива в кислой среде. Полученные данные, как видно из табл. 2, показывают, что содержание ацетильных групп не зависит от степени окисления ДАЦ и совпадает с содержанием их в тритилцеллюлозе. А в случае ДАТРС содержание ацетильных групп всегда больше, чем в тритилцеллюлозе и увеличивается с ростом степени окисления ТРС, приближаясь к четырем. Это можно объяснить тем, что несмотря на более кислый характер, гидратированные и полуацетальные гидроксилы последовательно ацетируются уксусным ангидридом.

Одним из специфических свойств диальдегидов целлюлоз является их сшивание. Исследованием ДА растворимых производных целлюлозы показано, что оно проявляется в начальных стадиях окисления — при содержании ДА звеньев 5—10% — и связано с образованием межмолекулярных полуацетальных связей, которые являются частным случаем реакции простого присоединения альдегидных и гидроксильных групп соседних макромолекул.

Таким образом, предложенная нами гипотеза о том, что реальная диальдегидцеллюлоза представляет собой сложную равновесную систему, состоящую из смеси диальдегидных (I), полуацетально-альдегидных (II) и полуацетально-гидратированных (III) структур удовлетворительно объясняет многообразие химических свойств ДАЦ и разрешает ряд противоречий (<sup>2</sup>, <sup>13</sup>), отмеченных в литературе.

Научно-исследовательский институт химии и  
технологии хлопковой целлюлозы  
Ташкент

Поступило  
14 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Z. Jackson, C. S. H. Hudson, J. Am. Chem. Soc., v. 59, 2049 (1937); v. 60, 899 (1938). <sup>2</sup> Дж. Хонимен, Успехи химии целлюлозы и крахмала, М., 1962. <sup>3</sup> З. А. Роговин, Химия целлюлозы, М., 1972. <sup>4</sup> Ш. Наджимугдинов, Х. У. Усманов, А. А. Сарымсаков, Узб. хим. журн., деп. № 3706, 1971. <sup>5</sup> Х. У. Усманов, Ш. Наджимугдинов, А. А. Сарымсаков, Высокомолек. соед., т. Б 16, 4, 243 (1974). <sup>6</sup> И. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., т. 9, 8, 1688 (1967). <sup>7</sup> E. K. Gladding, C. B. Purves, Paper Trade J., v. 116, № 14, 26 (1943). <sup>8</sup> H. Ruthervord, F. W. Mino et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 29, 131 (1942). <sup>9</sup> F. S. H. Head, J. Text. Inst., v. 46, 400 (1955). <sup>10</sup> L. Mester, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 5452 (1955). <sup>11</sup> Р. Г. Крылова, С. И. Рядовская, О. П. Голова, Высокомолек. соед., А9, 5, 993 (1967). <sup>12</sup> Ш. Наджимугдинов, Ш. Нурмухамедов, Х. У. Усманов, Докл. АН УзССР, т. 4, 123 (1974). <sup>13</sup> G. Jooste, S. Maris, Ver., B. 77, 383 (1944). <sup>14</sup> З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина и др., ЖРПХ, т. 22, 8, 865 (1949). <sup>15</sup> F. S. H. Head, J. Text. Inst., v. 43, 1 (1952).