

УДК 547.458.8+543.422.23

## ГАЛОГЕНДЕЗОКСИПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Крылова Р. Г.*

Впервые рассмотрены галогенdezоксипроизводные целлюлозы в широком аспекте: синтез, методы установления строения, реакции и свойства. Замена части гидроксильных групп целлюлозы на галоген придает ей ряд практически важных свойств, например, устойчивость к воспламенению, кислотному и ферментативному гидролизу. Реакционноспособные галогенdezоксипроизводные целлюлозы используются для синтеза разнообразных функциональных производных целлюлозы, часто со свойствами, представляющими практический интерес.

Библиография — 70 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	175
II. Методы синтеза . . . . .	175
III. Методы установления строения . . . . .	182
IV. Свойства галогенdezоксипроизводных целлюлозы . . . . .	184
V. Практическое использование . . . . .	187

## I. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является уникальным органическим соединением: оно доступно в больших количествах и запасы его непрерывно возобновляются. Введение галогена в глюкопиранозное звено целлюлозы, а также реакции галогенdezоксицеллюлоз могут быть использованы для получения новых материалов с заранее заданными свойствами.

В обзорах, посвященных химии галогенdezоксипроизводных моносахаридов [1, 2], галогенdezоксипроизводные целлюлозы не рассматриваются. В монографиях по химии целлюлозы этот класс производных либо не рассматривается [3, 4], либо рассмотрен не полностью [5, 6].

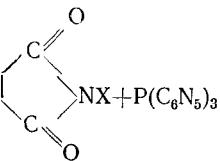
Со времени написания обзора [7], который посвящен синтезу и свойствам различных дезоксипроизводных целлюлозы, в том числе и галогенdezоксипроизводных, получили существенное развитие ранее известные способы их синтеза, а также появились новые способы, разработаны новые методы установления их строения, более глубоко изучены некоторые свойства.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Исследования в области синтеза галогенdezоксицеллюлоз развиваются в нескольких направлениях. Это и разработка приемов наиболее полного замещения всех гидроксильных групп целлюлозы на галоген [8], и изыскание возможностей избирательного введения галогена к определенным углеродным атомам глюкопиранозного звена целлюлозы [9—13], и развитие уже известных методов введения галогена в макромолекулу целлюлозы [9, 14, 15], и поиск новых для целлюлозы галогенирующих агентов, к числу которых относятся N-галогенсукцинимид [9, 10],  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  [11, 12],  $\text{SF}_4$  [16—18] и др. Разрабатываются способы замещения на галоген малореакционноспособных вторичных гидроксильных групп целлюлозы [11, 14, 15], проводится поиск реагентов, которые позволили бы вводить различные галогены в макромолекулу целлюлозы в сравнимых условиях; последнее связано с тем, что различные галогенdezоксипроизводные целлюлозы, полученные в одинаковых условиях, должны обладать более близкими физико-химическими свойствами, чем анало-

Таблица 1

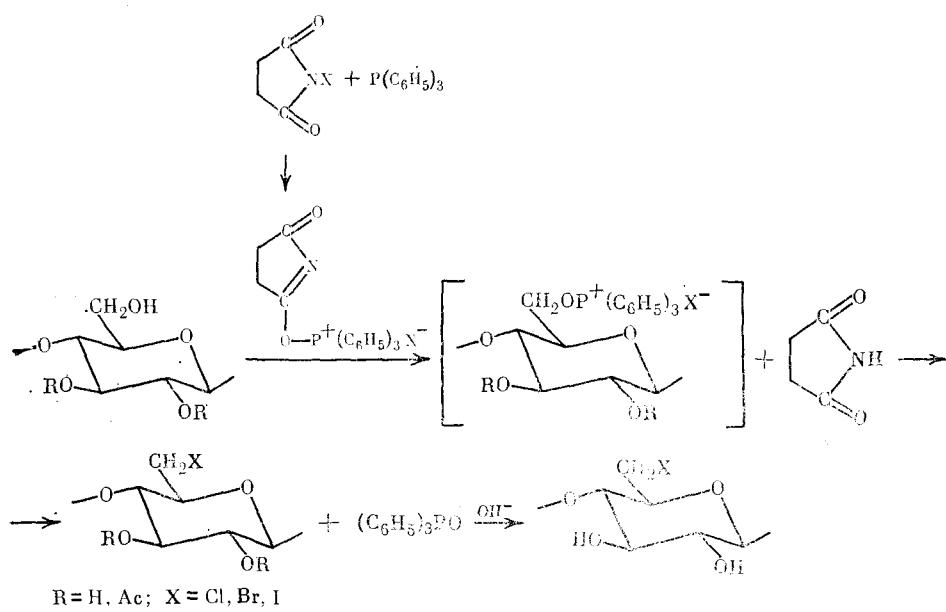
## Реакции и реагенты, использованные для синтеза галогенdezоксицеллюлоз

Реакция, исходное производное целлюлозы, тип реагента	Реагент	Ссылки
Нуклеофильное замещение OH-группы целлюлозы при действии хлорангидридов кислот	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SOCl <sub>2</sub> POCl <sub>3</sub> RSO <sub>2</sub> Cl	[11, 12] [8, 14, 19–25] [26] [13, 27, 28]
Нуклеофильное замещение предварительно введенных в целлюлозу активных функциональных групп с применением галогенидов металлов алкил-, арилсульфонат сульфат нитрат фосфинит с алкилгалоидом	MX(X=Cl, Br, I, F) — — — RCl	[14, 15, 20, 29–34] [34] [34–37] [38]
Нуклеофильное замещение OH-группы целлюлозы по реакциям с галогенсодержащими соединениями фосфора	 X=Cl, Br, I CH <sub>3</sub> I·P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> или Br <sub>2</sub> +P	[9, 10] [19, 39, 40] [41]
Нуклеофильное замещение OH-групп целлюлозы по реакции с галогенсодержащими соединениями серы Присоединение галогеноводорода к 2,3-эпоксипроизводному целлюлозы Присоединение галогена к 5,6-целлюлозену	SF <sub>4</sub> HCl Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub>	[16–18] [42] [43]

гичные производные, полученные разными методами, что крайне важно для последующего сравнительного изучения их свойств [9, 10]. Изучается также поведение ряда частично замещенных производных целлюлозы в условиях замещения свободных гидроксильных групп на галоген [19, 20, 38]; в частности устойчивость различных блокирующих групп, удаление блокирующих групп в присутствии галогена, и вопросы, связанные с подготовкой (активацией) целлюлозы перед проведением реакций галогенирования [13, 21]. Эти и другие проблемы нашли свое разрешение в большей или меньшей степени в последние годы.

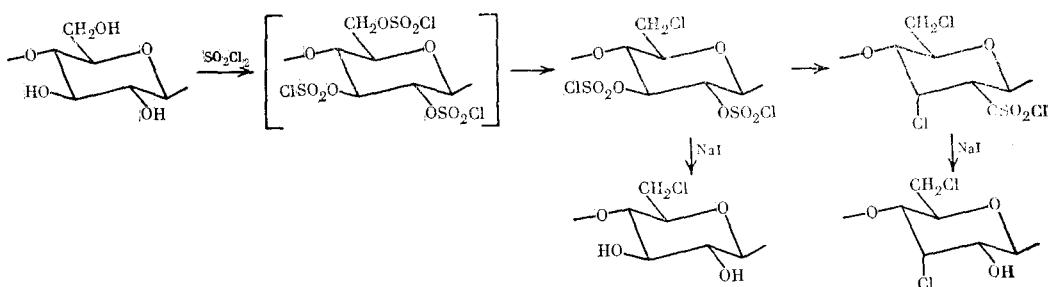
Основные реакции и реагенты, использованные для синтеза галогенdezоксицеллюлоз, приведены в табл. 1.

Новым удобным методом синтеза 6-хлор-, 6-бром- и 6-иод-6-дезоксицеллюлозы в сравнимых условиях является реакция частично замещенной 2,3-ди-O-ацетилцеллюлозы с N-галогенсукцинидом и трифенилфосфином с последующим дезацетилированием [9, 10]. Сначала 2,3-ди-O-ацетилцеллюлозу растворяют в диметилформамиде (ДМФА) и затем обрабатывают реагентом в течение 5 ч при 50° и соотношении глюкопиранозное звено: N-галогенсукцинид : трифенилфосфин 1 : 2 : 2 для получения хлор- и бромпроизводного и 1 : 6 : 6 для получения иоддезоксицеллюлозы. В одинаковых условиях наименее реакционноспособным оказался N-иодсукцинид. Побочные реакции в случае N-хлор- и N-бромсукцинида практически отсутствуют. После первого часа реакция резко замедляется и степень замещения (С. З.) достигает предельной величины, соответствующей замещению на галоген одной (или около одной) гидроксильной группы в глюкопиранозном звене. Ацетильные группы в условиях реакции сохраняются и могут быть полностью удалены из галогенdezоксицеллюлоз при действии 0,25 N раствора NaOH в



течение 1 ч. В результате в мягких условиях с выходом 83—95% получают 6-хлор-, 6-иод-6-дезоксицеллюзу со С. З. 1,0, 0,8, 0,7 соответственно.

Наиболее мягким и эффективным реагентом для замещения гидроксильных групп целлюлозы на хлор является хлористый сульфурил [11, 12]. Суспензию целлюлозы в хлороформе обрабатывают хлористым сульфурилом в присутствии пиридина при мольном соотношении  $\text{OH:SO}_2\text{Cl}_2$ : Ру = 1 : 1, 7 : 5 : 1 : 8 в течение от 20 мин до 3 ч. Реакция проходит при комнатной температуре и не требует предварительного растворения целлюлозы. В качестве промежуточного соединения, по-видимому, образуется хлорсульфатное производное целлюлозы. В продукте реакции наряду с хлордезокси-группами присутствуют хлорсульфатные, устойчивые к замещению на галоген, и сульфатные группы. Хлорсульфатные группы количественно удаляют обработкой полимера иодистым натрием в водном метаноле, сульфатные — последовательными обработками основанием и кислотой. В результате получают хлордезоксицеллюзу, содержащую 12,4—30,4% хлора (С. З. до 1,7) и 1,2—0,9% серы. В первую очередь на хлор обмениваются первичные гидроксильные группы, а затем вторичные. Замещение на атом хлора вторичных гидроксильных групп сопровождается обращением конфигурации. Отличительной особенностью реагента является его высокая избирательность: из вторичных гидроксильных групп подвергается замещению на хлор только гидроксильная группа в положении С(3). Гидроксильная группа при С(2) остается незамещенной.



Высокохлорированная целлюлоза со С. З. 2,8 получена при действии хлористого тионила на целлюлозу в растворе [8]. Целлюлозу растворяют в 50—100 частях ДМФА в присутствии 10 частей хлораля при 40° в

Таблица 2

## Реакция целлюлозы и ее производных с хлористым тионилом

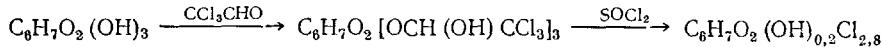
Условия реакции			С. з.	Ссылки
растворитель	температура, °C	Время, ч		
Пиридин	110	—	1	[21]
Пиридин	26—69	1,5	1	[22]
ДМФА	60—98	1—1,5	1,09	[23]
ДМФА	20	4	0,3	[24]
CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>	т. кип.	1—210	0,9	[25]
ДМФА + CCl <sub>3</sub> CHO	20—80	1—15	2,8	[8]
ДМФА	70	0,4*	1	[19, 20]
ДМФА	70	1,5—6**	0,47	[19]
ГМФТА ***	70	3**	0,75	[14, 20]

\* На производном целлюлозы со свободной первичной OH-группой.

\*\* На производных целлюлозы со свободными вторичными OH-группами.

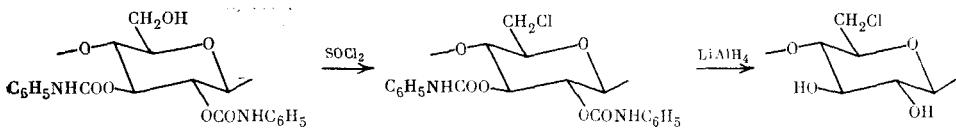
\*\*\* ГМФТА — гексаметилфосфортиамид.

течение 15 ч и обрабатывают 15—30 частями хлористого тионила при 20° в течение 15 ч или при 40 и 80° в течение 1 ч. Продукт содержит 46—47,3% хлора и 2% серы.



Реакция целлюлозы с хлористым тионилом — одна из основных реакций, используемых для получения хлордезоксицеллюлозы. Она неоднократно привлекала внимание исследователей [8, 14, 19—25] и условия ее проведения наиболее изучены по сравнению с другими реакциями. Основные результаты сведены в табл. 2.

Для введения хлора в определенное положение глюкопиранозного звена целлюлозы проводят реакцию хлористого тионила в ДМФА с рядом частично замещенных производных целлюлозы: 2,3-ди-O-фенилкарбамоилцеллюлозой, 6-O-тритил-2(3)-тозилцеллюлозой, 2(3),6-ди-O-тозилцеллюлозой, 6-O-фенилкарбамоил-2(3)-тозилцеллюлозой [19, 20]. Показано, что первичная гидроксильная группа в 2,3-ди-O-фенилкарбамоилцеллюлозе полностью замещается на хлор уже в течение первых 15 минут реакции (70°, 10-кратный избыток реагента) [19]. Фенилкарбаматные группы могут быть удалены при действии алюмогидрида лития в ТГФ в течение 1 ч при 70° с преимущественным сохранением хлора [20].



Свободные вторичные гидроксильные группы в частично замещенной 6(2,3)-O-фенилкарбамоил-2(3)-O-тозилцеллюлозе значительно менее реакционноспособны. В тех же условиях за 1,5 ч реакции они замещаются лишь на 20%, а при увеличении продолжительности реакции от 1,5 до 6 ч — на 50%. Содержание азота и серы в продуктах указывает на сохранение блокирующих фенилкарбаматных и тозилатных групп в условиях реакции. При увеличении продолжительности реакции до 12 ч наблюдается частичное отщепление фенилкарбаматных групп [19].

Полностью заместить свободные вторичные гидроксильные группы в тозилированном 6(2,3)-фенилкарбамате целлюлозы на хлор при действии хлористого тионила удается с применением ГМФТА в качестве растворителя [14, 20]. За 1,5 ч реакции в ГМФТА гидроксильные группы замещаются на хлор на 70%, а за 3 ч полностью. Содержание серы и азота в конечном продукте указывает на сохранение тозилатных

Таблица 8

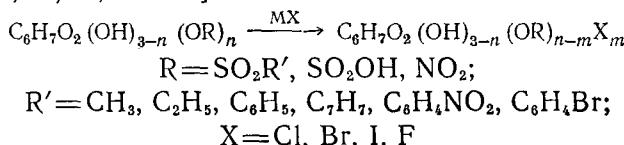
Реакция алкил-, арилсульфонатов, сульфатов и нитратов целлюлозы с галогенидами щелочных металлов

Условия реакции			С. з.	Ссылки
Растворитель	температура, °C	Время, ч		
Ацетон	100	2	0,2	[29]
Циклогексанон	120	2	0,2	[30]
Ацетилацетон	120	0,5—6	0,95—1,2	[31]
H <sub>2</sub> O	—	—	—	[32]
ДМФА	97	24	0,9—1,22	[33]
H <sub>2</sub> O	108—130	1—35	0,2—0,4	[34]
ДМФА	100—140	16—50	0,3—0,5*	[15]
ГМФТА	97	10	0,65—0,72*	[14, 20]

\* Замещение вторичных арил- и алкилсульфонилоксигрупп в эфирах 6-O-тритилцеллюлозы.

и фенилкарбаматных групп в условиях реакции: С. з. по OCON HС<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — группам 1,55, OT<sub>3</sub> — группам 0,7, по Cl — 0,75. Использование ГМФТА в качестве растворителя увеличивает скорость взаимодействия гидроксильных групп целлюлозы с хлористым тионилом, а также степень их замещения на хлор [14].

Широко распространенным методом галогенирования целлюлозы является реакция замещения предварительно введенных в целлюлозу активных функциональных групп (алкил-, арилсульфонатных групп, нитрогрупп и др.) на атом галогена под действием галогенидов щелочных металлов [14, 15, 20, 29—37]:



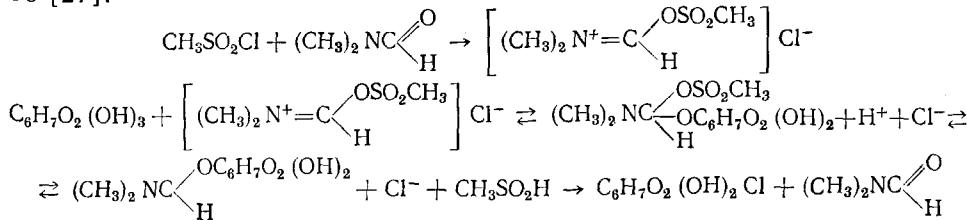
Основные результаты использования данной реакции для галоидирования целлюлозы и ее производных представлены в табл. 3.

Изучена возможность замещения вторичных гидроксильных групп в целлюлозе на атом галогена по реакции алкил- и арилсульфонатов целлюлозы с галогенидами щелочных металлов. Тритиоловый эфир целлюлозы этирифицируют хлорангидридами метил-, этил-, бензол-, толуол-, *n*-бромбензол, *n*-нитробензолсульфокислот и затем подвергают действию NaI при 100° в течение 10—100 ч [15]. Наибольшей реакционной способностью обладает *n*-нитробензолсульфонат тритилцеллюлозы. При иодировании этого эфира, имеющего С. з. по OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> — группам 0,91, в течение 100 ч при 120° получают продукт со С. з. по I 0,52, в то время как из остальных эфиров образуются продукты со С. з. по I 0,25.

Использование ГМФТА в качестве растворителя позволяет заместить в тозилате тритилцеллюлозы 60—80% вторичных тозилоксигрупп при действии LiCl. Содержание хлора в конечном продукте соответствует С. з. 0,65—0,72 [14, 20].

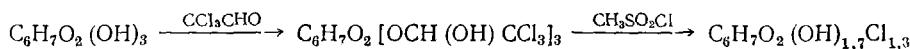
В последнее время для получения хлордезоксипроизводных целлюлозы предложена реакция с метансульфохлоридом [13, 27].

Хлордезоксицеллюлозу со С. з. 0,58 получают при воздействии хлористого мезила на хлопковую целлюлозу, активированную щелочью или на ацетилцеллюлозу в ДМФА [27]. На основании [44] предложен механизм реакции с образованием промежуточного иминиевого производного [27]:



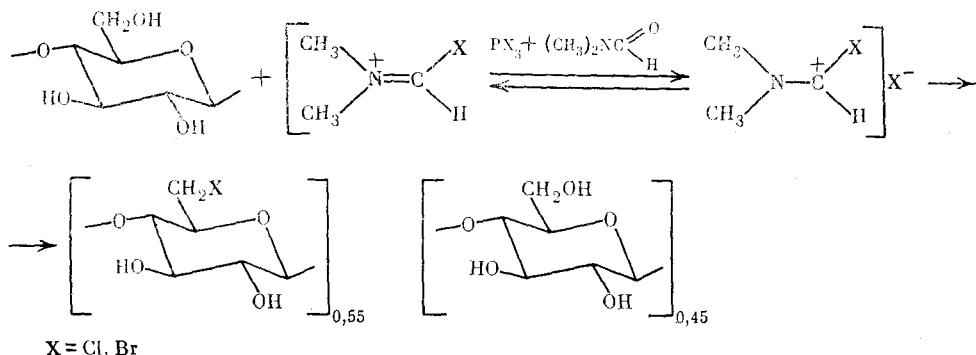
Более высокая С. З. 0,83 в реакции с хлористым мезилом достигается при использовании целлюлозы, регенерированной из ее раствора в купри-этилендиамине осаждением в ДМФА [13]. Отмечено, что эффективность реакции выше, если вести ее при 90° в течение более короткого времени, чем при 60° в течение более длительного времени. Наблюдается побочная реакция введения в целлюлозу формильных групп. Их удаляют выдерживанием продукта реакции в водном растворе карбоната натрия при комнатной температуре.

Хлордезоксицеллюлоза со С. З. 1,3 получена по данной реакции растворением целлюлозы в системе ДМФА — хлораль (в течение 1 недели при комнатной температуре) и последующей обработкой метансульфохлоридом при 75° [28]. За один час реакции содержание хлора в целлюлозе достигает 16%, а за 48 ч — 24%.

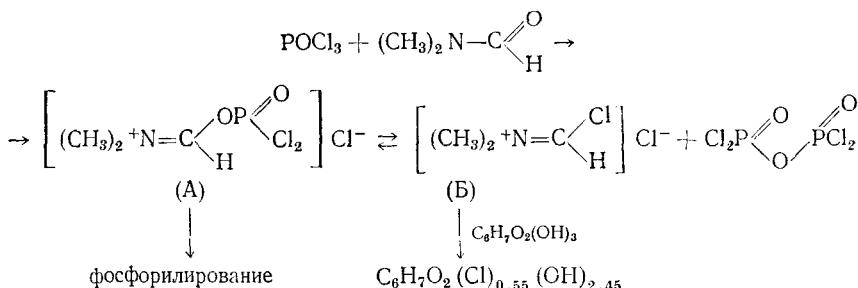


Имеется сообщение о значительном замещении вторичных гидроксильных групп целлюлозы на хлор при взаимодействии тритилцеллюлозы с алкил- и арилсульфохлоридами, особенно этансульфохлоридом [15]. По мере увеличения продолжительности реакции от 24 до 72 ч С. З. увеличивается от 0,5 до 0,7.

Из других методов следует отметить реакцию целлюлозы с галогенсодержащими производными фосфора. Так, осуществлено замещение на галоген гидроксильных групп целлюлозы при действии брома или хлора в присутствии фосфора [41]. Реакцию проводят в ДМФА. Наиболее подробно изучен синтез бромдезоксицеллюлозы по этой реакции. Оптимальной для максимального введения брома является температура 50—70° при мольном соотношении глюкопиранозное звено: фосфор : бром 1:1:30. Полученная в этих условиях бромдезоксицеллюлоза содержит 16% брома. Отмечено образование в побочных реакциях фосфатов целлюлозы (содержание фосфора 1,5%) и появление карбонильных групп (в ИК-спектре возникает полоса поглощения при 1693 см<sup>-1</sup>). В тех же условиях при пропускании хлора через реакционную смесь при 60° в течение 6 ч получена хлордезоксицеллюлоза, содержащая 10,2% хлора и 1,4% фосфора.

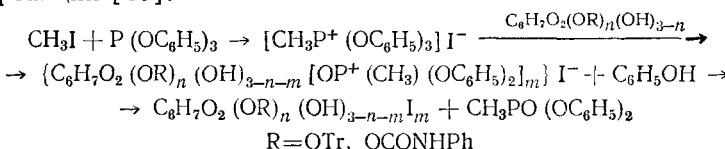


При действии фосфорилхлорида в ДМФА на целлюлозу в зависимости от условий реакции получают хлордезоксицеллюлозу или фосфорилированную целлюлозу [26]. Направление реакции в значительной степени зависит от концентрации реагента, и эта зависимость сохраняется в широком интервале температур. Найдено, что оптимальными для получения хлордезоксицеллюлозы являются следующие условия: концентрация раствора хлористого фосфорила в ДМФА 12%, температура 75°, время 1 ч. Достигаемая С. З. 0,55. На основании данных [45, 46] авторы [26] предположили промежуточное образование активных соединений (А) и (Б):



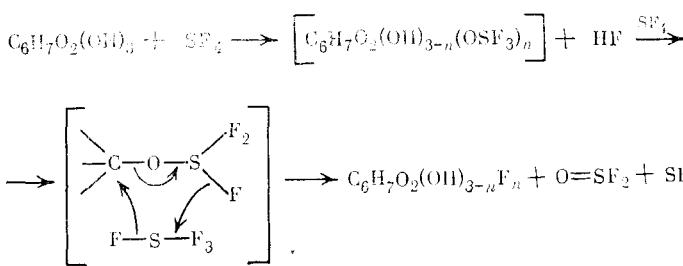
При высокой концентрации фосфорилхлорида взаимодействие целлюлозы с (Б) приводит к образованию хлордезоксицеллюлозы. Соединение (Б), как показано ранее [47], играет важную роль в образовании хлордезоксицеллюлозы.

Исследована реакция замещения гидроксильных групп целлюлозы на иод при действии иодметилата трифенилfosфита на производные целлюлозы: тритицеллюлозу [19, 39, 40], 2,3-ди-O-фенилкарбамоилцеллюлозу и 2(3),6-ди-O-тозилцеллюлозу [19, 39]. Предложен возможный механизм реакции [48]:

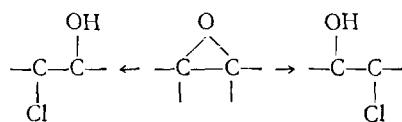


В продукте реакции с участием тритицеллюлозы спустя 3 ч обнаружено 15,2% иода, через 5 ч — 16,1%, через 10 ч — 12,25% иода [19, 39]. В [40] показано, что при действии на тритицеллюлозу комплекса трифенилфосфита с галогеналкилом при температуре ниже 60° замещение гидроксильных групп на иод не наблюдается. Повышение температуры от 60 до 120° приводит к заметному увеличению С.З. по иоду от 0,25 до 0,98. При проведении реакции 2,3-ди-O-фенилкарбамоилцеллюлозы с иодметилатом трифенилфосфита в хлороформе при мольном соотношении глюкопиранозное звено: галоидирующий комплекс 1 : 15, продолжительности реакции 10—40 ч и температуре 60—120° максимальное содержание иода в продукте составляет 11,6% (С. З. 0,4) [19, 39]. Несмотря на то, что реакция 2(3), 6-ди-O-тозилцеллюлозы с иодметилатом трифенилфосфита в хлороформе проходит в гомогенных условиях, С.З. по иоду остается низкой (0,42). Снижение содержания серы указывает на уменьшение количества блокирующих тозилатных групп в этих условиях [19, 39].

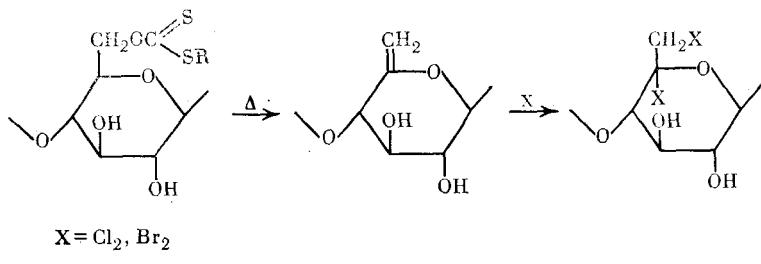
Фтордезоксицеллюлоза с высокой степенью замещения получена по реакции целлюлозы с  $\text{SF}_4$  [16, 17, 18]. Степень фторирования зависит от соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции. С увеличением мольного соотношения четырехфтористая сера: глюкопиранозное звено возрастают и скорость реакции, и содержание вводимого в целлюлозу фтора. Максимальное количество фтора удалось ввести при действии 30-кратного мольного избытка  $\text{SF}_4$  на глюкопиранозное звено в течение 6 ч. Полученная фтордезоксицеллюлоза со С. З. 1,5 охарактеризована элементным анализом и ИК-спектрами [16—18]. Замещение гидроксильных групп на фтор возможно проходит без обращения конфигурации, по механизму [49]:



При отщеплении тритильной группы от 6-О-тритил-2,3-ангидропроизводного целлюлозы раствором соляной кислоты в метаноле или хлористого водорода в хлороформе в течение 24 ч при комнатной температуре получены продукты со С.З. по хлору 0,2—0,4 [42]. Авторы предполагают образование 2-хлор-2-дезоксиглюкозных и 3-хлор-3-дезоксиальтрозных звеньев:



Введение галогена в макромолекулу целлюлозы может быть осуществлено по реакции присоединения галогена по двойным связям в 5,6-целлюзееене [43]. 5,6-Целлюзееен получают пиролизом 6-(алкилксантогената) целлюлозы при 170° в токе аргона. Обработкой Br<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> раствора 5,6-целлюзеена в четыреххлористом углероде при комнатной температуре в течение 3 ч получены производные целлюлозы, содержащие 17,5% брома или 8,5% хлора. Продукты реакции охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектрами.



### III. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ

Установление строения галогендезоксицеллюлоз необходимо для решения двух взаимосвязанных вопросов: с одной стороны, для идентификации нового полученного производного, а с другой — для выяснения превращений, которые претерпевает целлюлоза в условиях той или иной реакции. Вопрос установления строения наиболее сложен: 1) при частичном замещении гидроксильных групп; 2) при неизбирательном замещении трех различных гидроксильных групп глюкопиранозного звена целлюлозы; 3) в случае обращения конфигурации в реакционном центре, когда в реакцию вступают вторичные гидроксильные группы; 4) при протекании побочных реакций. Макромолекула производного целлюлозы в общем случае наряду с неизмененными глюкопиранозными звеньями может содержать ряд гликопиранозных звеньев, различающихся по степени замещения, положению заместителя и стереохимии реакционных центров, а также моносахаридные звенья, образующиеся в результате побочных реакций. Поэтому установление строения производных целлюлозы включает решение двух задач: 1) установление моносахаридного состава, в результате чего, в свою очередь, выясняются такие вопросы как степень замещения, положение заместителя в глюкопиранозном звене и конфигурация заместителя; 2) установление последовательности соединения моносахаридных остатков в макромолекуле.

До последнего времени надежные методы изучения строения галогендезоксипроизводных целлюлозы отсутствовали. На основе общего развития методов установления строения углеводов и их производных, а также в связи с успехами исследований реакций галогендезоксицеллюлоз в настоящее время такие методы разработаны.

Для установления строения галогендезоксицеллюлоз используют как недеструктирующие, так и деструктирующие полисахаридную цепь методы. К последним относится метод кислотного гидролиза в сочетании с БХ, ТСХ, ГЖХ, хроматомасс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследования гидролизатов. Из недеструктирующих

методов для установления строения галогенdezоксицеллюз использованы химические методы, основанные на проведении избирательных реакций с участием первичной гидроксильной группы (тозилирование с последующим иодированием) и гликоловой группировки (периодатное окисление), а также спектральные методы ( $\text{ЯМР}^{13}\text{C}$ ).

Количественный анализ моносахаридного состава 6-бром- и 6-иод-б-дезоксицеллюз стал возможен после того, как был найден способ количественного восстановления их до б-дезоксицеллюзы [9, 10]. Последняя, в отличие от галогенdezоксицеллюз, не претерпевает побочных превращений в процессах гидролиза полисахарида, боргидридного восстановления и ацетилирования и может быть изучена обычными методами структурного анализа полисахаридов. Этим методом строго доказано положение галогена в бром- и иоддезоксицеллюзах, получаемых по реакции с N-галогенсукцинимидом и трифенилfosфином [9, 10]. Количество 6-дезоксиглюкозы, найденное методами ГЖХ и спектрофотометрии в восстановленных образцах бром- и иоддезоксицеллюз, соответствует содержанию галогена в изучаемой галогенdezоксицеллюзе. Это однозначно доказывает, что весь введенный в целлюзу бром и иод находится у шестого углеродного атома глюкопиранозного звена целлюзы [9, 10].

Хлордезоксицеллюза восстанавливается  $\text{NaBH}_4$  лишь частично. Кроме 6-дезоксиглюкозы в глюкозы и гидролизатах продуктов восстановления хлордезоксицеллюзы обнаружены 6-хлор-б-дезоксиклюкоза и 3,6-ангидроглюкоза. Из-за неустойчивости последних в условиях гидролиза не удается провести полный количественный анализ моносахаридного состава полимера с использованием гидролиза и хроматографических методов.

Удобным методом установления строения хлордезоксицеллюз является спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  [12, 50]. На примере модельных соединений —  $\beta$ -метилцеллобиозида, метил-6,6'-дихлор-6,6'-дидезоксицеллобиозида, метил (3', 6'-дихлор-3', 6'-дидезоксиаллопиранозил)-6-хлор-б-дезоксиглюкопиранозида и метил (3', 6'-дихлор-3', 6'-дидезоксиаллопиранозил)-3,6-дихлор-3,6-дидезоксиаллопиранозида — установлены закономерности изменения химических сдвигов сигналов углеродных атомов при замещении гидроксильных групп на атомы хлора как в собственном, так и в соседнем моносахаридном звене исследованных дисахаридов [50]. На основании спектров исследованных соединений вычислены величины химических сдвигов сигналов C(1) для всех возможных последовательностей соединения моносахаридных остатков незамещенной D-глюкозы, 6-хлор-б-дезокси-D-глюкопиранозы и 3,6-дихлор-3,6-дидезокси-D-аллопиранозы. Спектры модельных соединений и исследуемых хлордезоксицеллюз, полученных по реакции целлюзы с хлористым сульфурилом, снимают в растворе  $\text{ДМСО-d}_6$ . На основании совпадения химических сдвигов наиболее интенсивных сигналов как в области альмерных углеродных атомов, так и в области C(2)—C(6)-атомов с сигналами углеродных атомов соответствующих модельных соединений показано, что в хлордезоксицеллюзах с C. З. 0,7 преобладают связанные друг с другом остатки 6-хлор-б-дезокси-D-глюкозы, а также содержатся звенья незамещенной D-глюкозы и некоторое количество остатков 3,6-дихлор-3,6-дидезокси-D-аллозы. В хлордезоксицеллюзах со C. З. 1,5 преобладают связанные друг с другом остатки 3,6-дихлор-3,6-дидезокси-D-аллозы и содержатся в небольшом количестве звенья 6-хлор-б-дезокси-D-глюкозы и незамещенной D-глюкозы. Таким образом, метод позволяет установить не только моносахаридный состав хлордезоксицеллюзы, но и основную последовательность соединения друг с другом звеньев сахаров, входящих в состав полисахарида [12, 50].

Некоторые сведения о строении хлордезоксицеллюзы могут быть получены методом периодатного окисления [12]. Хлордезоксицеллюза со C. З. 0,7, полученная по реакции с хлористым сульфурилом, поглощает около 1 моля окислителя на моль глюкопиранозного звена целлюзы, что указывает на сохранение всех гликоловых группировок целлюзы

на данной стадии замещения. Хлордезоксицеллюлоза со С. З. 1,5 поглощает 0,5 моля  $\text{IO}_4$  на один моносахаридный остаток. Это означает, что при действии хлористого сульфурила на целлюлозу первоначально замещаются на атом хлора первичные, а затем одна из вторичных гидроксильных групп.

В [41] для определения положения галогена в моносахаридных остатках галогендероксицеллюлозы, полученной по реакции с  $\text{Br}_2$  или  $\text{Cl}_2$  в присутствии фосфора, использовали способ определения незамещенных первичных гидроксильных групп, основанный на последовательном применении реакций тозилирования гидроксильных групп и последующего замещения на иод первичных тозиловых групп при действии  $\text{NaI}$ . По количеству введенного иода судят о количестве свободных первичных гидроксильных групп в исследованной галогендероксицеллюлозе и, следовательно, о количестве галогена, присоединенного к первичному углеродному атому. Однако такое доказательство положения галогена не является строгим, так как в условиях замещения тозильной группы на иод возможно замещение на иод и атомов брома у первичного углеродного атома.

Ряд авторов для установления строения хлордезоксицеллюлоз использовал гидролиз и изучение состава гидролизата хроматографическими методами (БХ, ТСХ, ГЖХ, хроматомасс-спектроскопия) [13, 22, 28]. Однако неполнота гидролиза хлордезоксицеллюлозы [12, 22, 28, 51], а также протекание побочных реакций превращения сахаров при увеличении времени выдерживания хлордезоксицеллюлозы в 72%-ной серной кислоте от 2 ч по стандартной методике до 16 ч [13] или 36 ч [28] не позволяют получить полноценную информацию.

#### IV. СВОЙСТВА ГАЛОГЕНДЕЗОКСИПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Накопленные к настоящему времени сведения о различных свойствах галогендероксицеллюлоз, в том числе о таких практически важных как устойчивость к кислотному гидролизу, горению и ферментативному гидролизу, носят разрозненный характер. Лишь некоторыми авторами [22] приводятся данные сравнительного исследования химических свойств в зависимости от степени замещения галогендероксицеллюлозы или от вида введенного галогена.

##### 1. Физические, физико-химические и механические свойства

Систематические исследования по физическим, физико-химическим и механическим свойствам галогендероксицеллюлоз отсутствуют.

Хлордезоксицеллюлоза, полученная по реакции с  $\text{SOCl}_2$  в пиридине из мерсеризованного хлопкового линтера, окрашена [21]; по данным [22], цвет углубляется с повышением температуры реакции. Замена пиридина на более полярный растворитель ДМФА, приводит к образованию менее окрашенных продуктов [23]. В хлороформе и четыреххлористом углероде получаются неокрашенные продукты. Хлордезоксицеллюлоза, полученная с применением хлористого мезила из растворимой сульфитной целлюлозы при хлорировании в течение более 2 ч, слабо окрашена [28]. По данным [22], хлордезоксицеллюлоза со С. З. 0,29, 0,67 и 1,04 образует низковязкие растворы в медноаммиачном растворе и лишь небольшую ее часть удается осадить из раствора. В [28] сообщается, что хлордезоксицеллюлоза с содержанием 16% хлора растворима, а с содержанием 20% хлора нерастворима в воде. Данные о молекулярно-массовом распределении этих двух образцов хлордезоксицеллюлозы указывают на отсутствие деструкции полимера в процессе хлорирования хлористым мезилом до содержания хлора 16%; при достижении содержания хлора 20% деструкция незначительна. Молекулярно-массовое распределение установлено методом гель-хроматографии с использованием нитрата хлордезоксицеллюлозы. При хлорировании с помощью хлорис-

того тионила отмечается потеря волокнистой структуры целлюлозы [21]. Прочность на разрыв не снижается при хлорировании мезилцеллюлозы галогенидами щелочных металлов [32].

## 2. Химические свойства

Замещение части гидроксильных групп целлюлозы на хлор затрудняет кислотный гидролиз гликозидных связей между моносахаридными звеньями в хлордезоксицеллюлозе [12, 22, 28, 51]. По данным [22] при возрастании степени замещения по хлору от 0,33 до 1,04 доля негидролизуемого остатка возрастает от 0 до 8,3% в условиях стандартного двухстадийного гидролиза целлюлозы; в растворимой части присутствуют продукты неполного гидролиза. 3,6-Дихлор-3,6-дидезоксипроизводное целлюлозы со С. З. 1,6 практически устойчиво в условиях гидролиза целлюлозы: в стандартных условиях гидролиза в раствор переходят лишь 13—20% общих сахаров (по реакции с реагентом фенол —  $H_2SO_4$ ) [12]. Хлордезоксицеллюлоза со С. З. 2,8 полностью устойчива к кислотному гидролизу [51]. Имеются данные об устойчивости к кислотному гидролизу C-Cl-связи в хлордезоксицеллюлозе: при добавлении  $AgNO_3$  к гидролизату хлордезоксицеллюлозы образуются лишь следы  $AgCl$  [22].

Исследовано отщепление галогена в хлор- и бромдезоксицеллюлозах при действии 1 N раствора NaOH в зависимости от температуры (20—100°) и времени (30—120 мин) реакции [41].

По данным ряда авторов введение галогена в целлюлозу повышает ее устойчивость к горению. По устойчивости к возгоранию мезилиод- и мезилбромдезоксицеллюлозы более устойчивы, чем исходная мезилцеллюлоза и мезилхлордезоксицеллюлоза [32]. Судя по длине обугливания, площади обугливания и времени пребывания золы в горячем состоянии, хлордезоксицеллюлоза значительно более устойчива к горению в сравнении с целлофаном и мало уступает в этом отношении поливинилхлориду [8].

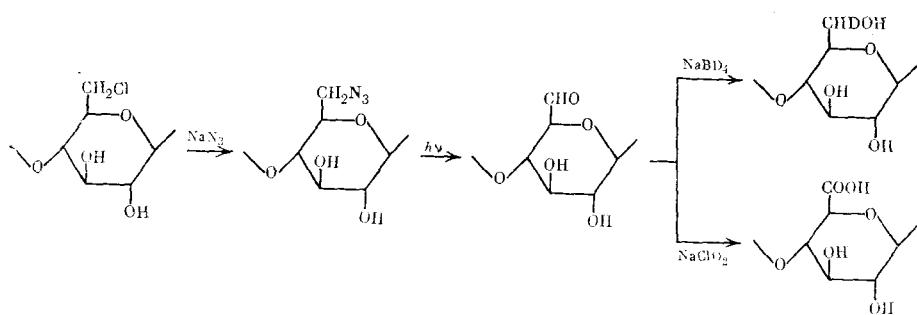
По данным термогравиметрии хлордезоксицеллюлоза в сравнении с целлюлозой образует при разложении больше воды, угля и меньше смолы [52]. Различия в поведении целлюлозы и хлордезоксицеллюлозы объясняют реакциями, связанными с отщеплением HCl от хлордезоксицеллюлозы. Хлордезоксицеллюлозу исследовали специальными методами, а также методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и термогравиметрии. Установлено, что атом Cl, химически связанный в хлордезоксицеллюлозе или добавленный в целлюлозу в виде хлорсодержащих парaffинов, мало влияет на горючесть материалов [53]. Сочетание атомов Cl и добавок  $Sb_2O_3$  эффективно замедляет воспламенение (введение только  $Sb_2O_3$  неэффективно). Предполагают, что синергизм действия указанных агентов связан с катализитическим ускорением дегидратации хлордезоксицеллюлозы, которая сопровождается образованием термостабильной полиеновой структуры [53].

Изучение морфологии обугливания волокон хлордезоксицеллюлозы с помощью сканирующего электронного микроскопа показывает, что их толщина при этом заметно уменьшается в отличие от волокон хлопка, обработанного огнезащитными средствами [54].

Хлордезоксицеллюлоза, полученная по реакции с хлористым тионилом, хлористым мезилом или хлористым фосфорилом, неоднократно использована в качестве исходного соединения для получения новых дезоксипроизводных целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения с KSCN [33],  $NH_3$ ,  $NH_2NH_2$ , KCN [23, 55, 56],  $HSCH_2COOH$ ,  $RNH_2$  [24], диэтилентриамином [57], этилендиамином, тиомочевиной, тиосемикарбазидом, тиоацетамидом [58] и 1,6-диаминогексаном [59]. По реакции хлор- и бромдезоксицеллюлозы с амидофосфитами синтезирован имидоfosфат целлюлозы [60]. Меркаптодезоксицеллюлоза получена из хлордезоксицеллюлозы [61, 62].

Наиболее детально изучена реакция нуклеофильного замещения хлордезоксицеллюлозы с азидом натрия [13]. Хлордезоксицеллюлозу

различной С. З. (0,12, 0,37 и 0,67) обрабатывали азидом натрия в ДМФА, воде и ДМСО:



Установлено, что при проведении реакций в ДМФА степень полимеризации снижается с 506 до 153, тогда как в  $\text{H}_2\text{O}$  — до 448, а в ДМСО — до 463. В присутствии ДМСО, кроме того, отмечена наибольшая степень превращения галогенdezоксигрупп в азидодезоксигруппы. Дальнейшие реакции превращения азидодезоксицеллюлозы проходят количественно и служат доказательством строения как азидодезоксицеллюлозы, так и исходной хлордезоксицеллюлозы.

Другой подробно исследованной реакцией галогенdezоксицеллюлоз является реакция их восстановления. Восстановление 6-галоген-6-дезоксицеллюлозы под действием различных восстановителей с целью получения 6-дезоксицеллюлозы исследовано рядом авторов [9, 10, 20, 63].

При восстановлении 6-иод-6-дезокси-2,3-ди- $\text{O}$ -тозилцеллюлозы цинком в  $\text{CH}_3\text{OH}$  содержание иода снижается лишь с 28 до 22%, тогда как натрием в дioxсане — с 34 до 6% [63]. В последнем случае отмечено образование  $\text{C}=\text{C}$ -связей в продукте реакции, что указывает на одновременное протекание реакции элиминирования  $\text{HI}$ .

Восстановительное отщепление фенилкарбаматных групп в 6-хлор-6-дезокси-2,3-ди- $\text{O}$ -фенилкарбамоилцеллюлозе при действии  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ сопровождается отщеплением хлора: за 1 ч отщепляется 25% хлора, за 5 ч — весь хлор. В продукте реакции после его гидролиза методом БХ обнаружена 6-дезоксиглюкоза и глюкоза [20].

Наиболее полно изучены условия проведения реакции и строение продуктов при восстановлении 6-хлор-, 6-бром- и 6-иод-6-дезоксицеллюлоз при действии  $\text{NaBH}_4$  в ДМСО [9, 10]. Восстановлением 6-бром-6-дезоксицеллюлозы получена 6-дезоксицеллюлоза с наивысшим содержанием 6-дезоксиглюкопиранозных звеньев (~80%) по сравнению с продуктами, полученными ранее в других реакциях. При этом бромдезокси- и иоддезоксиглюкопиранозные звенья количественно превращаются в 6-дезоксиглюкопиранозные; в конечном продукте кроме 6-дезоксиглюкопиранозных остатков содержатся только неизмененные глюкопиранозные звенья.

Галогенdezоксицеллюлоза неоднократно использована для получения 5,6-целлюзозена по реакции щелочного элиминирования молекулы галогеноводорода. При действии 9–10%-ной спиртовой щелочи при 20–70° в течение 1–2 суток на 6-иод-6-дезоксицеллюлозу образуется смешанное производное целлюлозы, содержащее остатки 5,6-глюкозеен, 3,6-ангидроглюкопиранозы и глюкопиранозы [37, 64, 65]. Использование трет-бутилата калия в ДМСО позволяет осуществить количественное превращение хлордезоксицеллюлозы в 5,6-целлюзозен [27].

Осуществлена фотоинициируемая прививка метилметакрилата на хлордезоксицеллюлозу [66].

### 3. Биохимические свойства

Исследован ферментативный гидролиз 6-хлор-, 6-бром-, 6-иод-6-дезоксицеллюлоз при действии целлюлаз *T. viride* и *A. niger* в сравнении с 6-дезоксицеллюлозой и гидратцеллюлозой, исходной для их получения

[67]. По данным о накоплении в гидролизатах общих и восстанавливающих сахаров установлено, что в оптимальных для ферментативного гидролиза гидратцеллюлозы условиях образцы модифицированных целлюлоз также подвергаются расщеплению целлюлазой *T. viride*. Однако гидролиз протекает неполностью. Препятствия для ферментативного гидролиза возрастают с увеличением объема заместителя:  $\text{H} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Реакции образования общих сахаров затруднены в большей степени, чем реакции образования восстанавливающих сахаров. Среди растворимых продуктов ферментативного гидролиза 6-хлор-, 6-бром-, 6-иод-6-дезоксицеллюлоз модифицированный моносахарид отсутствует. Совместное действие целлюлаз *T. viride* и *A. niger* приводит к образованию (по данным БХ) некоторого количества модифицированного моносахарида из 6-хлор-6-дезоксицеллюлозы со С. З. 0,3 и 0,9.

## V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Галогендезоксипроизводные целлюлозы, хотя они обладают такими важными с практической точки зрения свойствами как устойчивость к воспламенению, кислотному и ферментативному гидролизу, сами по себе еще не используются. Следует отметить, что их устойчивость к кислотному и ферментативному гидролизу стала известна сравнительно недавно, как и возможность использования для их получения наиболее доступного, дешевого и эффективного галогенирующего агента, хлористого сульфурила. Однако имеется ряд рекомендаций к использованию галогендезоксицеллюлоз для получения практически важных дезоксипроизводных целлюлозы.

Для придания свойства несмиаемости хлопковой ткани ее обрабатывают хлористым фосфорилом в ДМФА при 65—78° в течение 0,5—1 ч [68]. На образовавшуюся хлордезоксицеллюлозу действуют 1—10% -ным раствором гидросульфита этилендиамина в этилендиамине. Получаемая целлюлоза, сшитая полисульфидными связями, обнаруживает хорошие показатели несмиаемости: угол раскрытия составляет 210—300° при сохранении прочности более, чем на 65%. Однако из-за пожелания ткани способ не нашел практического применения.

С целью получения катионного полиэлектролита, способного адсорбировать ионы переходных металлов, особенно Hg и Cu, микрокристаллическую целлюлозу активируют 20%-ным раствором NaOH и обрабатывают хлористым тионилом или мезилом в ДМФА при 90—100° в течение 1,5—16 ч [69]. На образовавшуюся хлордезоксицеллюлозу действуют гидразингидратом при 70—110° в течение 1—60 ч. Предложено использовать получающуюся гидразиндезоксицеллюлозу для аналитических (обнаружение следов поливалентных металлов) и технологических (очистка сточных вод) целей [69].

Полезные для использования в качестве адсорбентов соединения получены по реакции хлордезоксицеллюлозы с диэтилентриамином [57], этилендиамином, тиомочевиной, тиосемикарбазидом [58], 1,6-диамино-гексаном [59] и другими соединениями. 2,2'-Диаминодиэтиламинодезоксицеллюлоза, полученная по методике [57], характеризуется ионообменной емкостью 2,4 мкэкв/см<sup>2</sup> по отношению к металлам переменной валентности. Предельная обнаруживаемая концентрация ионов Fe, Zn и Cu в 1 л воды с помощью мембранны, изготовленной из данного производного, составляет  $1,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-7}$  и  $0,2 \cdot 10^{-7}\%$  соответственно. Производные целлюлозы, полученные по методике [58], удаляют ион Hg из водных растворов  $\text{HgCl}_2$  (концентрация  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ) более, чем на 99%. Меркаптодезоксицеллюлозу, полученную на основе хлордезоксицеллюлозы, используют для иммобилизации ферментов, а также в качестве носителей для хроматографии [62, 70].

\* \* \*

Анализ имеющихся данных свидетельствует, что в последние годы химия галогендезоксицеллюлоз получила существенное развитие.

В области синтеза галогендероксицеллюлоз нашли применение ряд новых для целлюлозы галогенирующих средств. Показана возможность использования доступного, дешевого и эффективного галогенирующего агента — хлористого сульфурила — для синтеза хлордероксицеллюлозы различной степени замещения. Разработан способ введения любого галоида (Cl, Br, I) в положение C (6) глюкопиранозного звена целлюлозы в сравнимых условиях. Синтезирована фтордероксицеллюлоза высокой степени замещения. Наметились подходы к избирательному замещению вторичных гидроксильных групп целлюлозы на галоген. Изучены поведение ряда блокирующих функциональных групп в ходе реакций замещения гидроксильных групп на галоген и способы их последующего удаления в присутствии галогена.

Появились новые методы определения положения галогена в глюкотиранозном звене галогендероксицеллюлозы. Разработан количественный химический способ установления строения 6-бром- и 6-иод-6-дезоксицеллюлозы. Разработан метод установления строения хлордероксицеллюлозы методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Последний, кроме положения атома галогена, позволяет установить стереохимию процесса при замещении вторичных гидроксильных групп на хлор и последовательность соединения друг с другом остатков сахаров, различающихся по количеству, расположению и стереохимии атомов галогена.

Мало изучены физико-химические и другие свойства галогендероксицеллюлоз. Только начато изучение биохимических свойств, в частности, реакций ферментативного гидролиза.

На основе хлордероксицеллюлозы получен ряд производных, которые трудно или вообще невозможно получить другими способами. Некоторые из них нашли оригинальное применение (для иммобилизации ферментов, в качестве адсорбентов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barnett J. E. G. In: Advances in Carbohydrate Chemistry. N. Y.—L. Acad. Press, 1967, v. 22, p. 177.
2. Szarek W. A. Ibid, 1973, v. 28, p. 225.
3. Whistler R. L., Wolfrom M. L. Methods in Carbohydrate Chemistry, V. 3, Cellulose. N. Y.—L. Acad. Press, 1963.
4. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
5. Роговин З. А., Гальбрахт Л. С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979.
6. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974.
7. Крылова Р. Г., Голова О. П. Успехи химии, 1967, т. 56, с. 1615.
8. Nakao T., Yamazaki Sh., Amano T. Пат. Японии 7239951 (1972); РЖХим., 1973 14C451.
9. Усов А. И., Крылова Р. Г., Сулейманова Ф. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2122.
10. Усов А. И., Крылова Р. Г., Сулейманова Ф. Р. Там же, 1977, с. 2158.
11. Усов А. И., Крылова Р. Г. А. с. СССР 833983 (1980); Б. И., 1981, № 20, с. 106.
12. Крылова Р. Г., Усов А. И., Шашков А. С. Биоорган. химия, 1981, т. 7, с. 1586.
13. Horton D., Luetscher A. E., Theander O. Carb. Res., 1973, v. 26, p. 1.
14. Крылова Р. Г., Сулейманова Ф. Р., Усов А. И. Тез. докл. на XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям. Казань, 1973, с. 103.
15. Николоуская Л. Г., Гальбрахт Л. С., Казлова Ю. С., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 2762.
16. Горбунов Б. Н., Радченко С. С., Хардин А. П. А. с. СССР 232228 (1969); Б. И., 1969, № 1, с. 21.
17. Горбунов Б. Н., Протопопов П. А., Хардин А. П. А. с. СССР 437773 (1974); Б. И., 1974, № 28, с. 55.
18. Горбунов Б. Н., Назаров А. А., Протопопов П. А., Хардин А. П. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 2527.
19. Арипханов В. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТГУ, 1970.
20. Сулейманова Ф. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1980.
21. Careé P. Compt. rend., 1931, t. 192, p. 1567.
22. Boeckm L. J. Org. Chem., 1958, № 23, p. 1716.
23. Поляков А. И., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 11.
24. Vigo T. L., Welch C. M. Text. Res. J., 1970, v. 40, p. 109.
25. Fumasoni S., Shippa G. Ann. Chim. (Rome), 1963, t. 53, № 7, p. 897.
26. Vigo T. L., Welch C. M. Carbohydrate Res., 1974, v. 32, p. 331.

27. Srivastava H. C., Harshe S. N., Gharia M. M. *Text. Res. J.*, 1972, v. 42, p. 150.
28. Ishii T., Ishizu A., Nakano J. *Carbohydrate Res.*, 1977, v. 59, p. 155.
29. Cramer F. B., Purves C. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, v. 61, p. 3458.
30. Gardner T. S., Purves C. B. *Ibid.*, 1942, v. 64, p. 1539.
31. Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C. *Ibid.*, 1948, v. 70, p. 2740.
32. Pacsu E., Schwenker R. F. *Text. Res. J.*, 1957, v. 27, p. 173.
33. Поляков А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Москва: МТИ, 1963.
34. Слёткина Л. С., Поляков Л. И., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7А, с. 199.
35. Слёткина Л. С., Роговин З. А. Там же, 1967, т. 9Б, с. 37.
36. Murray G. E., Purves C. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 3194.
37. Achwal W. B., Deshpande S. B. *Current Sci.*, 1969, v. 38, № 18, p. 425.
38. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Хорхоянц Л. В., Вобликов В. Ф. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 348.
39. Крылова Р. Г., Арипханов В. Т., Голова О. П. Узб. хим. журнал, 1969, № 6, с. 40.
40. Димитров Д. Г., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 911.
41. Roth H., Rau J. H., Brink H. Milliard. *Textilber.*, 1966, B. 47, A16, S. 909.
42. Смирнова Г. Н., Гальбрайх Л. С., Поляков А. И., Роговин З. А. Высокомол. соединения, 1966, т. 8, с. 1396.
43. Descotes G., Faure A., Martin J. C. *Bull. Soc. chim. France*, 1971, p. 4590.
44. Edwards R. G., Hough L., Richardson A. C., Tarelli E. *Tetrahedron Letters*, 1973, № 26, p. 2369.
45. Boshard H. H., Mory R., Shemid M., Zollinger H. *Helv. Chim. Acta*, 1959, B. 42, S. 1653.
46. Martin G. J., Poignant S., Filleux M. L., Quemener M. T. *Tetrahedron Letters*, 1970, № 58, p. 5061.
47. Vigo T. L., Daigle D. J., Welch C. M. *Polym. Letters*, 1972, v. 10, p. 397.
48. Landauer S. R., Rydon H. N. *J. Chem. Soc. (London)*, 1953, p. 2224.
49. Hasen W. R., Smith W. C., Engelhardt V. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 543.
50. Крылова Р. Г., Усов А. И., Шашков А. С. *Биоорганская химия*, 1981, т. 7, с. 1579.
51. Ishii T., Ishizu A., Nakano J. *Carb. Res.*, 1976, v. 48, p. 33.
52. Ishii T., Ishizu A., Nakano J. *Sen'i Gakkaishi*, 1978, v. 34, p. T505; С. А., 1979, v. 90, 40424.
53. Inagaki N., Hamajima K., Katsura K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, v. 22, p. 3283.
54. Zeronian S. H., Alger K. W. *Proc. Calif. Conf. Prod. Flammability*, 1980, v. 2, p. 151; С. А., 1980, v. 93, 241054.
55. Поляков А. И., Роговин З. А. В сб.: Высокомолекулярные соединения. Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 147.
56. Сюткин В. Н., Ивачев Ю. Ф., Семенов Ю. Н., Антоновский С. Д. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 1361.
57. Smits J., Van Grieken P. *Angew. Makromol. Chem.*, 1978, B. 72, S. 105.
58. Tashiro T., Shimura Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, v. 27, p. 747.
59. Klavins M., Prikulis A. *Latv. PSR Zinat. akad. Vestis. Kim. Ser.*, 1982, № 3, с. 343.
60. Усманов Х. У., Султанов Ф., Садыков М. М. *Докл. УзбССР*, 1982, № 4, с. 38.
61. Gemeiner P. *Пат. ЧССР* 203818 (1982); С. А., 1983, v. 98, 91297.
62. Gemeiner P., Zemek J. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, v. 46, p. 1693.
63. Каверзнева Е. Д., Иванов В. И., Салова А. С. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1949, № 4, с. 369.
64. Achwal W. B. *Indian J. Technol.*, 1968, v. 6, p. 235.
65. Bauer S., Tihlářík K. *Carb. Res.*, 1970, v. 15, p. 418.
66. Yasusuto S., Akira T. *Kogakujin higakaku kōkōkyo (Res. Repts Kogakujin Univ.)*, 1983, № 55, с. 64; РЖХм., 1984, 7T3041.
67. Крылова Р. Г., Усов А. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, p. 2814.
68. Vigo T. L. *Text. Res. J.*, 1976, v. 46, p. 261.
69. Seishi M., Yutaka S. *Bull. Fac. Text. Sci. Kyoto univ. Ind. Arts. and Text. Fibers*, 1976, v. 8, p. 56; РЖХм., 1976, 21T39.
70. Gemeiner P., Benes M. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1983, v. 48, № 1, p. 267.

Институт органической химии АН СССР  
им. Н. Д. Зелинского, Москва