

УДК 547.458.8+543.422.23

ГАЛОГЕНДЕЗОКСИПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Крылова Р. Г.

Впервые рассмотрены галогендезоксипроизводные 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 галогендезоксипроизводные 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 галогендезоксипроизводных целлюлозы	184
V. Практическое использование	187

1. 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 галогендезоксигаллоулозы могут быть использованы для получения новых материалов с заранее заданными свойствами.

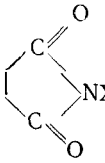
В обзорах, посвященных химии галогендезоксипроизводных моносахаридов [1, 2], галогендезоксипроизводные целлюлозы не рассматриваются. В монографиях по химии целлюлозы этот класс производных либо не рассматривается [3, 4], либо рассмотрен не полностью [5, 6].

Со времени написания обзора [7], который посвящен синтезу и свойствам различных дезоксипроизводных целлюлозы, в том числе и галогендезоксипроизводных, 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 галогендезоксигеллюлоз 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], SO_2Cl_2 [11, 12], 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 галогендезоксипроизводные целлюлозы, полученные в одинаковых условиях, должны обладать более близкими физико-химическими свойствами, чем анало-

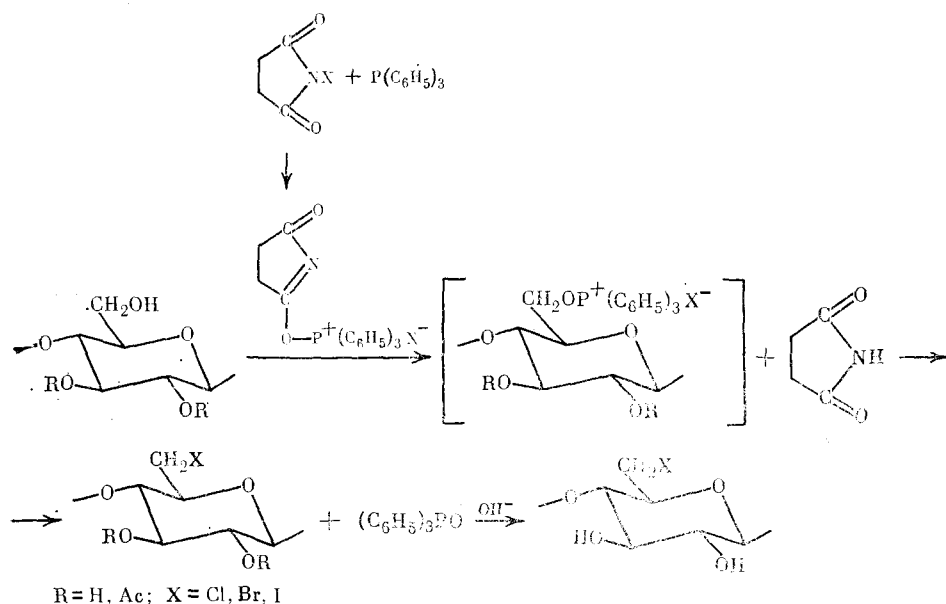
Реакции и реагенты, использованные для синтеза галогендезоксигаллоуз

Реакция, исходное производное целлюлозы, тип реагента	Реагент	Ссылки
Нуклеофильное замещение ОН-группы целлюлозы при действии хлорангидридов кислот	SO ₂ Cl ₂ SOCl ₂ POCl ₃ RSO ₂ Cl	[11, 12] [8, 14, 19—25] [26] [13, 27, 28]
Нуклеофильное замещение предварительно введенных в целлюлозу активных функциональных групп с применением галогенидов металлов	MX (X=Cl, Br, I, F)	[14, 15, 20, 29—34]
алкил-, арилсульфонат	—	[34]
сульфат	—	[34—37]
нитрат	—	
фосфинит с алкилгалогенидом	RCI	[38]
Нуклеофильное замещение ОН-группы целлюлозы по реакциям с галогенсодержащими соединениями фосфора	 $NX + P(C_6H_5)_3$ X=Cl, Br, I CH ₃ I·P(OC ₆ H ₅) ₃ Cl ₂ или Br ₂ +P	[9, 10] [19, 39, 40] [41]
Нуклеофильное замещение ОН-групп целлюлозы по реакции с галогенсодержащими соединениями серы	SF ₄	[16—18]
Присоединение галогеноводорода к 2,3-эпоксипроизводному целлюлозы	HCl	[42]
Присоединение галогена к 5,6-целлюлозеону	Cl ₂ , Br ₂	[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.

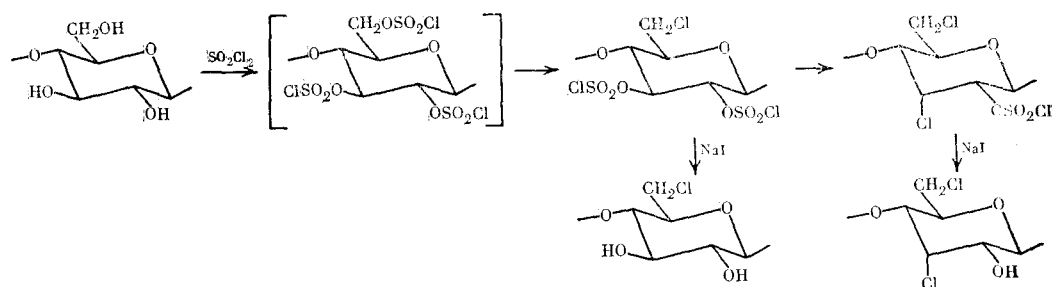
Основные реакции и реагенты, использованные для синтеза галогендезоксигаллоуз, приведены в табл. 1.

Новым удобным методом синтеза 6-хлор-, 6-бром- и 6-иод-6-дезоксигаллоузы в сравнимых условиях является реакция частично замещенной 2,3-ди-О-ацетилцеллюлозы с N-галогенсукцинимидом и трифенилфосфином с последующим дезацетилированием [9, 10]. Сначала 2,3-ди-О-ацетилцеллюлозу растворяют в диметилформамиде (ДМФА) и затем обрабатывают реагентом в течение 5 ч при 50° и соотношении глюкопиранозное звено: N-галогенсукцинимид: трифенилфосфин 1:2:2 для получения хлор- и бромпроизводного и 1:6:6 для получения иоддезоксигаллоузы. В одинаковых условиях наименее реакционноспособным оказался N-иодсукцинимид. Побочные реакции в случае N-хлор- и N-бромсукцинимидов 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 галогендезоксигаллоуз 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-дезоксигцеллюлозу 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 $OH: SO_2Cl_2: Py = 1:1,7 \div 5:1 \div 8$ 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 хлордезоксигруппами 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 хлордезоксигцеллюлозу, 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

Реакция целлюлозы и ее производных с хлористым тионилом

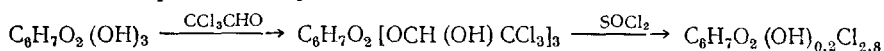
Условия реакции			С. З.	Ссылки
растворитель	температура, °C	Время, ч		
Пиридин	110	—	1	[21]
Пиридин	26—69	1,5	1	[22]
ДМФА	60—98	1—1,5	1,09	[23]
ДМФА	20	4	0,3	[24]
CHCl ₃ , CCl ₄	т. кип.	1—210	0,9	[25]
ДМФА + CCl ₃ CHO	20—80	1—15	2,8	[8]
ДМФА	70	0,4*	1	[19,20]
ДМФА	70	1,5—6**	0,47	[19]
ГМФТА ***	70	3**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

* На производном целлюлозы со свободной первичной OH-группой.

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

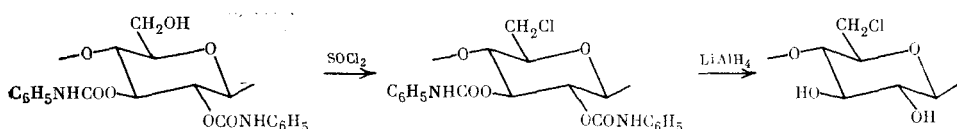
*** ГМФТА — гексаметиловосфортриамид.

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-О-фенилкарбамоилцеллюлозой, 6-О-тритил-2(3)-тозилцеллюлозой, 2(3),6-ди-О-тозилцеллюлозой, 6-О-фенилкарбамоил-2(3)-тозилцеллюлозой [19, 20]. Показано, что первичная гидроксильная группа в 2,3-ди-О-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)-О-фенилкарбамоил-2(3)-О-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 тозилрованном 6(2,3)-фенилкарбамате целлюлозы на хлор при действии хлористого тионила удастся 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

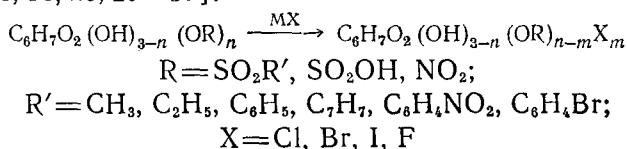
Таблица 3
Реакция алкил-, арилсульфонатов, сульфатов и нитратов целлюлозы
с галогенидами щелочных металлов

Условия реакции			С. З.	Ссылки
Растворитель	температура, °С	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 ₂ O	—	—	—	[32]
ДМФА	97	24	0,9—1,22	[33]
H ₂ 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-О-тритилцеллюлозы.

и фенолкарбаматных групп в условиях реакции: С. З. по ОСОН НС₆Н₅ — группам 1,55, ОТ₃ — группам 0,7, по Cl — 0,75. Использование ГМФТА в качестве растворителя увеличивает скорость взаимодействия гидроксильных групп целлюлозы с хлористым тиоилом, 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]:



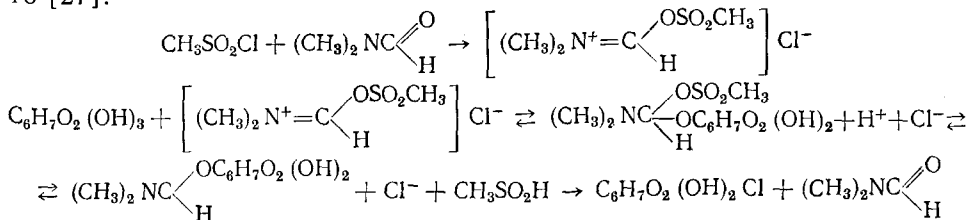
Основные результаты использования данной реакции для галоидирования целлюлозы и ее производных представлены в табл. 3.

Изучена возможность замещения вторичных гидроксильных групп в целлюлозе на атом галогена по реакции алкил- и арилсульфонатов целлюлозы с галогенидами щелочных металлов. Тритиловый эфир целлюлозы этерифицируют 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 ОСО₂С₆Н₄NO₂ — 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 тозилосигрупп при действии LiCl. Содержание хлора в конечном продукте соответствует С. З. 0,65—0,72 [14, 20].

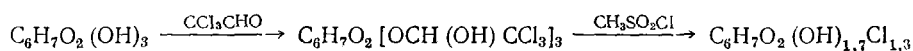
В последнее время для получения хлордезоксипроизводных целлюлозы предложена реакция с метансульфохлоридом [13, 27].

Хлордезоксигцеллюлозу 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]:



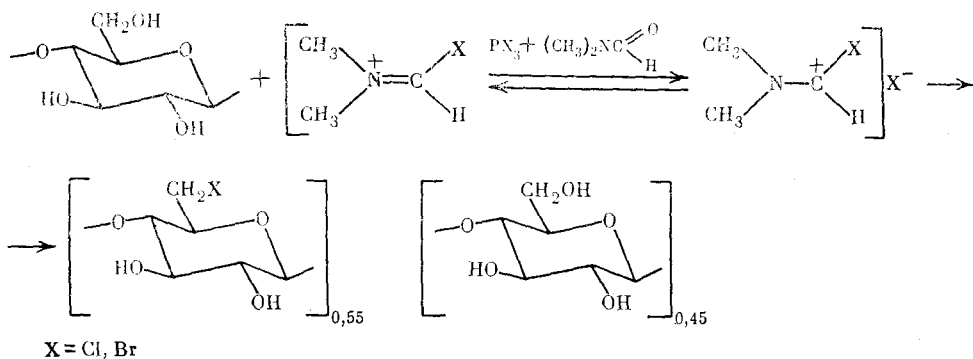
Более высокая С. З. 0,83 в реакции с хлористым мезилом достигается при использовании целлюлозы, регенерированной из ее раствора в купри-этилендиаминае осаждением в ДМФА [13]. Отмечено, что эффективность реакции выше, если вести ее при 90° в течение более короткого времени, чем при 60° в течение более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

Хлордезоксигцеллюлоза 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%.

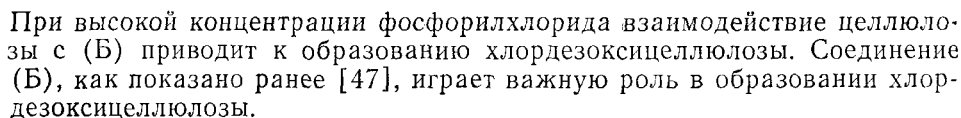


Имеется сообщение о значительном замещении вторичных гидроксильных групп целлюлозы на хлор при взаимодействии тритилцеллюлозы с алкил- и арилсульфохлоридами, особенно этансульфохлоридом [15]. По мере увеличения продолжительности реакции от 24 до 72 ч С. З. увеличивается от 0,5 до 0,7.

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 бромдезоксигцеллюлозы по этой реакции. Оптимальной для максимального введения брома является температура 50—70° при молярном соотношении глюкопиранозное звено : фосфор : бром 1 : 1 : 30. Полученная в этих условиях бромдезоксигцеллюлоза 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⁻¹). В тех же условиях при пропускании хлора через реакционную смесь при 60° в течение 6 ч получена хлордезоксигцеллюлоза, содержащая 10,2% хлора и 1,4% фосфора.



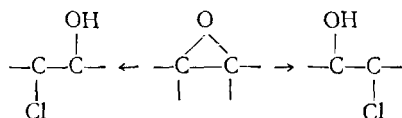
При действии фосфорилхлорида в ДМФА на целлюлозу в зависимости от условий реакции получают хлордезоксигцеллюлозу или фосфорилированную целлюлозу [26]. Направление реакции в значительной степени зависит от концентрации реагента, и эта зависимость сохраняется в широком интервале температур. Найдено, что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


$$\begin{aligned} & \text{CH}_3\text{I} + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow [\text{CH}_3\text{P}^+(\text{OC}_6\text{H}_5)_3] \text{I}^- \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OR})_n(\text{OH})_{3-n}} \\ & \rightarrow \{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OR})_n(\text{OH})_{3-n-m}[\text{OP}^+(\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_m\} \text{I}^- \xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \\ & \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OR})_n(\text{OH})_{3-n-m}\text{I}_m + \text{CH}_3\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \\ & \quad \text{R=OTr, OCONPh} \end{aligned}$$

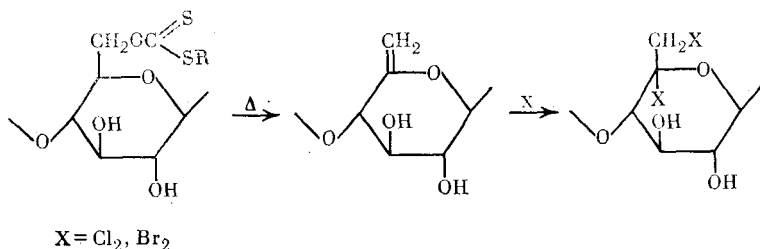
Фтордезоксигеллюлоза с высокой степенью замещения получена по реакции целлюлозы с SF_4 [16, 17, 18]. Степень фторирования зависит от соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции. С увеличением мольного соотношения четырехфтористая сера: глюкопиранозное звено возрастают и скорость реакции, и содержание вводимого в целлюлозу фтора. Максимальное количество фтора удалось ввести при действии 30-кратного мольного избытка SF_4 на глюкопиранозное звено в течение 6 ч. Полученная фтордезоксигеллюлоза со С.З. 1,5 охарактеризована элементарным 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-тримил-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-дезоксиглюкозных звеньев:



Введение галогена в макромолекулу целлюлозы может быть осуществлено по реакции присоединения галогена по двойным связям в 5,6-целлюлозеене [43]. 5,6-Целлюлозеен получают пиролизом 6-(алкилксантогената) целлюлозы при 170° в токе аргона. Обработкой Br₂ и Cl₂ раствора 5,6-целлюлозеена 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 галогендезоксиглюкоз 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 гликопиранозном звене и конфигурация заместителя; 2) установление последовательности соединения моносахаридных остатков в макромолекуле.

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

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

методов для установления строения галогендезоксиглюкоз использованы химические методы, основанные на проведении избирательных реакций с участием первичной гидроксильной группы (тозилирование с последующим иодированием) и гликолевой группировки (периодатное окисление), а также спектральные методы (ЯМР¹³С).

Количественный анализ моносахаридного состава 6-бром- и 6-иод-6-дезоксиглюкозы стал возможен после того, как был найден способ количественного восстановления их до 6-дезоксиглюкозы [9, 10]. Последняя, в отличие от галогендезоксиглюкоз, 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 иоддезоксиглюкозах, получаемых по реакции с N-галогенсукцинимидом и трифенилфосфином [9, 10]. Количество 6-дезоксиглюкозы, найденное методами ГЖХ и спектрофотометрии в восстановленных образцах бром- и иоддезоксиглюкоз, соответствует содержанию галогена в изучаемой галогендезоксиглюкозе. Это однозначно доказывает, что весь введенный в целлюлозу бром и иод находятся у шестого углеродного атома глюкопиранозного звена целлюлозы [9, 10].

Хлордезоксиглюкоза восстанавливается NaBH₄ лишь частично. Кроме 6-дезоксиглюкозы в глюкозы и гидролизатах продуктов восстановления хлордезоксиглюкозы обнаружены 6-хлор-6-дезоксиглюкоза 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 хлордезоксиглюкоз является спектроскопия ЯМР ¹³С [12, 50]. На примере модельных соединений — β-метилцеллобиозида, метил-6,6'-дихлор-6,6'-дидезоксиглюкобиозида, метил (3', 6'-дихлор-3', 6'-дидезоксиаллопиранозил)-6-хлор-6-дезоксиглюкопиранозид и метил (3', 6'-дихлор-3', 6'-дидезоксиаллопиранозил)-3,6-дихлор-3,6-дидезоксиаллопиранозид — 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 С(1) для всех возможных последовательностей соединения моносахаридных остатков незамещенной D-глюкозы, 6-хлор-6-дезоксиглюкозы и 3,6-дихлор-3,6-дидезокси-D-аллопиранозиды. Спектры модельных соединений и исследуемых хлордезоксиглюкоз, полученных по реакции целлюлозы с хлористым сульфуром, снимают в растворе ДМСО-d₆. На основании совпадения химических сдвигов наиболее интенсивных сигналов как в области аномерных углеродных атомов, так и в области С(2)—С(6)-атомов с сигналами углеродных атомов соответствующих модельных соединений показано, что в хлордезоксиглюкозе с С. З. 0,7 преобладают связанные друг с другом остатки 6-хлор-6-дезоксиглюкозы, а также содержатся звенья незамещенной D-глюкозы и некоторое количество остатков 3,6-дихлор-3,6-дидезокси-D-аллозы. В хлордезоксиглюкозе со С. 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-6-дезоксиглюкозы и незамещенной D-глюкозы. Таким образом, метод позволяет установить не только моносахаридный состав хлордезоксиглюкозы, но и основную последовательность соединения друг с другом звеньев сахаров, входящих в состав полисахарида [12, 50].

Некоторые сведения о строении хлордезоксиглюкозы могут быть получены методом периодатного окисления [12]. Хлордезоксиглюкоза со С. З. 0,7, полученная по реакции с хлористым сульфуром, поглощает около 1 моля окислителя на моль глюкопиранозного звена целлюлозы, что указывает на сохранение всех гликолевых группировок целлюлозы

на данной стадии замещения. Хлордезоксигаллоксиллоза со С.З. 1,5 поглощает 0,5 моля IO_4 на один моносахаридный остаток. Это означает, что при действии хлористого сульфурита на целлюлозу первоначально замещаются на атом хлора первичные, а затем одна из вторичных гидроксильных групп.

В [41] для определения положения галогена в моносахаридных остатках галогендезоксигаллоксиллозы, полученной по реакции с Br_2 или Cl_2 в присутствии фосфора, использовали способ определения незамещенных первичных гидроксильных групп, основанный на последовательном применении реакций тозирования гидроксильных групп и последующего замещения на иод первичных тозилых групп при действии NaI . По количеству введенного иода судят о количестве свободных первичных гидроксильных групп в исследованной галогендезоксигаллоксиллозе 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 хлордезоксигаллоксиллоз использовал гидролиз и изучение состава гидролизата хроматографическими методами (БХ, ТСХ, ГЖХ, хроматомасс-спектрокопия) [13, 22, 28]. Однако неполнота гидролиза хлордезоксигаллоксиллозы [12, 22, 28, 51], а также протекание побочных реакций превращения сахаров при увеличении времени выдерживания хлордезоксигаллоксиллозы 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 галогендезоксигаллоксиллоз, 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 галогендезоксигаллоксиллозы или от вида введенного галогена.

1. Физические, физико-химические и механические свойства

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

Хлордезоксигаллоксиллоза, полученная по реакции с 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 углеводе получают неокрашенные продукты. Хлордезоксигаллоксиллоза, полученная с применением хлористого мезила из растворимой сульфитной целлюлозы при хлорировании в течение более 2 ч, слабо окрашена [28]. По данным [22], хлордезоксигаллоксиллоза 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 хлордезоксигаллоксиллоза с содержанием 16% хлора растворима, а с содержанием 20% хлора нерастворима в воде. Данные о молекулярно-массовом распределении этих двух образцов хлордезоксигаллоксиллозы 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 хлордезоксигаллоксиллозы. 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 хлордезоксигцеллюлозе [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]. Хлордезоксигцеллюлоза со С. З. 2,8 полностью устойчива к кислотному гидролизу [51]. Имеются данные об устойчивости к кислотному гидролизу С-Cl-связи в хлордезоксигцеллюлозе: при добавлении $AgNO_3$ к гидролизату хлордезоксигцеллюлозы образуются лишь следы $AgCl$ [22].

Исследовано отщепление галогена в хлор- и бромдезоксигцеллюлозах 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 мезилбромдезоксигцеллюлозы более устойчивы, чем исходная мезилцеллюлоза и мезилхлордезоксигцеллюлоза [32]. Судя по длине обугливания, площади обугливания и времени пребывания золы в горячем состоянии, хлордезоксигцеллюлоза значительно более устойчива к горению в сравнении с целлофаном и мало уступает в этом отношении поливинилхлориду [8].

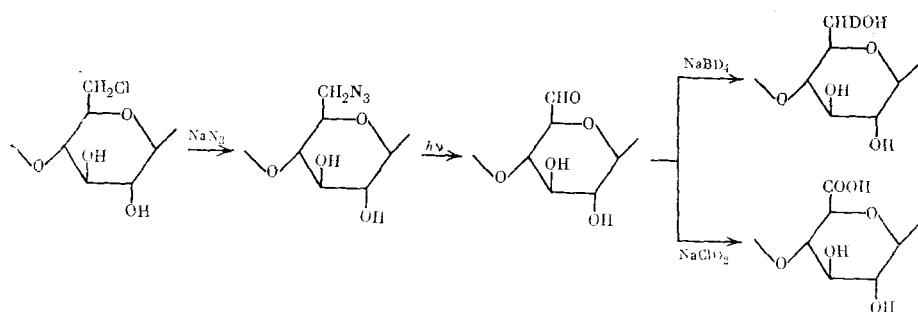
По данным термогравиметрии хлордезоксигцеллюлоза в сравнении с целлюлозой образует при разложении больше воды, угля и меньше смолы [52]. Различия в поведении целлюлозы и хлордезоксигцеллюлозы объясняют реакциями, связанными с отщеплением HCl от хлордезоксигцеллюлозы. Хлордезоксигцеллюлозу исследовали специальными методами, а также методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и термогравиметрии. Установлено, что атом Cl , химически связанный в хлордезоксигцеллюлозе или добавленный в целлюлозу в виде хлорсодержащих парафинов, 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 каталитическим ускорением дегидратации хлордезоксигцеллюлозы, которая сопровождается образованием термостабильной полиеновой структуры [53].

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

Хлордезоксигцеллюлоза, полученная по реакции с хлористым тионилем, хлористым мезилом или хлористым фосфорилем, 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, тиомочевинной и тиосемикарбазидом, тиаоацетамидом [58] и 1,6-диаминогексаном [59]. По реакции хлор- и бромдезоксигцеллюлозы с амидофосфитами синтезирован имидофосфонат целлюлозы [60]. Меркаптодезоксигцеллюлоза получена из хлордезоксигцеллюлозы [61, 62].

Наиболее детально изучена реакция нуклеофильного замещения хлордезоксигцеллюлозы с азидом натрия [13]. Хлордезоксигцеллюлозу

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 Н₂О — до 448, а в ДМСО — до 463. В присутствии ДМСО, кроме того, отмечена наибольшая степень превращения галогендезоксигрупп в азиодезоксигруппы. Дальнейшие реакции превращения азиодезоксигруппы проходят количественно и служат доказательством строения как азиодезоксигруппы, так и исходной хлордезоксигруппы.

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

При восстановлении 6-иод-6-дезоксигруппы 2,3-ди-О-тозилцеллюлозы цинком в СН₃ОН содержание иода снижается лишь с 28 до 22%, тогда как натрием в диоксане — с 34 до 6% [63]. В последнем случае отмечено образование С=С-связей в продукте реакции, что указывает на одновременное протекание реакции элиминирования HI.

Восстановительное отщепление фенилкарбаматных групп в 6-хлор-6-дезоксигруппы 2,3-ди-О-фенилкарбамоилцеллюлозе при действии LiAlH₄ 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-дезоксигруппы 2,3-ди-О-фенилкарбамоилцеллюлозы при действии NaBH₄ в ДМСО [9, 10]. Восстановлением 6-бром-6-дезоксигруппы 2,3-ди-О-фенилкарбамоилцеллюлозы получена 6-дезоксигруппа с наивысшим содержанием 6-дезоксигруппы (~80%) по сравнению с продуктами, полученными ранее в других реакциях. При этом бромдезоксигруппы превращаются в 6-дезоксигруппы; в конечном продукте кроме 6-дезоксигруппы остаются только неизмененные глюкопиранозные звенья.

Галогендезоксигруппы неоднократно использованы для получения 5,6-целлюлозеена 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-дезоксигруппы образуется смешанное производное целлюлозы, содержащее остатки 5,6-глюкозеена, 3,6-ангидроглюкопиранозы и глюкопиранозы [37, 64, 65]. Использование трет-бутилата калия в ДМСО позволяет осуществить количественное превращение хлордезоксигруппы в 5,6-целлюлозеен [27].

Осуществлена фотоиницируемая прививка метилметакрилата на хлордезоксигруппы [66].

3. Биохимические свойства

Исследован ферментативный гидролиз 6-хлор-, 6-бром-, 6-иод-6-дезоксигруппы при действии целлюлаз *T. viride* и *A. niger* в сравнении с 6-дезоксигруппой 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: $H < Cl < Br < I$. Реакции образования общих сахаров затруднены в большей степени, чем реакции образования восстанавливающих сахаров. Среди растворимых продуктов ферментативного гидролиза 6-хлор-, 6-бром-, 6-йод-6-дезоксигидролиз целлюлозы модифицированный моносахарид отсутствует. Совместное действие целлюлазы *T. viride* и *A. niger* приводит к образованию (по данным БХ) некоторого количества модифицированного моносахарида из 6-хлор-6-дезоксигидролиз целлюлозы 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 сульфурита. Однако имеется ряд рекомендаций к использованию галогендезоксигидролиз целлюлозы для получения практически важных дезоксипроизводных целлюлозы.

Для придания свойства несминаемости хлопковой ткани ее обрабатывают хлористым фосфорилем в ДМФА при 65—78° в течение 0,5—1 ч [68]. На образовавшуюся хлордезоксигидролиз целлюлозу действуют 1—10%-ным раствором гидросульфита этилендиамина в этилендиамене. Получаемая целлюлоза, сшитая полисульфидными связями, обнаруживает хорошие показатели несминаемости: угол раскрытия составляет 210—300° при сохранении прочности более, чем на 65%. Однако из-за желтения 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 тионилем или мезилом в ДМФА при 90—100° в течение 1,5—16 ч [69]. На образовавшуюся хлордезоксигидролиз целлюлозу действуют гидразингидратом при 70—110° в течение 1—60 ч. Предложено использовать получающуюся гидразиндезоксигидролиз целлюлозу для аналитических (обнаружение следов поливалентных металлов) и технологических (очистка сточных вод) целей [69].

Полезные для использования в качестве адсорбентов соединения получены по реакции хлордезоксигидролиз целлюлозы с диэтилентриамином [57], этилендиамином, тиомочевинной, тиосемикарбазидом [58], 1,6-диаминогексаном [59] и другими соединениями. 2,2'-Диаминодиэтиламинодезоксигидролиз целлюлоза, полученная по методике [57], характеризуется ионообменной емкостью 2,4 мкэкв/см² по отношению к металлам переменной валентности. Предельная обнаруживаемая концентрация ионов Fe, Zn и Cu в 1 л воды с помощью мембраны, 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 HgCl₂ (концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ %) более, чем на 99%. Меркаптодезоксигидролиз целлюлозу, полученную на основе хлордезоксигидролиз целлюлозы, используют для иммобилизации ферментов, а также в качестве носителей для хроматографии [62, 70].

* * *

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

В области синтеза галогендезоксигцеллюлоз нашли применение ряд новых для целлюлозы галогенирующих средств. Показана возможность использования доступного, дешевого и эффективного галогенирующего агента — хлористого сульфурила — для синтеза хлордезоксигцеллюлозы различной степени замещения. Разработан способ введения любого галогена (Cl, Br, I) в положение С (6) глюкопиранозного звена целлюлозы в сравнимых условиях. Синтезирована фтордезоксигцеллюлоза высокой степени замещения. Намечались 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 глюкопиранозном звене галогендезоксигцеллюлозы. Разработан количественный химический способ установления строения 6-бром- и 6-иод-6-дезоксигцеллюлозы. Разработан метод установления строения хлордезоксигцеллюлозы методом ЯМР ^{13}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, положению и стереохимии атомов галогена.

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

На основе хлордезоксигцеллюлозы 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., Гальбрайт 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 14С451.
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., Шапков А. С. *Биоорганическая химия*, 1981, т. 7, с. 1586.
13. Horton D., Luetson 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. Никологорская Л. Г., Гальбрайт 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. Caree P. *Compt. rend.*, 1931, t. 192, p. 1567.
22. Voecht 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., Gharla 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. Слеткина Л. С., Поляков Л. И., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7А, с. 199.
35. Слеткина 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., Гальбрайт Л. С., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 911.
41. Roth H., Rau J. H., Brink H. Milliland. Textilber., 1966, B. 47, A16, S. 909.
42. Смирнова Г. Н., Гальбрайт 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., Шапков А. С. Биооргани. 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; C. A., 1979, v. 90, 40424.
53. Inagaki N., Hamajima K., Katsuura 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; C. A., 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., Priekulis 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. СССР 203818 (1982); C. A., 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., Tihlár K. Carb. Res., 1970, v. 15, p. 418.
66. Yasusuto S., Akira T. Когакуин дайгаку кэнкю хохоку (Res. Repts Kogakuin Univ.), 1983, № 55, с. 64; РЖХим., 1984, 7Т3041.
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; РЖХим., 1976, 21Т39.
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