

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 1

1963

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА**

**Ф. Н. Капуцкий, М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко**

Окисление целлюлозы различные исследователи изучали как при действии газообразного окислителя, так и растворенного в органических растворителях. В некоторых работах [1, 2], посвященных этому вопросу, указывается, что природа растворителя не влияет на процесс окисления; однако при окислении целлюлозы двуокисью азота в четыреххлористом углероде наблюдалось, что продукт реакции содержит меньше связанного азота, чем при окислении газообразной  $N_2O_4$  [3].

Кинетических исследований по изучению влияния природы растворителя на процесс окисления не проводилось, а между тем это важно как для выбора оптимальных условий синтеза монокарбоксилцеллюлозы, находящей ряд применений в медицине и технике, так и для выяснения химизма процесса окисления.

По литературным данным [4] молекулу  $N_2O_4$  в растворе можно рассматривать как состоящую из  $NO^+ \cdot NO_3^-$ , которая с увеличением полярности растворителя подвергается гетеролитической диссоциации на  $NO^+$  и  $NO_3^-$ . Поэтому природа растворителя несомненно должна оказывать влияние на протекание реакции окисления целлюлозы  $N_2O_4$  в растворах. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Окисление очищенной хлопковой целлюлозы проводили в статических условиях действием двуокиси азота, растворенной в органических растворителях различной полярности.

Зависимость накопления карбоксилов от времени реакции при 18° для различных растворителей приведена в табл. 1.

Таблица 1  
Окисление целлюлозы в различных растворителях

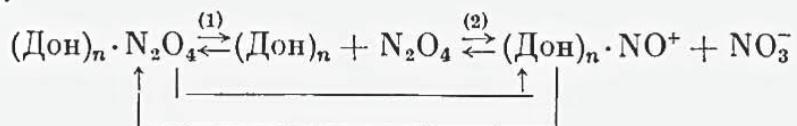
Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	Накопление COOH-групп (%) в окисленных целлюлозах за различное время (часы)			
		3	6	12	17
CCl <sub>4</sub>	2,33	1,5	2,2	4,2	6,5
CHCl <sub>3</sub>	5,3	1,15	2,03	3,8	6,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	5,3	1,08	1,83	3,6	5,85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	10,1	0,72	1,50	3,1	4,96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	36,2	0,19	0,39	0,6	0,67
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	39,3	0,06	0,08	—	0,28

Откладывая на оси абсцисс величину диэлектрической постоянной растворителя, а на оси ординат начальную скорость образования карбоксилов, получаем зависимость, изображенную на рис. 1; из этого рисунка

видно, что скорость практически изменяется обратно пропорционально диэлектрической постоянной растворителя.

Определяющая роль диэлектрической постоянной растворителя подтверждается опытами окисления целлюлозы  $N_2O_4$  в растворах в хлороформе и бромбензоле, диэлектрическая постоянная у которых одинакова (5,3). Несмотря на то, что это растворители различной природы, скорость окисления в них одинакова (см. табл. 1).

В работе [5] показано, что  $N_2O_4$  образует с органическими электронодонорными растворителями аддитивные соединения и существует равновесие [6]:



С увеличением диэлектрической постоянной и донорных свойств растворителя равновесие (1) сдвинуто влево, а с увеличением температуры равновесия (1) и (2) сдвигаются вправо.

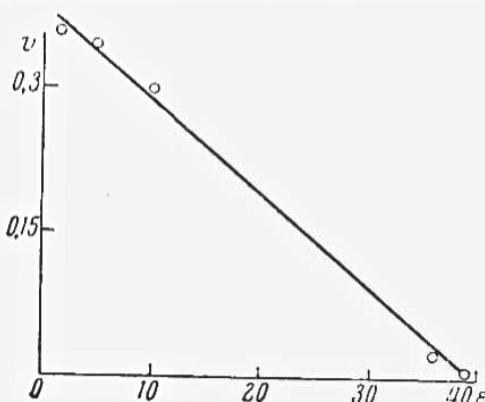


Рис. 1

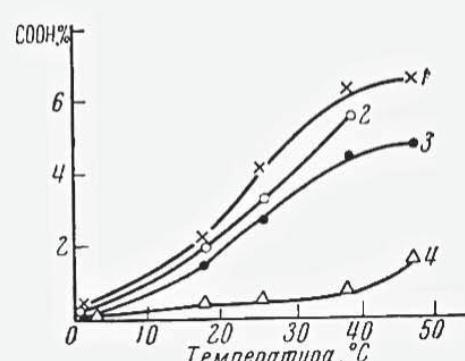


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости ( $v$ ) накопления карбоксильов в продукте от диэлектрической постоянной растворителя ( $\epsilon$ )

Рис. 2. Зависимость содержания COOH-групп (%) от температуры в продуктах шестичасового окисления целлюлозы  $N_2O_4$  в различных растворителях:

1 — в  $CCl_4$ ; 2 — в  $CHCl_3$ ; 3 — в  $C_6H_5Cl$ ; 4 — в  $C_6H_5NO_2$

Об образовании аддитивных соединений  $N_2O_4$  с растворителями свидетельствуют также литературные [7] и наши данные по измерению спектров поглощения  $N_2O_4$ , растворенной в органических растворителях различной степени полярности. Для инноволновой максимум поглощения  $N_2O_4$  при 343 м $\mu$  для неполярных растворителей лежит при той же длине волны, что и для паров  $N_2O_4$ . В полярных растворителях с увеличением диэлектрической постоянной коэффициент поглощения в этой полосе уменьшается, что связано с увеличением содержания аддитивных соединений растворителя с  $N_2O_4$ . К тому же с увеличением донорных свойств растворителя максимум этой полосы смещается в коротковолновую область.

В соответствии с этим равновесием изменение температуры должно по-разному влиять на скорость окисления целлюлозы  $N_2O_4$ , растворенной в различных растворителях. Поэтому нами изучено влияние температуры в этой реакции. Данные опытов приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что для менее полярных растворителей повышение температуры особенно заметно увеличивает скорость окисления до 35—40°, в то время как для нитробензола и нитрометана в этом интервале температур температурный коэффициент мал и начинает возрастать выше 35—40°.

Эти результаты можно объяснить, исходя из представления о конкурентном взаимодействии целлюлозы с  $N_2O_4$  и растворителями, разном для

различных растворителей. Действительно, с увеличением полярности растворителя, с одной стороны, увеличивается интенсивность его взаимодействия с  $N_2O_4$ ; с другой стороны, увеличивается сольватация целлюлозы растворителем, что приводит к уменьшению коэффициента распределения  $N_2O_4$  между фазами раствора и полимера.

Отсюда понятно также влияние повышения температуры, разрушающего аддитивные соединения  $N_2O_4$  с растворителем, а также растворителя с целлюлозой. В малополярных растворителях распад этих соединений наблюдается при более низких температурах, чем в высокополярных. Так как в работах [8, 9], высказано мнение, что окисление целлюлозы раствором  $N_2O_4$  в четыреххлористом углероде протекает микрогетерогенно и поэтому скорость окисления определяется степенью набухания целлюлозы в окислителе, было важно в наших опытах определить степень набухания целлюлозы в растворах  $N_2O_4$  в различных растворителях.

Таблица 2  
Набухание целлюлозы в растворах  $N_2O_4$  в различных растворителях

Растворитель и его диэлектрическая постоянная	Степень набухания и содержание карбоксильных групп для различных концентраций $N_2O_4$ , %					
	$N_2O_4$ , 0 %		$N_2O_4$ , 4 %		$N_2O_4$ , 20 %	
	степень набухания	СООН, %	степень набухания	СООН, %	степень набухания	СООН, %
$CCl_4$ 2,23	1,13	0,1	1,35	0,6	2,8	3,6
$C_6H_5NO_2$ 36,1	2,0	0,09	3,5	0,1	28,2	0,18

В табл. 2 представлены результаты измерения степени набухания (весовой метод) целлюлозы в изученных растворителях и в растворах  $N_2O_4$  различной концентрации, а также накопление карбоксильных групп в этих условиях.

Опыт показывает, что для данного растворителя степень окисления растет с набуханием, которое увеличивается с концентрацией  $N_2O_4$ . Однако, если сопоставить различные растворители, то степень окисления в более полярных растворителях, вызывающих большее набухание, меньше, чем в растворителях, вызывающих меньшее набухание.

Результаты опытов показывают, что для ряда полярных растворителей первая стадия процесса окисления, показанная нами для окисления газообразной  $N_2O_4$  [10, 11] и подтвержденная позже в работах [12, 13] — образование молекулярных соединений целлюлозы и  $N_2O_4$  — имеет место также в случае окисления в растворителях и лимитируется конкурентным взаимодействием в системе целлюлоза —  $N_2O_4$  — растворитель. Поскольку с увеличением диэлектрической постоянной растворителя увеличивается взаимодействие  $N_2O_4$  с растворителем и целлюлозы с растворителем, образование адсорбционного соединения  $N_2O_4$  с целлюлозой подавляется, что и приводит к уменьшению скорости окисления. Наблюдающееся увеличение гетеролитической диссоциации  $N_2O_4$  в ряде растворителей сопровождается связыванием  $NO^+$  растворителем (см. реакцию (2) в вышеприведенном равновесии) в то время, как в соответствии с предложенной схемой окисления и литературными данными по окислению спиртов [14]  $NO^+$  участвует в образовании групп эфиров азотистой кислоты, являющихся промежуточным продуктом окисления.

### Выводы

- Изучено окисление целлюлозы двуокисью азота, растворенной в  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5NO_2$  и  $CH_3NO_2$  при различных концентрациях окислителя, температурах и времени реакции.

2. Показано, что начальная скорость окисления целлюлозы  $N_2O_4$  уменьшается линейно с увеличением диэлектрической постоянной примененного органического растворителя.

3. Степень набухания целлюлоз в изученных растворах показала, что она не является фактором, определяющим скорость окисления.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Институт общей и  
неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Nagar, C. V. Padmanabhan, Proc. Indian Acad. Sci., 32, Sect. A., 212, 1950.
2. R. L. Kenyon, R. H. Hassek, L. S. Davy, K. J. Broadbooks, Industr. and Engng. Chem., 41, 2, 1949.
3. P. A. McGee, W. E. Fowler, E. W. Taylor, C. C. Unruh, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 355, 1947.
4. P. Gray, A. D. Joffe, Chem. Revs., 55, 1069, 1953.
5. C. C. Addison, N. Hodge, J. C. Cheldon, Chem. and Chem. Ind., 1338, 1953.
6. C. C. Addison, J. C. Cheldon, J. Chem. Soc., 1958, 3142.
7. C. C. Addison, B. C. Smith, J. Chem. Soc., 1958, 3664.
8. W. E. Roseveare, D. W. Spouling, Industr. and Engng. Chem., 47, 2172, 1955.
9. J. R. Parkinson, Tappi, 41, 661, 1958.
10. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Ф. Н. Капуцкий, Докл. АН БССР, 2, 461, 1958.
11. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Ж. прикл. химии, 33, 1385, 1960.
12. J. Rusnak, G. Leva, M. Toht, Period. Polytechn. Chem. Engng., 2, 253, 1958.
13. H. Demus, Faserforsch. und Textiltechn., 10, 319, 1959.
14. P. Gray, A. D. Yoffe, J. Chem. Soc., 1951, 1412.

---

#### EFFECT OF THE SOLVENT SPECIES ON THE REACTION BETWEEN CELLULOSE AND NITROGEN PEROXIDE

*F. N. Kaputskii, M. M. Pavlochenko, I. N. Ermolenko*

#### Summary

The nitrogen peroxide oxidation of cellulose dissolved in  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5NO_2$  and  $CH_3NO_2$  has been investigated with respect to the oxidizing agent concentration and the temperature and time of reaction. The initial rate of cellulose oxidation by  $N_2O_4$  linearly retards with increase in dielectric constant of the organic solvent. A study of the swelling of cellulose in the above solutions has shown that this is not a factor determining the rate of the oxidation process.

---