

661.728.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В РЕАКЦИЯХ ЭТЕРИФИКАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИХ
В КИСЛОЙ СРЕДЕ*

А. Ф. Федорова, З. А. Роговин

В проведенных ранее в нашей лаборатории исследованиях было показано [1], что в реакциях этерификации и алкилирования целлюлозы, осуществляемых в щелочной среде, более реакционноспособными являются вторичные группы элементарного звена макромолекулы целлюлозы, в частности вторичная OH-группа в положении [2]. Этот вывод был подтвержден при исследовании реакции ксантогенирования [2] и метилирования целлюлозы в различных условиях [3] и образования алкоголятов целлюлозы [4].

В опубликованных исследованиях было приведено наиболее вероятное объяснение этих фактов. Было высказано предположение, что при реакциях этерификации целлюлозы, осуществляемых в кислой среде, так же как и при аналогичных реакциях этерификации простых спиртов, более реакционноспособными являются первичные OH-группы. В проведенных нами ранее исследованиях это предположение было подтверждено при изучении процессов нитрации, в частности при получении низкозамещенных нитратов целлюлозы [5]. В литературе имеются также данные о том, что в начальной стадии процесса ацетилирования более реакционноспособными являются первичные OH-группы.

Для дальнейшего изучения этого вопроса, представляющего значительный научный интерес, мы считали целесообразным дополнительно исследовать сравнительную реакционную способность первичных и вторичных OH-групп в реакциях формилирования и ацетилирования, осуществляемых в различных условиях. Так как разница в реакционной способности этих функциональных групп наиболее отчетливо выявляется в начальной стадии процесса этерификации, когда в получаемых эфирах целлюлозы замещено в среднем меньше одной группы OH на каждое элементарное звено макромолекулы целлюлозы, то для исследования применяли низко замещенные эфиры целлюлозы с $\gamma = 25-45$ (для формиатов целлюлозы) и $\gamma = 50-130$ (для ацетатов целлюлозы).

С целью выяснения влияния структуры исходных целлюлозных материалов на характер распределения эфирных групп в низкозамещенных эфирах целлюлозы процесс этерификации проводили как в гетерогенной среде (в этих условиях различная доступность элементарных звеньев макромолекулы в кристаллических и аморфных участках препаратов целлюлозы может перекрывать различную реакционную способность первичных и вторичных OH-групп), так и в гомогенной среде — в таких условиях, когда препараты целлюлозы, подвергаемой этерификации, находятся в растворе.

* 115-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

Для определения положения эфирных групп в элементарном звене макромолекулы применяли те же методы, которые мы использовали ранее при исследовании положения алкильных групп в низкозамещенных простых эфирах целлюлозы. Для определения количества свободных, не прореагировавших первичных OH-групп в низкозамещенных эфирах целлюлозы применяли метод тритиирования.

При использовании метода тритиирования для изучения состава сложных эфиров целлюлозы появляются дополнительные возражения, которые не имеют места при использовании этого метода для изучения состава простых эфиров целлюлозы — возможность частичного омыления сложных эфиров целлюлозы при длительном действии пиридина при повышенной температуре и возможность перераспределения эфирных групп (переэтерификация) в низко замещенных эфирах целлюлозы при этой обработке.

Если эти предположения обоснованы, то использование этого метода, на результатах которого базируются основные выводы исследования, естественно не представляется возможным.

Для выяснения обоснованности этих предположений образцы уксусно-кислых эфиров с $\gamma = 83$ и $\gamma = 300$ нагревали с пиридином при 115° в течение 30 час. (В этих условиях осуществляется тритиирование низкозамещенных эфиров целлюлозы.) При окончании обработки препараты ацетилцеллюлозы промывали, высушивали до постоянного веса и анализировали на содержание связанной уксусной кислоты. Степень этерификации этих эфиров после указанной обработки не изменялась.

Для проверки возможности перераспределения ацетильных групп в низкозамещенных ацетатах целлюлозы в условиях тритиирования уксусно-кислый эфир целлюлозы с $\gamma = 76$ подвергали тритиированию, затем отщепляли тритиевые группы действием HCl в хлороформе и этот препарат снова подвергали тритиированию. Содержание тритиевых групп после первой и второй обработки было одинаковым и соответственно составляло 65 и 65,5. При тритиировании триацетата целлюлозы, как и можно было ожидать, образование тритиевого эфира целлюлозы даже невысокой степени замещения не имело места. Следовательно, в этих условиях не происходило отщепление ацетильных групп и тритиирование образовавшихся при этом свободных OH-групп. Аналогичные результаты были получены и для формиатов целлюлозы.

Приведенные данные показывают, что побочные реакции при тритиировании низкозамещенных ацетатов целлюлозы не имеют места, и метод тритиирования может быть использован для определения количества свободных первичных OH-групп в низкозамещенных ацетатах целлюлозы.

Результаты, полученные при исследовании сравнительной реакционной способности первичных и вторичных OH-групп в реакциях частичного формилирования и ацетилирования целлюлозы, вкратце излагаются в данной статье.

Сравнительная реакционная способность первичных и вторичных OH-групп макромолекулы целлюлозы в реакциях формилирования. Формилирование целлюлозы проводили в гетерогенной и гомогенной средах. Для формилирования целлюлозы в гетерогенной среде применяли этерифицирующую смесь из 60,7% муравьиной кислоты, 38,8% фосфорной кислоты и 0,5% фосфорного ангидрида. Этерификацию осуществляли в течение 2,5 час. при 5 и 20° .

Данные о влиянии условий этерификации на состав получаемых формиатов целлюлозы приведены в табл. 1.

При формилировании в гомогенной среде инклюдированный вискозный шелк растворяли в 100%-ной H_3PO_4 и затем в раствор добавляли 700% муравьиной кислоты (от веса целлюлозы). Этерификацию проводили в течение 2,5 час. при 20° . Пробы эфира целлюлозы отбирали через каждые

2 часа и высаживали в воду. Были получены низкозамещенные формиаты целлюлозы со значением γ от 22,3 (время этерификации 0,5 часа) до 48,9 (время этерификации 3 часа).

Низкоэтерифицированные препараты формиатов целлюлозы были подвергнуты тритилированию. Тритилирование проводили в следующих условиях: время обработки 10 час., температура 110°, количество трифенилхлорметана 700% от веса формиата целлюлозы, модуль ванны 16.

Таблица 1

Влияние условий этерификации на значение γ низкозамещенных формиатов целлюлозы

Препаратор, №	Условия обработки		Состав эфира целлюлозы	
	время, часы	температура, °C	содержание остатков муравьиной кислоты, %	γ формиата целлюлозы
1	1	5	7	25
2	2	5	9,7	37
3	1	20	8,3	33
4	2	20	10,5	40
5	2,5	20	11,5	45

П р и м е ч а н и е: Исходный материал для этерификации — вискозный шелк.

Образовавшиеся смешанные тритилформиловые эфиры целлюлозы, растворимые в пиридине, высаживали из раствора водой. Определив количество трифенилхлорметана (по количеству трифенилкарбинола, выделяющегося при омылении водой смешанных эфиров, растворенных в серной кислоте), можно рассчитать $\gamma_{\text{трит}}$ по содержанию тритиловых групп и по разности ($100 - \gamma_{\text{трит}}$) определить количество первичных OH-групп, замещенных на остатки муравьиной кислоты γ_{C_4} . По разности между общим количеством замещенных групп и значением γ_{C_4} определяли количество формильных групп, замещенных у вторичных OH-групп в положении 2 и 3 ($\gamma_{\text{общ}} - \gamma_{C_4} = \gamma_{C_{(2+3)}}$).

На каждую из двух вторичных OH-групп при этом приходится $0,5\gamma_{C_{(2+3)}}$ (принимая, что распределение эфирных групп происходит равномерно между этими двумя OH-группами). Отношение $\gamma_{C_4}/0,5\gamma_{C_{(2+3)}} = K$ характеризует сравнительную реакционную способность первичной OH-группы относительно одной из вторичных OH-групп в реакциях формилирования. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в реакции формилирования целлюлозы, осуществленной как в гомогенной, так и в гетерогенной средах, первичные OH-группы являются более реакционноспособными, чем вторичные OH-группы. При проведении формилирования в гомогенной среде, в которой влияние структуры исходного препарата целлюлозы значительно меньше, разница в реакционной способности первичных и вторичных OH-групп более значительна, чем при этерификации в гетерогенной среде.

Необходимо, однако, отметить, что даже в начальной стадии процесса формилирования реакция этерификации не происходит исключительно за счет первичных OH-групп, а наряду с первичными OH-группами имеет место, хотя и в меньшей степени, этерификация вторичных OH-групп.

Сравнительная реакционная способность первичных и вторичных OH-групп макромолекулы целлюлозы в реакциях ацетилирования. Для исследования были применены частично замещенные ацетаты целлюлозы с $\gamma = 25-130$, полученные путем этерификации как в гетерогенной, так и гомогенной средах. При этерификации в гетерогенной среде применяли следующие этерифицирующие реагенты: а) уксусную кислоту (95—

100%-ную) в присутствии различных катализаторов (H_3PO_4 , CH_3COONa , $CuSO_4$). Этерификацию проводили при 112° (температура кипения толуола, взятого в качестве разбавителя) в течение 80 час.; модуль ванны 20. Исходный материал для этерификации — инклюдированный вискозный шелк. В этих условиях ацетилирования получали ацетаты целлюлозы с $\gamma = 53-77$; б) смесь уксусного ангидрида и уксусной кислоты (1 : 1). Катализатор — H_2SO_4 (1% от веса целлюлозы); модуль 10, температура 60° , время ацетилирования 2—5 час. Получали ацетаты целлюлозы с $\gamma = 25-136$.

Таблица 2

Сравнительная реакционная способность (значение K) первичных и вторичных OH-групп в реакции получения низкоэтерифицированных формиатов целлюлозы (определенная методом тритилирования)

Препарат, №	γ формиата целлюлозы	Состав тритилового эфира		γ_{C_6}	$\gamma_{C(2+3)}$	Значение K
		количество трифенилкарбоната, %	γ трит			
1	25	59,6	88,2	11,8	13,2	1,76
2	37	57,8	83,5	16,5	20,5	1,61
3	33	58,4	84,7	15,3	17,7	1,74
4	40	57,2	82,0	18,0	22,0	1,64
5	45	56,2	80,0	20,0	25,0	1,60
6	33,5	58,0	84,0	16,0	17,5	1,8
7	43,0	55,0	76,5	23,5	20,5	2,3

П р и м е ч а н и е: Препараторы 1—5 получены этерификацией в гетерогенной среде, а препараты 6 и 7 этерификацией в гомогенной среде.

При ацетилировании в гомогенной среде инклюдированный вискозный шелк растворяли в 100%-ной фосфорной кислоте и получали 3%-ный раствор целлюлозы. Ацетилирующая смесь — уксусный ангидрид + уксусная кислота (1 : 1) в количестве 100% от веса раствора целлюлозы в фосфорной кислоте. Температура ацетилирования 20° , время ацетилирования 1—2 часа. В этих условиях этерификации получали ацетаты целлюлозы с $\gamma = 31$ и 43.

В табл. 3 приведены данные, полученные при тритилировании частично этерифицированных ацетатов целлюлозы, полученных в различных условиях обработки.

Из данных, приведенных в табл. 3, можно сделать вывод, что в реакциях ацетилирования, так же как и формилирования, первичные OH-группы более реакционноспособны, чем любая из вторичных. Разница в реакционной способности при реакции ацетилирования несколько выше, чем при формилировании.

Так же как и при реакции формилирования, проведение реакции этерификации в растворе заметно не увеличивает значения K . Следовательно, при проведении реакции в гетерогенной среде в условиях предварительного набухания целлюлозы различная реакционная способность первичных и вторичных OH-групп имеет большое значение для распределения ацетильных групп в элементарном звене макромолекулы частично этерифицированной целлюлозы.

Необходимо отметить, что и в начальной стадии реакции ацетилирования, протекающей как в гетерогенной, так и гомогенной средах, не имеет места избирательная этерификация только первичных OH-групп. На всех стадиях этой реакции, наряду с первичными OH-группами, этерифицируются, хотя и с меньшими скоростями, и вторичные OH-группы.

Таблица 3

Сравнительная реакционная способность (значение K) первичных и вторичных OH-групп в реакции получения частично замещенных ацетатов целлюлозы (определенено методом тритилирования)

Препарат, №	γ ацетата целлюлозы	Состав тритилового эфира		γC_6	$\gamma C_{(2+3)}$	Значение K
		количество трифенилкар- бонила, %	γ трит			
1	53,2	50,4	68,4	31,6	21,1	2,92
2	57,6	51,4	70,5	29,5	28,1	2,1
3	31,0	56,8	80,8	19,2	11,8	3,2
4	31,0	57,5	84,0	16,0	15,0	2,1
5	43,0	54,7	78,0	22,0	21,0	2,1
6	52	53,4	76	24	28	1,7
7	136	30,5	36	64	72	1,8
8	77,8	49,8	70	30	47,8	1,25
9	53,7	53,7	76	24	29,7	1,6
10	40,0	57	84	16	24	1,3

При меч ани е: Препараты 1—3 получены этерификацией 100%-ной уксусной кислотой в приведенных выше условиях. Препараты 4 и 5 получены этерификацией в гомогенной среде действием смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты на раствор целлюлозы в фосфорной кислоте. Препараты 6 и 7 получены этерификацией смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты в гетерогенной среде. Препараты 8—10 получены этерификацией целлюлозы 90-98%-ной C_6H_5COOH в гетерогенной среде.

Выводы

1. Исследовалась сравнительная реакционная способность первичных и вторичных спиртовых групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы в реакциях формилирования и ацетилирования, осуществляемых как в гетерогенной, так и в гомогенной средах.

2. Показано, что в исследованных реакциях этерификации целлюлозы, протекающих в кислой среде, первичные спиртовые группы являются более реакционноспособными, чем вторичные OH-группы элементарного звена макромолекулы целлюлозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
15 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Ю. С. Козлова, В. А. Деревицкая, Ж. общ. химии, 26, 1466, 1956.
2. Л. Александру, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 23, 1199, 1953.
3. В. А. Деревицкая, Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 3374, 1956.
4. В. А. Деревицкая, М. В. Прокофьева, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 28, 716, 1958.
5. В. А. Деревицкая, А. Ф. Федорова, З. А. Роговин, Труды Моск. текст. ин-та, 18, 82, 1956.

RELATIVE REACTIVITY OF CELLULOSE HYDROXYLS ON ESTERIFICATION IN ACID MEDIUM

A. F. Fedorova, S. A. Rogovin

Summary

The relative reactivity of primary and secondary alcohol groups in an elementary unit of a cellulose macromolecule has been investigated with respect to reaction with formic and acetic acids in homogeneous and heterogeneous media. The primary hydroxyls were found to be more reactive than the secondary hydroxyls in these reactions.