

УДК 661.728.89

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ КЕТОГРУППУ*

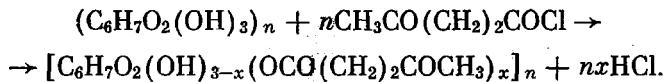
*Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, Х. С. Пекер,
З. А. Роговин*

Введение в макромолекулу целлюлозы карбонильной группы является одним из методов модификации свойств целлюлозы. Окислением целлюлозы йодной кислотой получены препараты диальдегидцеллюлозы, которые, однако, лишь условно могут быть отнесены к производным целлюлозы, так как окисление гликоловой группировки сопровождается разрывом пиранового цикла. Эфиры целлюлозы, содержащие кетогруппу (ацетилацетат целлюлозы), были синтезированы Штаудингером с сотрудниками [1] при действии на целлюлозу дикетена. Нами осуществлен синтез нового типа эфира целлюлозы, содержащего кетогруппу,— эфира целлюлозы с левулиновой кислотой — как путем использования реакций этерификации, так и реакции нуклеофильного замещения.

Синтез левулината целлюлозы действием на целлюлозу хлорангидрида левулиновой кислоты. Метод синтеза сложных эфиров целлюлозы действием на целлюлозу хлорангидридов кислот в среде органических оснований общизвестен. В последнее время Роговин с сотрудниками [2] разработали новый метод этерификации целлюлозы хлорангидридами кислот проведением этерификации целлюлозы на границе раздела фаз. Указанные авторы синтезировали этим методом эфиры целлюлозы с нитробензойной и хлорвалериановой кислотами с максимальной степенью замещения, соответствующей $\gamma = 150$. Эти два метода и были нами использованы для синтеза эфира целлюлозы с левулиновой кислотой.

В литературе отсутствуют данные о синтезе хлорангидрида левулиновой кислоты. Хлорангидрид левулиновой кислоты был получен нами взаимодействием калиевой соли левулиновой кислоты и тионилхлорида.

Левулинаты целлюлозы (ЛЦ) получали при обработке инклюидированного вискозного шелка десятикратным избытком раствора хлорангидрида левулиновой кислоты в пиридине или диметилформамиде при повышенной (100—120°) и комнатной температуре в течение 0,5—10 суток. Реакция протекает по схеме:



Состав полученных ЛЦ определяли методом оксимирования с последующим определением содержания азота [4], а также щелочным омылением [5]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

* 173-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при повышенных температурах этерификация целлюлозы не имеет места, по-видимому, вследствие термической неустойчивости хлорангидрида левулиновой кислоты. При проведении реакции при комнатной температуре были получены эфиры сравнительно невысокой степени замещения ($\gamma = 10-30$).

При этерификации целлюлозы на границе раздела фаз использовали метод, разработанный Сунь Туном и Роговиным [2]; в качестве исходных

Таблица 1
Влияние условий этерификации на степень замещения левулинатов целлюлозы

Среда	Температура реакции, °C	Время реакции, сутки	Содержание азота после оксимирования, %	Степень замещения γ , вычисленная по содержанию азота	Количество связанный левулиновой кислоты, % от веса эфира	Степень замещения ЛЦ, γ^{**}
Пиридин	103	0,5	0	0	0	0
"	120	0,5	0	0	0	0
"	18-20	0,5	1,84	25	18,00	30
Диметилформамид	18-20	10	0,86	10	19,90	15

* Определено методом щелочного омыления.

** Рассчитана по расходу щелочи на омыление.

продуктов применяли растворы низкозамещенного ($\gamma = 25$) ксантогената целлюлозы в разбавленной щелочи и хлорангидрида левулиновой кислоты в бензоле. Состав полученных ЛЦ определяли по содержанию кетогрупп [6] и по количеству связанный левулиновой кислоты методом щелочного омыления [5]. Полученные результаты приведены ниже:

Температура реакции, °C:		
в начале	0	0
в конце	5	12
Содержание кетогрупп (определен методом оксимирования), %	5,41	4,85
Степень замещения (γ) ЛЦ, рассчитанная по содержанию кетогрупп	40	35
Количество связанный левулиновой кислоты, % *	27,32	21,00
Степень замещения ЛЦ, γ^{**}	45	32

Из приведенных данных видно, что при этерификации целлюлозы хлорангидридом левулиновой кислоты на границе раздела фаз получены ЛЦ с максимальной степенью замещения, соответствующей значению $\gamma = 35-45$. Получение ЛЦ более высокой степени замещения этерификацией неустойчивым хлорангидридом левулиновой кислоты при проведении реакции и по этому методу при пониженных температурах не представляется возможным. С целью получения более высокозамещенных эфиров мы использовали другие методы синтеза.

Синтез смешанного эфира целлюлозы с уксусной и левулиновой кислотами. При синтезе смешанных эфиров целлюлозы для введения в макромолекулу целлюлозы остатка левулиновой кислоты можно применять левулиновую кислоту в качестве одного из компонентов этерифицирующей смеси. Этетификацию целлюлозы проводили в присутствии хлорной кислоты как катализатора (1% от веса целлюлозы). Этетифицирующая смесь состояла из уксусного ангидрида, левулиновой кислоты и метиленхлорида.

Для обработки применяли целлюлозу, предварительно активированную уксусной кислотой. Степень этерификации полученных ацетолевулинатов

Сноски * и ** см. табл. 1.

Таблица 2

**Влияние содержания левулиновой кислоты в этирифицирующие смеси на состав получаемого эфира
(Время реакции 5 час.)**

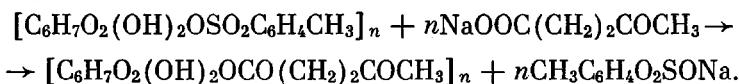
Содержание в этирифицирующей смеси, %		Содержание азота после оксимирования, %	Содержание связанной левулиновой кислоты, %	Степень замещения (γ) по остаткам левулиновой кислоты	Содержание связанной уксусной кислоты, %	Степень замещения (γ) по ацетильным группам
уксусного ангидрида	левулиновой кислоты					
300	150	1,72	14,17	30	26,00	120
300	300	2,91	25,09	60	27,89	130
300	600	3,92	35,60	100	27,44	150

целлюлозы (АЛЦ) рассчитывали по результатам определения (путем омыления) общего количества связанной кислоты [5] и по содержанию азота после оксимирования АЛЦ. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что количество левулиновой кислоты, вводимое в макромолекулу смешанного эфира, повышается с увеличением содержания левулиновой кислоты в этирифицирующей смеси.

АЛЦ, высущенный непосредственно после получения, хорошо растворялся в ацетоне и уксусной кислоте. Однако после выдерживания в течение нескольких недель при комнатной температуре эфир терял растворимость и не растворялся в ацетоне даже при нагревании. Для объяснения этого явления необходимо проведение дополнительного исследования.

Синтез левулината целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения действием на тозиловый эфир целлюлозы натриевой соли левулиновой кислоты. Реакция нуклеофильного замещения была использована в последнее время для синтеза новых производных целлюлозы [3]. Синтез ЛЦ по реакции нуклеофильного замещения осуществляли действием наmono- и дитозилцеллюлозу левулината натрия (3-кратный молярный избыток) в среде абсолютного диметилформамида при 100—140° в течение 2—6 час. Реакция протекает по схеме:



Содержание тозильных групп и остатков левулиновой кислоты в продуктах реакции определяли по содержанию серы и азота после оксимирования. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, при использовании этого метода удается получить тозиллевулинаты целлюлозы (ТЛЦ), в которых содержание остатков левулиновой кислоты соответствует значению $\gamma = 100—105$.

Суммарное содержание эфирных групп в полученных смешанных эфирах всегда меньше значения γ исходной тозилцеллюлозы. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что наряду с указанной реакцией происходит частичное отщепление тозильных групп с образованием в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения некоторого количества 3,6-ангидроциклов. С повышением температуры скорость побочной реакции, по-видимому, повышается.

Исследование полученных смешанных эфиров целлюлозы (АЛЦ и ТЛЦ) методом ИК-спектроскопии подтверждают данные химического анализа *.

* Выражаем благодарность Р. Г. Жбанкову и Р. Марупову (Институт физики АН БССР) за исследование ИК-спектров.

Таблица 3

Влияние условий обработки на состав тозиллевулинатов целлюлозы

Степень этерификации (γ) исходной тозилцеллюлозы	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Содержание азота после оксимирования, %	Степень замещения (γ) по остаткам левулиновой кислоты	Содержание серы, %	Степень замещения (γ) по остаткам толуолсульфокислоты
98	100	6	2,60	4,2	1,10	1,8
98	120	2	1,90	2,7	--	--
98	120	4	2,50	4,2	--	--
93	120	6	3,40	7,0	--	--
98	140	6	2,00	3,0	1,6	1,5
200	100	6	2,40	7,0	6,3	9,0
200	140	2	4,00	10,	4,90	5,5

В спектрах указанных производных целлюлозы наблюдаются характерные полосы поглощения при 1760 , 1740 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1720 см^{-1} ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$); 1370 см^{-1} ($-\text{CH}_3$).



В спектрах ТЛЦ наряду с этими полосами наблюдается полоса поглощения при 1600 см^{-1} , соответствующая бензольному кольцу.

Методическая часть

Хлорангидрид левулиновой кислоты. К 8 г калиевой соли левулиновой кислоты, суспендированной в бензоле, добавляют в течение 15—20 мин. при перемешивании 18,54 г тионилхлорида (молярное соотношение реагентов 1 : 3). Температура реакционной смеси снижается при этом до 5—10°. После добавления SOCl_2 температуру повышают до 65° и при этой температуре реакцию проводят в течение 30—40 мин. После окончания реакции из реакционной колбы отгоняют при атмосферном давлении избыток тионилхлорида и бензола. Из образовавшейся смолообразной массы отгоняют в вакууме хлорангидрид левулиновой кислоты; выход 4,89 г (70% от теоретич.), т. кип. 75°/30 мм.

Найдено, %: Cl 26,4%. Вычислено, %: Cl 26,8.

Синтез левулината целлюлозы (ЛЦ) проводят обработкой навески, отжатой от растворителя, инклюдированного (NaOH , метанол, пиридин, а в других опытах на последней стадии — диметилформамид) вискозного шелка, десятикратным молярным избытком хлорангидрида левулиновой кислоты, растворенного в пиридине или диметилформамиде, при перемешивании. Полученные волокнистые, слегка желтоватые продукты тщательно промывают водой и экстрагируют метанолом в аппарате Сокслета в течение 24 час. Состав полученного эфира устанавливают путем расчета значений γ по остаткам левулиновой кислоты по данным анализа ЛЦ на содержание азота после оксимирования [4]. Содержание азота определяли по методу Дюма. Состав ЛЦ определяется также и по количеству связанной левулиновой кислоты омылением 0,5 н. раствором щелочи [5].

Синтез эфира левулиновой кислоты и целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения. Навеску 2 г дитозилцеллюлозы, полученной по методу Гесса и Льюбича [7], обрабатывают 3,69 г левулината натрия (метод синтеза левулината натрия см. [8]) в среде диметилформамида. Реакцию проводят при нагревании (100—120°) в течение 2—6 час. При использовании для реакции дитозилцеллюлозы процесс протекает в гомогенной среде. Реакционную смесь после окончания реакции выливают в воду, при этом выпадают сероватые хлопья полученного эфира целлюлозы, которые сначала промывают метанолом, а затем экстрагируют метанолом 24 часа в аппарате Сокслета.

При использовании в качестве исходного продукта монотозилцеллюлозы процесс протекает в гетерогенной среде; полученные эфиры отмывают, как указано выше.

Выходы

1. Исследована возможность синтеза эфиров целлюлозы и левулиновой кислоты этерификацией и реакцией нуклеофильного замещения.

2. Этерификацией целлюлозы хлорангидридом левулиновой кислоты в среде пиридина и диметилформамида, а также на поверхности раздела

фаз «бензол — вода», синтезированы левулинаты целлюлозы со степенью замещения 10—45. При этерификации целлюлозы ацилирующей смесью, содержащей уксусный ангидрид и левулиновую кислоту, получены ацетолевулинаты целлюлозы (значение γ по остаткам левулиновой кислоты 30—100).

3. Реакцией нуклеофильного замещения при взаимодействии моно- и дитозилцеллюлозы с левулинатом натрия получены тозиллевулинаты со степенью замещения по остаткам левулиновой кислоты, соответствующей $\gamma = 70—105$.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, T. Eicher, Macromolek. Chem., **10**, 251, 1953.
2. Сунь Тун, Чжан Вей-ган, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **3**, 382, 1961.
3. З. А. Роговин, Химич. волокна, 1964, № 1, 19.
4. Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, Ж. прикл. химии, **23**, 1336, 1950.
5. L. B. Genung, R. C. Mallatt, Industr. and Engng. Chem., **13**, 369, 1941.
6. R. C. Schulz, H. Faauth, W. Kegn, Makromolek. Chem., **20**, 161, 1956.
7. K. Hess, N. Ljubitsch, Liebigs Ann., **507**, 62, 1933.
8. A. Noeldecke, Liebigs Ann., **193**, 230, 1869.

SYNTHESIS OF KETO-CONTAINING CELLULOSE ESTERS

*T. V. Vladimirova, L. S. Galbraikh, Kh. S. Peker,
Z. A. Rogovin*

Summary

Cellulose levulinate with $\gamma = 10—45$ has been synthesized by esterification of cellulose with levulinyl chloride by two methods, namely in solvent medium (pyridine, dimethylformamide), and at the surface interface (water — benzene). Cellulose aceto-levulinates with $\gamma = 30—100$ (referred to the levulinic acid residues) were prepared and their solubilities investigated. Cellulose tosyllevulinates with $\gamma = 70—105$ with reference to levulinic acid residues were synthesized by nucleophilic substitution.