

УДК 661.728:678.01:54

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕЕ С ГАЗООБРАЗНЫМИ
ОКИСЛАМИ АЗОТА**

З. И. Кузнецова, В. С. Иванова

Впервые в работе [1] было показано, что при взаимодействии целлюлозы с газообразными окислами азота образуется оксицеллюлоза, растворимая в слабых растворах щелочей. В дальнейшем было установлено, что в этом случае в макромолекуле целлюлозы первичные гидроксильные группы окисляются до COOH - и часть вторичных — до CO -групп [2, 3].

Нами было показано, что при действии на целлюлозу [4] и некоторые ее производные [5, 6] газообразной N_2O_4 в присутствии P_2O_5 окислы азота

могут этерифицировать OH -группы до групп ONO_2 или одновременно избирательно окислять одни и этерифицировать другие группы OH . Так, например, были получены динитраткарбоксилцеллюлоза (III) и тринитрат целлюлозы (VI) [4]. Образование продуктов III и VI имело место при определенных количествах P_2O_5 . Было замечено также, что на протекание процессов окисления и нитрации [4–6] оказывает влияние экспериментальное оформление опытов, связанное со способом контактирования целлюлозы и ее производных с P_2O_5 .

Цель данной работы — более детальное исследование влияния условий эксперимента (количества P_2O_5 и способа его

Рис. 1. Образование групп ONO_2 при взаимодействии целлюлозы с N_2O_4 (весовое соотношение 1 : 10) в присутствии P_2O_5 . Весовое соотношение целлюлозы : P_2O_5 — 1 : 12 (1), 1 : 20 (2), 1 : 50 (3)

контактирования) на химические превращения целлюлозы при взаимодействии ее с N_2O_4 , а также определение реакционной способности групп OH . Мы полагаем, что в наших опытах P_2O_5 играет роль водопоглощающего агента.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что при одном и том же количестве N_2O_4 в условиях непосредственного контакта целлюлозы с P_2O_5 уменьшение весового соотношения целлюлоза : P_2O_5 * приводит к увеличению содержания азота в образующихся нитратах целлюлозы (кривые 1, 2 и 3, рис. 1). Так, за 24 часа при $B = 1 : 12$ образуется практически мононитрат целлюлозы ($\gamma_{\text{ONO}_2} 97$)**, а при $B = 1 : 20$ и $1 : 50$ — динитрат и тринитрат целлюлозы ($\gamma_{\text{ONO}_2} 192$ и 290), соответственно. Интер-

* Весовое соотношение целлюлоза : P_2O_5 далее в тексте будет обозначаться как B .

** Число соответствующих групп на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы.

рессен при этом тот факт, что в каждом случае увеличение времени реакции не приводит к заметному увеличению содержания азота в продуктах. Таким образом, в зависимости от величины В были получены моно-, ди- и тринитрат целлюлозы. Реакция окисления в рассматриваемых условиях протекает незначительно и с увеличением количества P_2O_5 уменьшается. Полученные нитраты целлюлозы имели γ_{ONO} от 2 до 10 *.

Как указано выше, нами было замечено влияние условий эксперимента на химические превращения в макромолекуле целлюлозы и ее производных при взаимодействии с N_2O_4 в присутствии P_2O_5 . Это различие в условиях состояло в том, что в одном случае взаимодействие целлюлозы и ее производных протекало при непосредственном контакте, а в другом — при отсутствии их контакта с P_2O_5 . В первом случае в реакционный сосуд помещали измельченную навеску исходного продукта, тщательно перемешанную с P_2O_5 . Во втором навеска целлюлозы или ее производного находилась в реакционном сосуде в подвешенном состоянии над P_2O_5 . Более детальное исследование этого вопроса, проведенное в данной работе, и анализ полученных данных (рис. 2) показали, что в условиях непосредственного контакта целлюлозы с P_2O_5 нитрация проходит в присутствии меньшего количества P_2O_5 и с большей скоростью, чем при отсутствии контакта с P_2O_5 . Частично протекающие при этом окислительные реакции в меньшей степени имеют место в первом случае. При непосредственном контакте целлюлозы

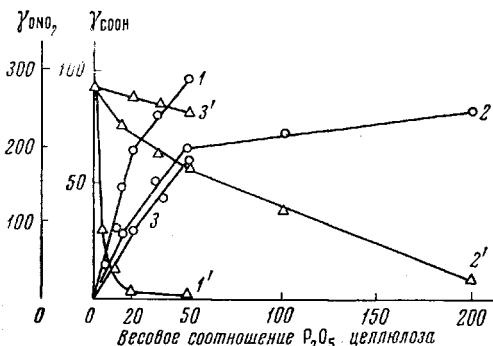


Рис. 2

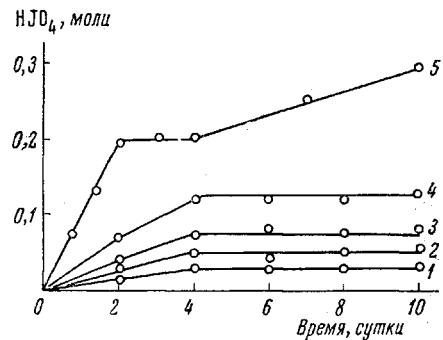


Рис. 3

Рис. 2. Влияние условий эксперимента на характер протекания реакций целлюлозы с N_2O_4 в присутствии P_2O_5 : при непосредственном контакте с P_2O_5 за 24 часа (1 и 1'); без контакта с P_2O_5 за 96 час. (2 и 2'); без контакта с P_2O_5 за 96 час. с влажной целлюлозой (3 и 3'):

1,2,3 — замещение ONO_2 , 1',2',3' — замещение $COOH$

Рис. 3. Расход йодной кислоты в зависимости от времени окисления нитратов целлюлозы с γ_{ONO} 192 (1), 156 (2), 97 (3), 88 (4), 71 (5)

с P_2O_5 (кривые 1 и 1', рис. 2) тринитрат был получен за 24 часа при $B = 1 : 50$. В случае же отсутствия контакта (кривые 2 и 2', рис. 2) нитрация целлюлозы протекает медленнее и только за 96 час. и при $B = 1 : 200$ был получен нитрат целлюлозы с γ_{ONO} 250 и γ_{COOH} 4.

При сравнении кривых 2 и 2', 3 и 3' рис. 2 можно видеть влияние исходной влажности препарата на ход реакций окисления и нитрации. Содержание 4,5% воды в исходной целлюлозе способствовало более интенсивному протеканию реакции окисления (кривые 3 и 3', рис. 2), соответственно уменьшая при этом степень нитрации. Так, при взаимодействии влажной целлюлозы с N_2O_4 при $B = 1 : 50$ за 96 час. была получена динитраткарбоксилцеллюлоза с γ_{ONO} 182 и γ_{COOH} 90, в то время как из целлюлозы,

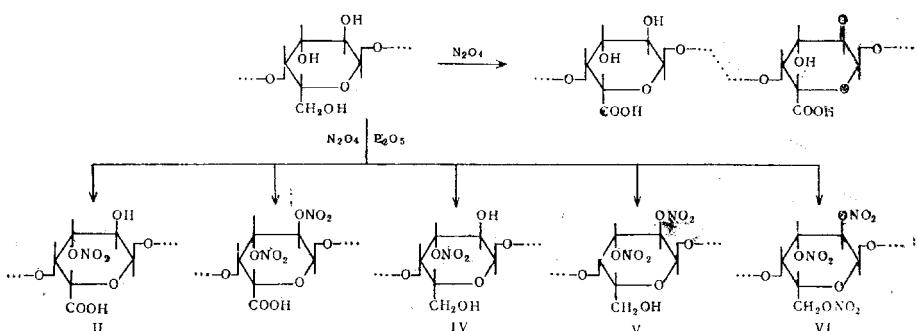
* Число соответствующих групп на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы.

высушенней до постоянного веса, в аналогичных условиях была получена динитраткарбоксилцеллюлоза с γ_{ONO_2} 200 и γ_{COOH} 56.

Характер кривых 1 и 2 рис. 2 показывает, что более быстро идет нитрация двух и медленнее — третьей гидроксильной группы.

Таким образом, при взаимодействии целлюлозы с N_2O_4 в присутствии P_2O_5 в зависимости от условий реакции были получены (рис. 1 и 2) следующие производные целлюлозы: мононитраткарбоксилцеллюлоза (γ_{ONO_2} 94, γ_{COOH} 94), динитраткарбоксилцеллюлоза (γ_{ONO_2} 182, γ_{COOH} 90), мононитрат целлюлозы (γ_{ONO_2} 97, γ_{COOH} 4), динитрат целлюлозы (γ_{ONO_2} 197, γ_{COOH} 4), тринитрат целлюлозы (γ_{ONO_2} 290, γ_{COOH} 2).

Исследование в продуктах нитрации целлюлозы распределения ONO_2 -групп, о чём будет сказано ниже, позволило приписать им соответственно строение II, III, IV, V и VI.



Образование этих продуктов можно было объяснить различной реакционной способностью групп OH целлюлозы в реакциях окисления и нитрации. С целью определения сравнительной реакционной способности групп OH целлюлозы в реакции ее нитрации N_2O_4 мы исследовали распределение групп ONO_2 между первичными и вторичными углеродными атомами полученных нитратов с γ_{ONO_2} от 71 до 192. Для определения количества групп ONO_2 , расположенных у C_6 , применяли общепринятый для этой цели метод йодирования, который заключается в обработке нитратов целлюлозы йодистым натрием при повышенной температуре [7]. При этом группы ONO_2 у C_6 замещаются на йод.

Распределение групп ONO_2 между вторичными углеродными атомами устанавливали определением числа свободных гликоловых группировок методом периодатного окисления [8]. Степень окисления исследуемого образца определяли по расходу йодной кислоты, постоянное содержание которой в течение некоторого времени принимали за окончание процесса окисления (рис. 3).

Данные, полученные при йодировании и периодатном окислении нитратов целлюлозы, представлены в табл. 1. Результаты йодирования показывают, что у всех исследованных нитратов группы ONO_2 расположены преимущественно у атомов C_2 и C_3 элементарного звена целлюлозы. На этом основании нитрату целлюлозы с γ_{ONO_2} 192 приписано строение V. Из этих данных также видно, что вторичные гидроксильные группы нитруются значительно быстрее, чем первичная. Полученные результаты отличаются от имеющихся в литературе данных о распределении групп ONO_2 в нитратах, полученных при действии на целлюлозу других нитрующих смесей в гетерогенной и гомогенной средах [7, 9]. Так, например, при нитрации целлюлозы азотной кислотой реакционная способность первичных гидроксильных групп в два раза выше, чем вторичных [7].

Проведенные далее расчеты с применением данных о содержании групп ONO_2 у C_2 и C_3 и числа гликоловых группировок показывают, что

из двух вторичных групп ОН элементарного звена целлюлозы одна обладает большей реакционной способностью, чем другая. На основании расчета по усредненным данным, сделанного для нитратов целлюлозы с $\gamma_{\text{ONO}_2} \sim 100$, следует, что по реакционной способности три группы ОН целлюлозы находятся в соотношении 1 : 6 : 27 (за единицу принимаем реакционную способность гидроксила у C_6).

Далее мы попытались показать, какая же из вторичных групп ОН, т. е. у C_2 или у C_3 элементарного звена целлюлозы, обладает большей реакционной способностью при нитрации. Для решения этого вопроса мы применили метод избирательной денитрации, предложенный Парвисом с сотрудниками [10, 11], состоящий в том, что при обработке нитратов целлюлозы раствором сухого пиридина с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ или NH_2OH практически избирательно (от 84 до 90%) удаляются группы ONO_2 у C_2 элементарного звена целлюлозы. В первом случае денитрация проходит с окислением у C_2 и образованием в этих условиях соответствующих оксимов, которые, однако, образуются не количественно. Во втором случае (NH_2OH) проходит только денитрация у C_2 с образованием группы ОН.

Таблица 1

Распределение нитроэфирных групп между первичным и вторичными атомами углерода нитратов целлюлозы, полученных при действии на нее N_2O_4 при непосредственном контакте с P_2O_5

Весовое составление целлюлозы : P_2O_5	Время реакции, часы	γ_{ONO_2}			Число глико- левых групп на 100 элемен- тарных звеньев целлюлозы	Распределение групп ONO_2 между вторичными угле- родными атомами	
		общее	у C_6 (по дан- ным йодиро- вания)	у C_2 и C_3			
1:10	24	71	2	69	39	61	8
	24	192	16	176	8	92	84
	12	156	10	146	14	86	60
	7	97	4	93	21	79	14
	5	88	2	86	25	75	11
	6	153	7	146	21	79	67
	4	105	4	102	19	81	21
	3,5	100	3	97	21	79	18

Данные о денитрации нитратов целлюлозы с γ_{ONO_2} от 71 до 156 представлены в табл. 2. Эти данные показывают, что после обработки образцов раствором пиридина с гидроксиламином (как свободным основанием, так и солянокислым) препараты сохраняют большую часть нитратных групп. Следовательно, в рассматриваемых нитратах целлюлозы большая часть групп ONO_2 расположена у C_3 .

Таблица 2

Избирательная денитрация нитратов целлюлозы

Исходные нитраты целлюлозы		Распределение групп ONO_2 по данным йоди- рования и окисления			Условия денитрации					
		пиридин + NH_2OH		пиридин + $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$						
N, %	γ_{ONO_2}	у C_6	между вторич- ными атомами G	N ни- тратный, %	γ_{ONO_2} у C_3 и C_6	общий	ни- тратный	γ_{ONO_2} у C_3 и C_6	γ_{ONO_2} у C_2	
4,7	71	2	61	8	3,76	54	4,61	3,87	52	9
6,6	97	4	79	14	4,71	64	5,72	4,50	62	16
9,4	156	10	86	60	6,14	88	9,10	6,10	90	45

Таким образом, по реакционной способности группы ОН элементарного звена целлюлозы при нитрации их N_2O_4 можно расположить в ряд: $C_3 > C_2 > C_6$.

Известно, что при окислении целлюлозы N_2O_4 реакционная способность первичных групп OH у C_6 значительно выше, чем вторичных у C_2 и C_3 . По-видимому, этим можно объяснить образование монокарбоксилцеллюлозы I с небольшим содержанием в ней кетонных групп у C_2 и C_3 . На порядок образования в этом случае кетогрупп до настоящего времени нет прямых указаний, хотя и имеются некоторые косвенные данные [3]. Рассматривая поведение первичной группы OH при взаимодействии целлюлозы с N_2O_4 в присутствии P_2O_5 , можно видеть, что по мере увеличения его количества уменьшается степень окисления, но и нитрация по C_6 начинается только при определенном значении В. При $B = 1 : 20$ по C_6 практически не идет ни окисление, ни нитрация, но образуются группы ONO_2 у C_2 и C_3 , что и позволяет получить продукты IV и V. Только при $B > 1 : 20$ имеет место нитрация по C_6 . На рис. 1, кривая 3, показано, что тринитрат целлюлозы был получен при $B = 1 : 50$ за 24 часа.

Приведенные данные о поведении первичной группы OH у C_6 элементарного звена макромолекулы целлюлозы при взаимодействии с N_2O_4 показывают, что нитрующим реагентом в этом случае не может быть азотная кислота, как предлагали, например, Кенyon и Мак-Джи [2]. Образование препаратов IV и V является одним из подтверждений этого, так как известно, что азотная кислота нитрует в первую очередь первичные группы OH у C_6 . Рассматривая в связи с этим механизм окисления целлюлозы N_2O_4 , предложенный Мак-Джи и Кенyonом [2], согласно которому накопление групп COOH происходит через гидролитическое окисление промежуточных нитроэфиров у C_6 , трудно согласиться с возможностью их образования за счет азотной кислоты, хотя вполне вероятно их гидролитическое окисление до групп COOH.

Предложенная нами ранее [6] схема происходящих при этом химических превращений в макромолекулах целлюлозы и некоторых ее производных включает образование в качестве промежуточного продукта эфиров азотистой кислоты, которые в зависимости от условий реакции превращаются в нитраты или гидролитически окисляются до групп COOH и CO. Мы полагаем, что образующаяся в этом случае азотная кислота, в основном, играет роль гидролизующего реагента. Образование эфиров азотистой кислоты при взаимодействии алифатических спиртов [12] и целлюлозы [13] с газообразной N_2O_4 было ранее показано спектроскопически.

Экспериментальная часть

Получение нитратов целлюлозы. Измельченную и высушеннную до постоянного веса при 105° хлопковую целлюлозу (в виде медицинской марли) смешивали с определенным количеством P_2O_5 и быстро помещали в реакционный сосуд, цилиндр с притертой пробкой, к нижней части которого припаяна колба с боковым горлом для введения жидких окислов азота. Смесь целлюлозы и P_2O_5 помещали на пористую перегородку в нижней цилиндрической части прибора. Реакция проходила в статических условиях при комнатной температуре. Количество жидких предварительно высущенных окислов азота во всех опытах было одним и тем же (10 вес. ч. па 1 вес. ч. целлюлозы). По окончании реакции сосуд освобождали от излишков N_2O_4 , а смесь целлюлозы с P_2O_5 помещали в большой кристаллизатор, который оставляли стоять несколько часов на воздухе. Затем смесь быстро обрабатывали большим объемом холодной дистиллированной воды. Нитрат целлюлозы отфильтровывали, тщательно промывали водой до пейтранальной реакции, сушили на воздухе, а затем над P_2O_5 в вакууме и анализировали на содержание нитратного азота по методу Шульца-Тимана [6] и групп COOH Са-ацетатным методом [3]. Нитрацию целлюлозы в отсутствие контакта с P_2O_5 проводили по ранее описанной методике [3].

Иодирование нитратов целлюлозы. Иодирование нитратов целлюлозы проводили по методике [7]. 0,5 г высущенного до постоянного веса исследуемого образца помещали в ампулу, содержащую 50 мл абсолютного ацетона и 0,3 г йодистого натрия. Ампулу запаивали и при периодическом встряхивании выдерживали в термостате при 115° в течение 10 час. По окончании реакции продукт фильтровали, промывали спиртом, 0,1 н. раствором гипосульфита, затем водой и после высушивания в вакууме над P_2O_5 при 30° анализировали его на содержание йода и нитратного азота. Полученные производные содержали от 2 до 11% йода. До 70% нитроэфирных групп

отщеплялось без замещения на йод. Выход продуктов йодирования 65—70% от теоретич.

Избирательная денитрация. Денитрацию нитратов целлюлозы проводили по методике, описанной в [10]. Выход денитрованного продукта 85—90% от теоретич.

Окисление нитратов целлюлозы йодной кислотой. Навеску исследуемого образца (0,07—0,1 г) заливали 10 мл 0,05 M раствора HJO_4 с $\text{pH} = 4—4,2$ и оставляли в темноте при комнатной температуре на 1—10 суток. По истечении необходимого срока оставшуюся в растворе йодную кислоту оттитровывали 0,1 н. раствором гипосульфита. Данные титрования в пересчете на моли HJO_4 представлены на рис. 3.

Выводы

1. При нитрации целлюлозы газообразными окислами азота гидроксильные группы ее элементарного звена реагируют с различной скоростью. По реакционной способности они располагаются в ряд: $C_3 > C_2 > C_6$.

2. Полученыmono- и динитраты целлюлозы с преимущественным расположением нитратных групп у C_3 и у C_2 и C_3 углеродных атомов (соответственно).

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

Поступила в редакцию
8 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Э. В. Хант, Ж. общей химии, 7, 188, 1937.
2. Р. А. McGee, W. E. Fowler, W. F. Taylor, C. C. Unruh, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 355, 1947.
3. Е. Д. Каверзина, В. И. Иванов, А. С. Салова, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 358.
4. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 557.
5. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1683.
6. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 743.
7. T. F. Murray, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3194, 1940.
8. В. А. Деревицкая, Ю. Козлова, З. Роговин, Ж. общей химии, 26, 3369, 1956.
9. В. А. Деревицкая, А. А. Федорова, З. А. Роговин, Сб. научно-исследовательских трудов МТИ, 18, 82, 1956.
10. G. H. Segal, C. B. Purves, Canad. J. Chem., 30, 860, 1952.
11. E. L. Falconer, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5308, 1957.
12. A. D. Yoffe, P. Gray, J. Chem. Soc., 1951, 1412.
13. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Ф. И. Капуцкий, Докл. АН БССР, 2, 460, 1958.

REACTIVITY OF CELLULOSE HYDROXYL GROUPS TO GASEOUS NITROGEN OXIDES

Z. I. Kuznetsova, V. S. Ivanova

Summary

When reacting with cellulose in presence of P_2O_5 gaseous nitrogen oxides in dependence on the reaction conditions can either esterify OH groups to ONO_2 or selectively oxidize ones and esterify the other OH-groups. At cellulose nitration with N_2O_4 the hydroxyl groups in the elementary unit react with varied in order $C_3 > C_2 > C_6$. Mono- and dinitrates of cellulose have been obtained where ONO_2 -groups situated at C_2 and C_3 atoms.