

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 7

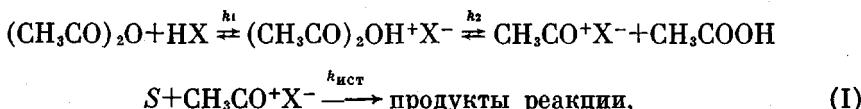
УДК 541(64+127):547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА АЦИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. К. Пятакина, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков

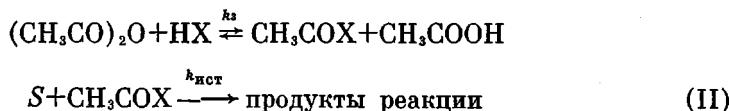
Рассмотрены вопросы связи скорости кислотнокатализитического ацилирования целлюлозы с функцией кислотности двухкомпонентных смесей (уксусная кислота — уксусный ангидрид). Методом отбора проб с последующим определением связанный уксусной кислоты в целлюлозе изучено ацилирование в присутствии хлорной кислоты в смесях различного состава и при различных температурных режимах. Индикаторным методом Гамметта определены функции кислотности для растворов хлорной кислоты в смесях уксусная кислота — уксусный ангидрид. Установлена линейная зависимость между логарифмами эффективных констант ацилирования целлюлозы и функциями кислотности ацилирующих смесей.

Несмотря на наличие большого количества работ, посвященных изучению кинетики ацилирования органических соединений, в настоящее время нет единой точки зрения на механизм кислотного катализа этой реакции. Большинство исследователей считают [1—5], что процесс ацилирования проходит через ацилий-ион



где HX и S — соответственно сильная кислота и субстрат.

Однако распространена и другая точка зрения, согласно которой процесс ацилирования проходит по молекулярному механизму через смешанные ангидриды [6—9]



Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма ацилирования целлюлозы в ацилирующих смесях различного состава (уксусный ангидрид, уксусная и хлорная кислоты).

В работе использовали хлопковую целлюлозу Баккай с исходной СП=2800. Уксусную кислоту, уксусный ангидрид и серную кислоту очищали согласно [10].

Кинетику ацилирования целлюлозы исследовали отбором проб*. Реакцию ацилирования прекращали нейтрализацией катализатора раствором ацетата натрия, пробы отмывали, сушили, и количество связанной уксусной кислоты определяли по методу Эберштадта. Концентрация целлюлозы в опытах составляла 0,308 г-экв/л, что исключало влияние реагентов на pH среды и обеспечивало практически постоянную концентрацию уксусного ангидрида в течение опыта. Реакция ацилирования целлюлозы начиналась в гетерогенной и заканчивалась в гомогенной среде.

* Перед ацилированием целлюлозу активировали в течение суток при комнатной температуре ледяной уксусной кислотой при соотношении 1:1.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления ацетатных групп целлюлозой в ацилирующих смесях различного состава при 25° и кинетические прямые, построенные по результатам этих кривых в координатах уравнения (1). Кинетические кривые описываются уравнением первого порядка

$$2,3 \lg \frac{3-i}{3} = -kt, \quad (1)$$

где i — степень замещения на одно элементарное звено определяли по формуле

$$i = \frac{3,86E_A}{142,8-E_A}, \quad (2)$$

где E_A — процент связанный уксусной кислоты (ацетильное число).

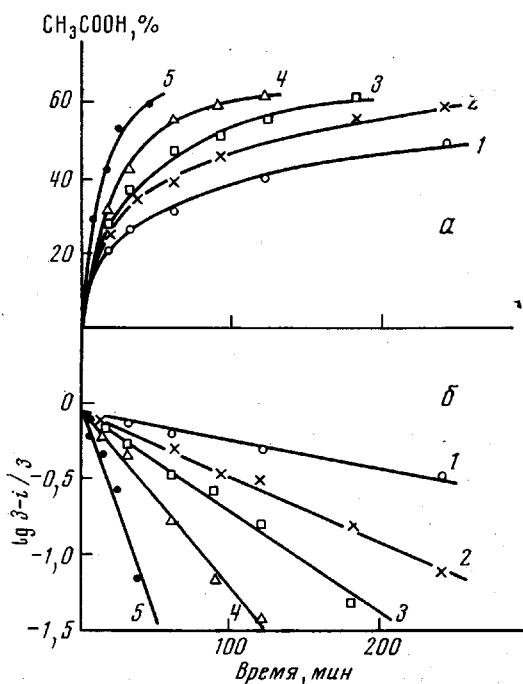


Рис. 1

Рис. 1. Общий вид кинетических кривых процесса ацилирования целлюлозы (а) и соответствующие кинетические прямые (б):

1 — 80% CH_3COOH + 20% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 0,005 моль/л HClO_4 ; 2 — 80% CH_3COOH + 20% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 0,01 моль/л HClO_4 ; 3 — 60% CH_3COOH + 40% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 0,01 моль/л HClO_4 ; 4 — 40% CH_3COOH + 60% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 0,01 моль/л HClO_4 ; 5 — 20% CH_3COOH + 80% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 0,01 моль/л HClO_4

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{зф}}$ процесса ацилирования целлюлозы от H_0 ацилирующих смесей

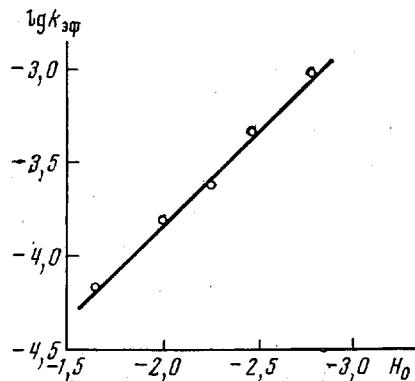


Рис. 2

Мономолекулярная константа сохраняет постоянство вплоть до полного превращения, что свидетельствует о практически одинаковой реакционной способности гидроксильных групп. Это объясняется тем, что ацилирование до конца протекает в гетерогенной среде, а различная реакционная способность первичных (C_6) и вторичных (C_2 и C_3) гидроксильных групп проявляется лишь в условиях гомогенной реакции, например, при ацилировании частично гидролизованного ацетата целлюлозы, растворенного в уксусной кислоте [12]. При ацилировании в гетерогенных условиях [12] независимо от глубины реакции поглощение в ИК-спектрах, обусловленное непроацелированными гидроксильными группами, мало отличается по форме от поглощения исходной целлюлозы (за исключением соответствующего снижения интенсивности). Эти данные можно рассматривать как подтверждение, что на общую скорость реакции большее влияние оказывает упаковка макромолекул, нежели различие в реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп целлюлозы. Эффективные константы скорости приведены в табл. 1*.

Функции кислотности H_0 ацилирующих смесей с добавками HClO_4 , определенные аналогично [11], представлены в табл. 2. При сопоставлении логарифмов констант скоростей ацилирования с H_0 соответствующих ацилирующих смесей получена прямолинейная зависимость (рис. 2).

Эффективные константы скорости ацилирования целлюлозы удовлетворительно записываются уравнением Аррениуса, энергия активации процесса ацилирования целлюлозы в смеси 20% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + 80% CH_3COOH составляет $17,0 \pm 1$ ккал/моль.

* Ацилирование целлюлозы в присутствии серной кислоты не проводили, так как реакция в этом случае осложняется побочным процессом сульфирования, и корреляция между $\lg k_{\text{зф}}$ и H_0 (функция кислотности) может оказаться случайной.

Таблица 1

Зависимость констант скорости ацилирования целлюлозы от состава среды и температуры

CH_3COOH , об. %	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, об. %	HClO_4 , моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{аф}} \cdot 10^4$	CH_3COOH , об. %	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, об. %	HClO_4 , моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{аф}} \cdot 10^4$
80,0	20,0	0,005	25	0,67	60,0	40,0	0,01	25	2,34
80,0	20,0	0,01	25	1,59	60,0	60,0	0,01	25	4,60
80,0	20,0	0,01	15	0,45	40,0	80,0	0,01	25	9,60
80,0	20,0	0,01	35	3,45	20,0				

Таблица 2

Значения H_0 для растворов HClO_4 в ацилирующих смесях при 25°

CH_3COOH , об. %	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, об. %	H_0		
		HClO_4 , моль/л		
		0,005	0,01	0,02
95,0	5,0	—	—1,80	—2,10
90,0	10,0	—	—1,89	—2,13
80,0	20,0	—1,64	—1,96	—2,26
70,0	30,0	—1,80	—2,11	—3,32
60,0	40,0	—1,93	—2,26	—2,50
50,0	50,0	—2,00	—2,34	—2,62
40,0	60,0	—2,14	—2,46	—2,77
30,0	70,0	—2,26	—2,62	—2,90
20,0	80,0	—2,54	—2,82	—3,06

Как уже указывалось выше, реакция ацилирования может проходить либо по ионному (I), либо по молекулярному (II) механизму.

Согласно механизму I, в предположении, что равновесие практически полностью сдвинуто в сторону ацилий-иона

$$k_{\text{аф}} = k_{\text{ист}} k_2 \frac{c_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{OH}^+ \text{X}^-} f_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{OH}^+ \text{X}^-} \cdot f_{\text{РОН}}}{c_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}} , \quad (3)$$

где $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости; $f_{\text{РОН}}$ и f^{\neq} — коэффициенты активности реакционного центра и активированного комплекса соответственно. Если предположить, что уксусный ангидрид является индикатором типа Гамметта, то уравнение (3) приводится к виду

$$\lg k_{\text{аф}} = \lg \frac{c_{\text{ВН}^+}}{c_{\text{В}}} + \text{const}, \quad (4)$$

где $\lg c_{\text{ВН}^+}/c_{\text{В}}$ — индикаторное отношение, характеризующее кислотность среды. Уравнение (4) можно записать в форме:

$$k_{\text{аф}} = -H_0 + \text{const} \quad (5)$$

Согласно механизму II,

$$k_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COX}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}][\text{HX}]} \quad (6)$$

$$[\text{HX}]_0 = [\text{HX}] + [\text{CH}_3\text{COX}] \quad (7)$$

Из уравнения (6)

$$[\text{HX}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COX}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_s[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]} \quad (8)$$

Подставляя значение $[\text{HX}]$ в уравнение (7), получим

$$[\text{HX}]_0 = [\text{CH}_3\text{COX}] \left\{ 1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_s[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]} \right\}, \quad (9)$$

откуда

$$[\text{CH}_3\text{COX}] = \frac{[\text{HX}]_0}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_s[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]}} \quad (10)$$

Для механизма II

$$k_{\text{аф}} = k_{\text{ист}}[\text{CH}_3\text{COX}] \quad (11)$$

Подставляя значение $[\text{CH}_3\text{COX}]$ из уравнения (10) в уравнение (11), получим

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_{\text{ист}}[\text{HX}]_0}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_s[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]}} \quad (12)$$

или

$$\frac{1}{k_{\text{аф}}} = \frac{1}{k_{\text{ист}}[\text{HX}]_0} + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_{\text{ист}}[\text{HX}]_0[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]} \quad (13)$$

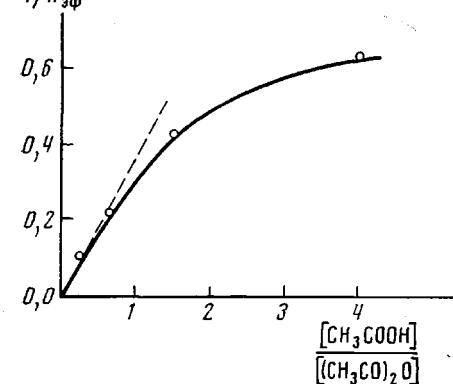


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{аф}}$ ацилирования целлюлозы от соотношения $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ в смесях при $[\text{CH}_3\text{COX}] = \text{const}$

при концентрации CH_3COOH не более 40%, в то время как уравнение (5) соблюдается во всем исследованном интервале отношений $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$.

Таким образом, в исследованных ацилирующих смесях ацилирование целлюлозы происходит по механизму I, т. е. через ацилий-ион. Однако не исключено, что в ацилирующих смесях с большим содержанием уксусного ангидрида реакция может проходить по механизму II.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. E. Mackenzie, E. R. S. Winter, Trans. Faraday Soc., 44, 159, 1948.
2. H. A. E. Mackenzie, E. R. S. Winter, Trans. Faraday Soc., 44, 243, 1948.
3. H. Burton, P. G. Praill, J. Chem. Soc., 1950, 1203.
4. C. R. Bunton, J. Chem. Soc., 1955, 4419.
5. J. B. Conant, G. M. Bratman, J. Amer. Chem. Soc., 50, 2305, 1928.
6. K. Tinius, W. Saupe, Plaste und Kautschuk, 16, 241, 1969.
7. D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., 1960, 1752.
8. D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., 1962, 1894.
9. E. A. Jeffery, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., 1962, 1887.
10. H. K. Пятакина, Ю. В. Мусеев, М. И. Винник, Ж. физ. химии, 44, 1985, 1970.
11. L. A. Hiller, J. Polymer Sci., 10, 385, 1935.
12. X. Sakata, M. Komatsu, Сенъи гаккайси, 19, 652, 1963.