

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 6

УДК 541.64:547.281.1

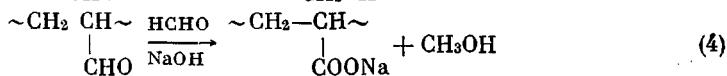
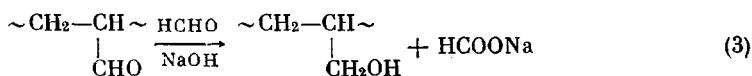
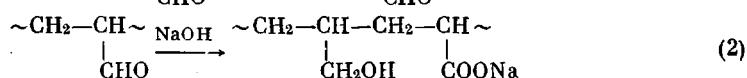
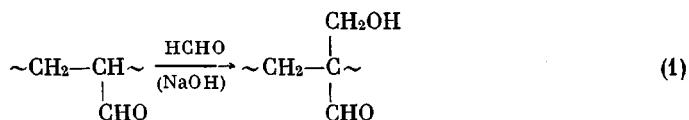
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКРЕСТНОЙ РЕАКЦИИ КАННИЦЦАРО  
НА ПОЛИАКРОЛЕИНЕ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**

*И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьева,  
Н. В. Кукаркина*

В водном растворе NaOH в присутствии формальдегида проведена перекрестная реакция Канниццаро на полиакролеине. Показано, что глубина конверсии по этой реакции в значительной степени зависит от структуры полимера. С увеличением количества свободных альдегидных групп в полиакролеине (т. е. с уменьшением количества полуацетальных структур) глубина конверсии по перекрестной реакции Канниццаро возрастает. Исследована зависимость глубины прохождения перекрестной реакции Канниццаро от количества щелочи и формальдегида. Гидрокси-карбоксилатные полимеры, полученные при модификации метилольного поликаролеина под действием щелочи в присутствии и без формальдегида, имеют  $pK_a$  4,3.

До сих пор известны всего три работы, посвященные описанию реакции поликаролеина (ПА) с формальдегидом в щелочной среде [1–3], в которых, к сожалению, ни реакция альдольного присоединения формальдегида к ПА, ни перекрестная реакция Канниццаро не были исследованы достаточно подробно. Ранее в работе [4] мы предприняли попытку выявить закономерности реакции альдольного присоединения. Цель настоящей работы — исследование перекрестной реакции Канниццаро ПА с формальдегидом в щелочной среде.

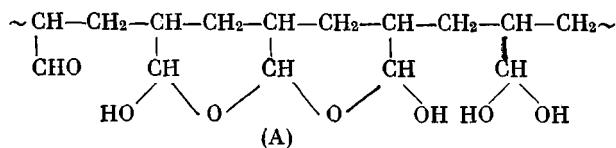
Как уже было рассмотрено нами ранее [4], в рассматриваемой системе могут одновременно проходить реакции пяти типов:



Гидроксильные группы, полученные по реакции альдольного присоединения (уравнение (1)), будут называться далее метилольными, а по перекрестной реакции Канниццаро (уравнение (3)) — спиртовыми.

Интересующую нас перекрестную реакцию Канниццаро мы изучали как в условиях низкой, так и высокой концентрации щелочи. Как известно [5], строение полимерного акролеина описывается формулой, из кото-

рой ясно, что альдегидные группы в полимере присутствуют не только в свободном, но и в циклизованном и гидратированном состояниях



При небольшом содержании щелочи в водной реакционной среде количество реакций сокращается до трех. Отсутствие реакции Канниццаро (уравнение (2)) и перекрестной реакции Канниццаро (уравнение (4)) было доказано аналитическим методом (отсутствие сухого остатка). Прохождение реакции альдольного присоединения (уравнение (1)) контролировали методом меченого атома [4]. Наличие в модифицированном полимере групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  и отсутствие групп  $\text{COONa}$  позволило нам условно назвать полученный продукт также метилольным полиакролеином. Исходя из теоретических соображений, можно предположить, что в этих условиях глубина конверсии по перекрестной реакции Канниццаро не должна быть большой и должна ограничиваться восстановлением свободных альдегидных групп, не затрагивая циклических структур.

С целью количественного определения спиртовых групп на нескольких образцах метилольного ПА, полученного в разных условиях (табл. 1), была проведена глубокая реакция Канниццаро в спиртовой  $q_{\text{сп}}$  среде [6, 7]. Количество спиртовых групп, полученных по перекрестной реакции Канниццаро ( $q_{\text{сп}}$ , мол. %), вычисляли по уравнению

$$q_{\text{сп}} = q_{\text{общ}} - q_{\text{мет}} - q_{\text{меч}},$$

где  $q_{\text{общ}}$  — количество общих OH-групп, определенных методом фталирования [8],  $q_{\text{мет}}$  — количество спиртовых групп, полученных по прямой реакции Канниццаро и рассчитанных по эквивалентному им количеству карбоксильных групп  $\text{COONa}$ ;  $q_{\text{меч}}$  — количество метилольных групп ( $-^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ ), полученных по реакции альдольного присоединения. Полученные данные сведены в табл. 1.

**Таблица 1**  
**Зависимость содержания функциональных групп в образцах модифицированного ПАК от условий модификации**

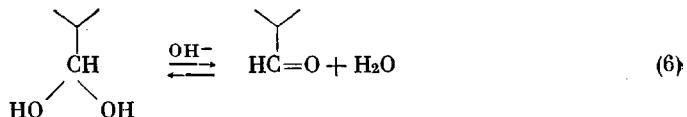
Опыт, №	Условия модификации		Время, сутки	Содержание функциональных групп, мол. %			
	HCHO	NaOH		$q_{\text{общ}}$	$q_{\text{мет}}$	$q_{\text{меч}}$	$q_{\text{сп}}$
	мол. %	мол. %					
1	370	9	3	42	31	7	4
2	370	14	3	60	34	10	16
3	370	28	3	56	26	12	18
4	370	14	1	54	29	9	16
5	550	14	3	60	31	9	20
6	180	14	3	48	25	11	12

Механизм реакции Канниццаро еще окончательно не установлен даже для мономерных соединений, однако известно, что для нее характерен третий или четвертый порядок реакции

$$\frac{dQ}{dt} = k' [\text{R}-\text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]$$

$$\frac{dQ}{dt} = k'' [\text{R}'-\text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]^2$$

( $dQ$  — изменение концентрации продукта реакции), т. е. скорость перекрестной реакции Канниццаро должна меняться с изменением количества щелочи и формальдегида. Данные табл. 1 не противоречат этому. Глубина прохождения перекрестной реакции Канниццаро, как мы и ожидали, небольшая и затрагивает только свободные и гидратированные альдегидные группы, находящиеся в щелочных условиях в лабильном равновесии [9, 10]



Суммарное количество свободных и гидратированных альдегидных групп в исходном ПАК согласно данным ИК-спектроскопии ТГА, химического функционального и элементного анализов колеблется  $\sim 20$  [11]. Интересно, что двукратное увеличение количества щелочи (опыты 2, 3, табл. 1) и формальдегида (опыты 2, 5, 6) вызывают незначительное увеличение содержания спиртовых групп в полимере. Удлинение времени реакции также не дает увеличения глубины конверсии (опыты 2, 4, табл. 1). Это приводит к мысли о зависимости перекрестной реакции Канниццаро от структуры полимерного акролеина, для выяснения которой нами была проведена щелочная модификация метилольного ПА в присутствии формальдегида и большого количества щелочи.

Таблица 2  
Зависимость содержания функциональных групп в образцах модифицированного метилольного ПА от условий модификации

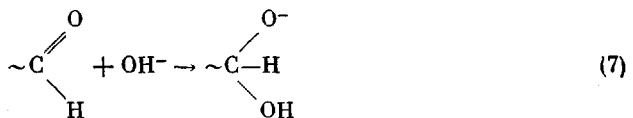
Опыт, №	Условия модификации		Содержание функциональных групп, мол. %		
	HCHO	NaOH	COONa	$q_{общ}$	$q_{сп}$
	мол. %	мол. %			
1	1660	208	12,0	37,5	5,5
2	835	278	19,0	41,5	2,4
3	1660	278	13,8	40,7	6,9
4	835	347	16,8	41,8	4,9
5	1660	347	14,1	35,9	1,8
6	835	417	24,7	49,0	4,3
7	2230	417	10,0	38,6	8,6

В данной системе могут проходить реакции (2), (3) и (5). Реакция альдольного присоединения, как уже было нами показано [4], исчерпала себя на стадии получения метилольного ПА. Перекрестной реакцией Канниццаро в направлении (4) пренебрегли, полагая, что в этом нет особой ошибки. Количество спиртовых групп определяли по формуле:  $q_{сп} = q_{общ} - q_{мет} - 20$ , где 20 — суммарное количество спиртовых и метилольных групп (мол. %), уже имеющихся в исходном метилольном ПА.

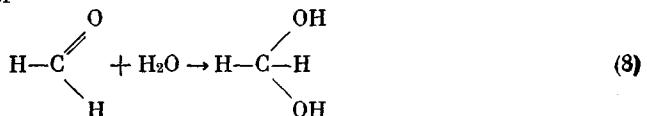
Было выявлено, что глубина конверсии полимера по перекрестной реакции Канниццаро не менялась с увеличением времени реакции и оставалась постоянной с изменением количества щелочи и формальдегида (табл. 2, рис. 1). Незначительная глубина превращения по перекрестной реакции Канниццаро позволяет предположить, что последняя, так же как и реакция альдольного присоединения, исчерпала себя уже на стадии образования метилольного ПА.

Как известно, циклизация альдегидных групп благоприятствует прохождению на них прямой реакции Канниццаро [2]. Видимо, прямая реакция Канниццаро настолько успешно конкурирует с перекрестной на циклизованных альдегидных группах, что почти полностью подавляет ее.

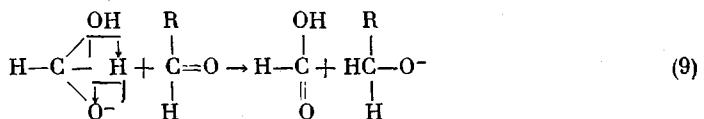
Все механизмы, предложенные до сих пор для реакции Канниццаро, сходятся в том, что начальным актом считается атака гидроксильного аниона карбонильной группы с образованием полуацетальной структуры



В случае формальдегида полуацетальная структура имеется практически с самого начала, так как он в водном растворе в значительной степени существует в виде гидрата



Поэтому при проведении перекрестной реакции Канниццаро формальдегид является восстановителем и образует исключительно муравьиную кислоту



Однако при проведении перекрестной реакции Канниццаро между формальдегидом и ПА мы сталкиваемся с тем, что не только формальдегид,

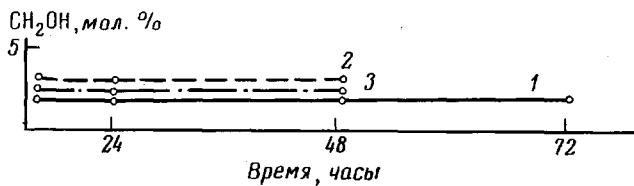


Рис. 1. Изменение концентрации  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп при перекрестной реакции Канниццаро метилольного ПА с формальдегидом во времени. Концентрации (мол. % / осново-моль ПА): формальдегида 835, щелочи 278 (1); 347 (2) и 417 (3)

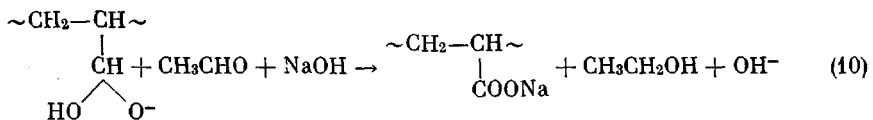
но и полимерный акролеин находится главным образом в полуацетальной форме (структура А). Вероятно, именно это приводит к затормаживанию перекрестной реакции Канниццаро, а конкурирующая прямая реакция усугубляет этот эффект.

ИК-спектры образцов метилольного ПА, обработанного по реакции Канниццаро (без формальдегида) и по перекрестной реакции Канниццаро (с формальдегидом), практически не отличаются друг от друга (рис. 2, а и б), что еще раз подтверждает предположение об исчерпании перекрестной реакции Канниццаро уже на первой стадии, т. е. при получении метилольного ПАК.

Перекрестная реакция Канниццаро, проведенная на образцах метилольного полиакролеина не с формальдегидом, а с уксусным альдегидом, вообще не дала дополнительного количества спиртовых групп, а наоборот, некоторое дополнительное количество карбоксильных групп (табл. 3).

Уксусный альдегид гидратирован в водном растворе несколько меньше, чем формальдегид. Можно предположить, что в перекрестной реакции Канниццаро роль восстановителя играет не уксусный альдегид, а альдегидные группы метилольного ПАК, находящиеся в основном в полуаце-

тальной форме



Это и дает дополнительное количество карбоксилатных групп в полимере. Строение полимера подтверждено ИК-спектроскопией (рис. 2, в).

Кроме того, нами установлено, что предварительное выдерживание ПАК с формальдегидом без прибавления щелочи, проводимое ранее

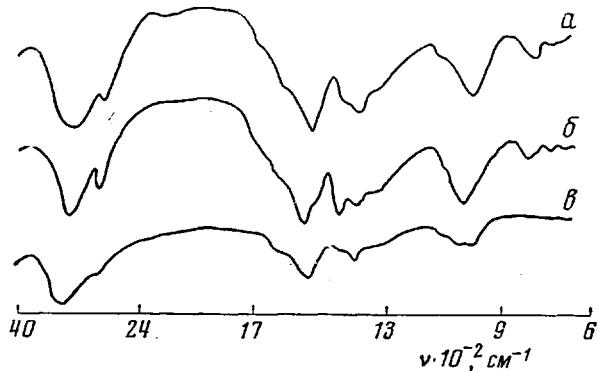


Рис. 2. ИК-спектры образцов метилольного ПА после проведения реакции Каницицаро (а) и перекрестной реакции Каницицаро с ФА (б) и с уксусным альдегидом (в)

другими авторами [1], бесполезно. Как показывают данные табл. 4, подобное удлинение времени реакции не оправдывает себя и практически не влияет на глубину конверсии по перекрестной реакции Каницицаро.

Таким образом, совершенно очевидно, что перекрестная реакция Каницицаро зависит не столько от количества щелочи или формальдегида, сколько от структуры исходного полиакролеина.

Таблица 3

Зависимость содержания функциональных групп в образцах модифицированного метилольного ПА от природы используемого альдегида  
(Концентрация NaOH 417 и альдегида 2230 мол. %)

Альдегид	Содержание функциональных групп, мол. %			
	COONa	CH <sub>2</sub> OH <sub>общ</sub>	CH <sub>2</sub> OH <sub>доп</sub>	COONa <sub>доп</sub>
Формальдегид	10,0	38,6	8,6	—
Уксусный	25,0	42,0	—	3,0

**Получение метилольного полиакролеина.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, насыпали 1 г порошка ПА, приливали рассчитанное количество 30%-ного формалина и затем прикалывали водный раствор NaOH определенной концентрации. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре определенное время, затем полимер отфильтровывали, промывали водой, сушили сначала в термостате, потом в вакууме при 40°.

Перекрестная реакция Каницицаро на метилольном ПА. 1 г порошка метилольного ПА заливали рассчитанным количеством формалина и при перемешивании магнитной мешалкой прикалывали 50%-ный водный раствор NaOH. Реакционную смесь перемешивали определенное время, причем полимер растворялся в щелочном растворе, и реакция проходила в гомогенной среде. По окончании реакции полимер

высаживали спиртом и отфильтровывали. Порошок промывали спиртом на фильтре до нейтральной реакции. Полученный полимер переосаждали спиртом из водного раствора, сушили в вакууме при 40°.

При исследовании влияния скорости прибавления реагентов на перекрестную реакцию Канниццаро супензию метилольного ПА в формалине выдерживали 1 сутки при комнатной температуре и только потом при капывали водный раствор NaOH. Дальнейшие операции проводили, как описано выше.

При проведении реакции с уксусным альдегидом был взят 70%-ный водный раствор ацетальдегида и 50%-ный раствор NaOH. Последовательность операций была

Таблица 4

**Зависимость содержания функциональных групп в образцах модифицированного метилольного ПА от предварительного выдерживания супензии полимера с формалином**

Условия модификации		Содержание функциональных групп, мол. %		
NaOH, мол. %	время выдерживания, часы	COONa	qобщ	qсп
208	—	25,0	45,0	—
208	24	21,1	43,5	2,4
347	—	16,8	41,8	5,0
347	24	21,1	44,5	3,4
417	—	24,7	49,0	4,3
417	24	30,0	49,0	—

так же, что и в случае формальдегида. Продукты, полученные при взаимодействии метилольного ПА с уксусным альдегидом, были окрашены.

Все реакции модификации были проведены с использованием ПА, полученного на окислительно-восстановительной системе  $K_2S_2O_8:AgNO_3=1:0,1$  [11].

Для гидроксикарбоксилатных полимеров, полученных при модификации метилольных ПА по перекрестной реакции Канниццаро в водной среде,  $pK_a$  4,3.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1975

**ЛИТЕРАТУРА**

1. R. C. Schulz, J. Kovacz, W. Kern, Makromolek. Chem., 67, 187, 1963.
2. E. Bergmann, W. Satsos, R. F. Fischer, J. Polymer Sci., A3, 3485, 1965.
3. C. Bier, H. Hartel, J. Ursula, Makromolek. Chem., 92, 240, 1966.
4. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевая, Высокомолек. соед., A17, 1760, 1975.
5. R. C. Schulz, W. Kern, Makromolek. Chem., 18/19, 4, 1956.
6. И. В. Андреева, М. М. Котон, А. И. Турбина, А. Н. Акопова, Авт. свид. 223321, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
7. И. В. Андреева, М. М. Котон, А. И. Турбина, Н. В. Кукаркина, Ж. прикл. химии, 42, 1857, 1969.
8. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, Высокомолек. соед., A9, 2496, 1967.
9. R. P. Bell, B. de B. Darwent, Trans. Faraday Soc., 46, 34, 1950.
10. R. P. Bell, W. C. E. Higginson, Proc. Roy. Soc. London, A197, 141, 1949.
11. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевая, Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Федорова, Высокомолек. соед., A18, № 8, 1976.