

УДК 541(128+64):547.458.81

КАТАЛИЗ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА РЕАКЦИИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1995 г. Г. Н. Осмонканова*, Р. И. Сарыбаева*, **В. А. Афанасьев,**
А. С. Сатывалдиев **, Ж. А. Джаманбаев *

* Институт органической химии Национальной академии наук Кыргызской Республики
720071 Бишкек, пр. Чуй, 267

** Кыргызский национальный университет
720024 Бишкек, ул. Белинского, 101

Поступила в редакцию 17.04.94 г.

Установлена высокая катализитическая активность некоторых кислот Льюиса общей формулы MtX_n (Mt – атом металла, X – галоген) и смесей их с протонными кислотами в процессе этерификации целлюлозы. Обнаружен эффект синергизма при совместном катализе MtX_n и протонными кислотами. Причины различной катализитической активности использованных кислот интерпретируются на основе данных электропроводности ацилирующих смесей. Предложен механизм катализа реакций ацетилирования целлюлозы.

Сведения о катализитической активности кислот Льюиса (ЛК) в химии полисахаридов, в частности целлюлозы и ее эфиров, сравнительно немного. Исследования модификации нитратов целлюлозы хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии ЛК показали, что они являются катализаторами переэтерификации нитратов [1]. В работе [2] показано, что ЛК проявляют высокое деструктирующее действие по отношению к ацетильным связям, в результате чего происходит распад макромолекул с изменением средней степени полимеризации. Катализитическая активность ЛК в этерификации, в частности ацетилирования целлюлозы, изучена в недостаточной степени.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей реакции образования уксуснокислых эфиров целлюлозы в присутствии ряда ЛК в качестве катализаторов при различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию проводили на хлопковой целлюлозе, очищенной и выделенной по методике [3]. В качестве катализаторов использовали $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $AlBr_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, а также протонные кислоты H_2SO_4 и HCl , количество которых рассчитывали в молях на ангидроглюкозное звено целлюлозы. Реакцию проводили в гетерогенной среде при модуле 1 : 20. Ацилирующим агентом служил уксусный ангидрид, активатором целлюлозы – этиленгликоль. Перед реакцией активатор вытесняли уксусным ангидридом. Методика эксперимента и анализ продуктов более подробно описаны в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные ЛК оказывают различное катализитическое воздействие на реакцию образования уксуснокислых эфиров целлюлозы (рис. 1). Наибольшую активность проявляют хлориды сурьмы и олова; в присутствии хлорида цинка и бромида алюминия реакция при комнатной температуре протекает в незначительной степени; эфират трехфтористого бора практически не способствует ацетилированию целлюлозы уксусным ангидридом. Различную катализитическую активность ЛК можно связать с химической природой

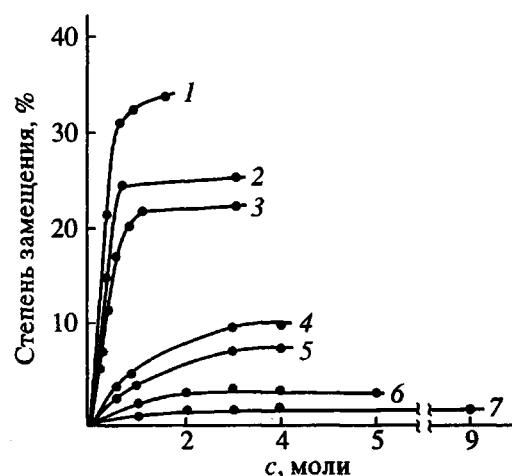


Рис. 1. Зависимость степени замещения ацетатов целлюлозы от концентрации различных катализаторов при 20°C, время 2 ч. 1 — $SbCl_5$, 2 — $SnCl_4$, 3 — H_2SO_4 , 4 — HCl , 5 — $ZnCl_2$, 6 — $AlBr_3$, 7 — BF_3 , эфират.

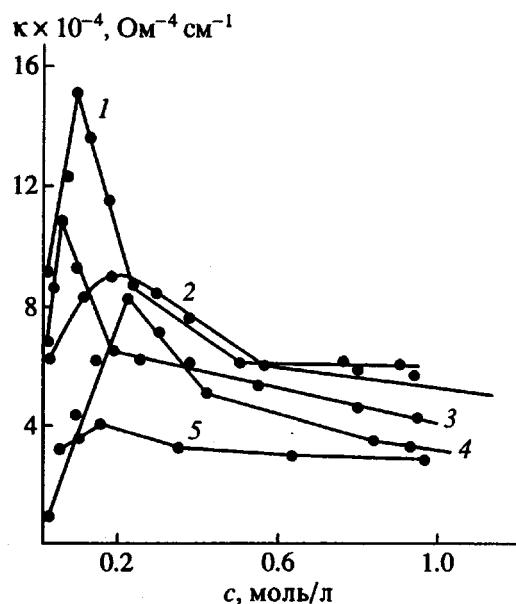


Рис. 2. Изменение электропроводности растворов кислот в уксусном ангидриде в зависимости от их концентрации. 1 – SbCl_5 , 2 – SnCl_4 , 3 – H_2SO_4 , 4 – BF_3 , эфират, 5 – HCl .

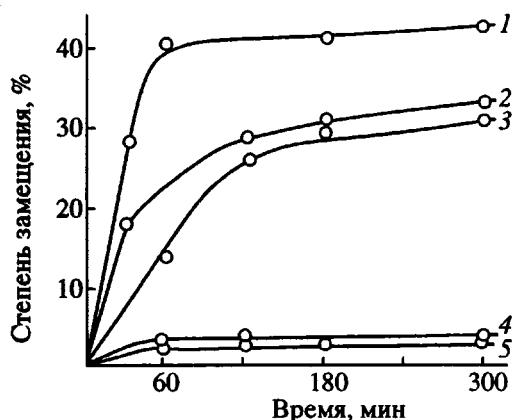


Рис. 3. Кинетические кривые реакции ацетилирования целлюлозы в присутствии различных катализаторов. 1 – SbCl_5 , 2 – SnCl_4 , 3 – H_2SO_4 , 4 – BF_3 , эфират, 5 – HCl .

атома металла, его акцепторной способностью, а также константой устойчивости образующихся донорно-акцепторных комплексов. Увеличение концентрации льюисовских кислот ускоряет процесс образования ацетатов, однако это имеет практическое значение только для таких сильных кислот, как хлориды сурьмы и олова, для других катализаторов с повышением их концентрации наблюдается лишь незначительное монотонное увеличение степени этерификации. Активность серной кислоты соизмерима с активностью SnCl_4 ;

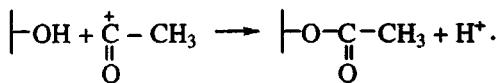
в присутствии этих катализаторов образуются ацетаты с близкими значениями степени этерификации.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерения электропроводности растворов кислот в уксусном ангидриде [5]. Электропроводность растворов ЛК при тех же концентрациях превышает электропроводность растворов протонных кислот (рис. 2). Так, при концентрации 0.1 моль/л удельная электропроводность раствора SbCl_5 составляет 14.5×10^{-4} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$)⁻¹ и почти в 4 раза выше электропроводности раствора HCl такой же концентрации – 3.7×10^{-4} ($\text{Ом} \cdot \text{см}$)⁻¹. Электропроводности двух других кислот различаются в меньшей степени. Как видно из рис. 2, удельная электропроводность растворов изученных кислот в зависимости от их концентрацииносит экстремальный характер. Рост электропроводности можно связать с увеличением в растворе концентрации ионных частиц, а падение – с процессом их ассоциации в ионные пары, не оказывающие существенного влияния на кинетику процесса.

Несоответствие высокой электропроводности раствора эфирата трехфтористого бора его катализической активности в реакции ацетилирования объясняется, возможно, стерическим фактором.

Повышение температуры реакционной среды способствует росту скорости процесса, причем это влияние в большей мере проявляется в случае использования слабых катализаторов.

Механизм катализа реакции ацетилирования можно представить схемой, включающей стадию активации молекулы уксусного ангидрида молекулой кислоты Льюиса в промежуточном комплексе $[\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OR})-\text{O} : \text{MtX}_n]$. Взаимодействие осуществляется за счет переноса неподеленной пары электронов карбонильного кислорода уксусного ангидрида на вакантную орбиталь центрального атома кислоты Льюиса. Образующийся ацилиевый ион $\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}^+$ в связанном (в комплексе) или свободном состоянии ацетилирует гидроксильную группу целлюлозной цепи

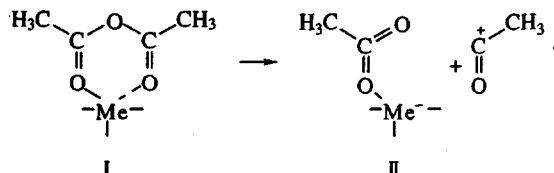


В кислотной активации может участвовать любая из двух карбонильных групп уксусного ангидрида. Возможно, однако, что в координационном связывании с молекулой ЛК участвуют оба карбонила с образованием хелатной структуры – шестичленного кольца, геометрия которого благоприятна для синхронного смещения электронной

Таблица 1. Динамика накопления ацетильных групп в ацетатах целлюлозы в присутствии смеси $H_2SO_4 + LK$, взятых в молярном соотношении 1 : 1 (0.125 : 0.125) при 40°C

Катализатор	Концентрация ацетильных групп, %				
	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	180 мин
$SbCl_5$	44.6	44.5	44.1	44.7	44.6
$SnCl_4$	42.1	44.4	44.7	42.1	—

плотности, сопровождаемого разрывом старых и образованием новых связей



Привлечение к изучению механизма реакции данных по электропроводности позволяет заключить, что растворение ЛК в уксусном ангидриде сопровождается диссоциацией молекул ЛК. Ионы в растворе сольватированы, причем число молекул уксусного ангидрида, входящих в сольватную оболочку катиона, определяется зарядом катиона. Большую каталитическую активность ЛК по сравнению с протонными кислотами можно объяснить большим содержанием уксусного ангидрида в составе сольватной оболочки катионов металлов.

Полученные результаты показывают, что все изученные нами ЛК являются активными катализаторами ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом. В ряде случаев они проявляют большую активность, чем протонные кислоты. Замещение гидроксильных групп на ацетильные в идентичных условиях происходит наиболее глубоко при использовании $SbCl_5$ и $SnCl_4$, и разность в содержании групп CH_3CO в образующихся ацетатах в присутствии этих кислот и протонных достигает значительной величины (рис. 3). Активность H_2SO_4 в данных условиях соизмерима с

Таблица 2. Влияние природы катализатора и его концентрации на состояние реакционной смеси и степень замещения образующихся ацетатов за период 5 мин

Кислота Льюиса	Концентрация ЛК, моли	Состояние реакционной среды	Температура среды, °C	Степень замещения, %
$SbCl_5$	0.1	Гетерогенная	20	1.2
	0.3	Частично гомогенная	20	2.0
	0.5	То же	20	2.2
	0.7	Гомогенная	70 - 75	2.5
	1.0	»	70 - 75	2.5
	1.5	»	70 - 75	2.6
$(\text{Эфират}) \cdot BF_3$	1.0	Сильно набухшая	75	1.1
	5.0	Гетерогенная	73	0.0
	10.0	»	73	0.03*

* Время реакции 30 мин.

активностью $SnCl_4$; в обоих случаях наблюдается примерно одинаковая степень этерификации.

Интересно было выяснить влияние совместного присутствия серной кислоты и ЛК на скорость замещения гидроксильных групп, поскольку известно, что использование бинарных катализаторов в ацетилирующей смеси в ряде случаев ускоряет процесс и улучшает свойства образующихся ацетатов [6]. Установлено, что одновременное присутствие в ацетилирующей среде льюисовских и протонной кислот значительно увеличивает скорость процесса (табл. 1), и полная этерификация практически заканчивается за 10 м. Каждая из кислот в отдельности даже при концентрации, в 2 раза превышающей суммарную концентрацию смеси в тех же условиях, позволяет получать лишь низкоэтерифицированный ацетат (степень замещения не превышает 0.5).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что катализитическое воздействие ЛК нельзя свести только к кислотному катализу, который, конечно же, имеет место в реакционной системе, учитывая тот факт, что даже в "абсолютно сухой" целлюлозе всегда имеются следы воды, содержание которых достигает 3 - 5% [7]. Следует учитывать также повышенную гигроскопичность ЛК, в результате чего возможно образование в реакционной системе соляной кислоты.

Изучение влияния концентрации использованной в реакции ацетилирования апротонной кислоты позволило установить, что в присутствии $SnCl_4$ и $SbCl_5$ высокозамещенные ацетаты образуются уже при 0.5 - 0.7 моль катализатора (рис. 1), причем в случае использования $SbCl_5$ происходит полная гомогенизация реакционной массы и реакция заканчивается в течение 10 с. Процесс протекает со значительным выделением тепла, температура смеси повышается до 70 - 75°C. Гомогенизация системы становится возможной вследствие сильного разрыхления структуры целлюлозы в результате диффузии ЛК внутрь волокон, что в свою очередь приводит к более быстрому и глубокому ацетилированию целлюлозы.

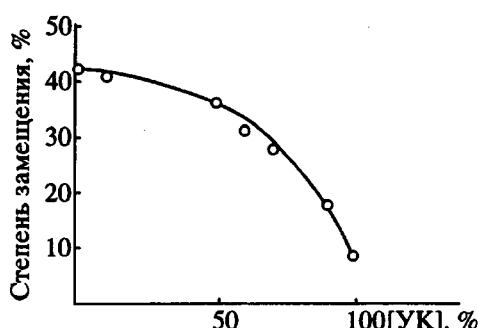


Рис. 4. Влияние соотношения уксусного ангидрида и уксусной кислоты (УК) на процесс ацетилирования целлюлозы (SnCl_4 0.5 моль, модуль 45, время 2 ч, 40°C).

Повышение концентрации кислоты до 1 - 1.5 моля не способствует увеличению степени замещения, и содержание ацетильных групп остается на том же уровне. Однако предположение, что в этих условиях одновременно с ацетилированием целлюлозы имеет место и обратный процесс (отщепление ацетильных групп), не нашло экспериментального подтверждения. Ниже показана устойчивость сложноэфирной связи при ацетилировании целлюлозы в присутствии пятихлористой сурьмы (промышленный триацетат, 40°C).

[SbCl_5], моли	0.1	0.25	0.5	0.7	1.0
Содержание ацетильных групп, %	44.2	43.7	43.8	44.1	43.9

При использовании SbCl_5 в количестве ≤ 0.7 моля или других ЛК реакция не переходит в гомогенную фазу, а образующийся продукт представляет собой лишь слабо этерифицированный полимер (табл. 2).

Существенным фактором, влияющим на кинетику и степень замещения, является величина модуля ванны. Как следует из экспериментальных данных, при невысокой величине модуля реакция протекает до невысоких степеней превращения. Например, при модуле 7 степень замещения составляет величину 0.48. Оптимальным является модуль 30 - 45. Дальнейшее ее увеличение (150) замедляет реакцию (степень замещения равна 1.69).

Подобный экспериментальный факт был установлен в работе [8], где было показано, что при соотношении уксусный ангидрид : ангидроглюкозное звено целлюлозы менее 18 реакция протекает очень медленно и образование триацетата целлюлозы происходит более чем за 10 ч (при соотношении реагентов 6 : 1 реакция идет в течение 36 ч). Полученная зависимость процентного содержания ацетильных групп от соотношения уксусный ангидрид : уксусная кислота (рис. 4) также свидетельствует о том, что при прочих равных условиях образованию высокозамещенного продукта в условиях льюисовского катализа способствует высокое содержание в ацетилирующей смеси уксусного ангидрида. Следует также отметить, что в присутствии органических растворителей электронодонорного типа ацетилирующая способность изученных систем снижается. Это происходит из-за конкурирующего взаимодействия ЛК с растворителем, приводящего к снижению концентрации активных комплексов ЛК-уксусный ангидрид.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия образования уксуснокислых эфиров целлюлозы и предложен возможный механизм процесса. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладают SbCl_5 и SnCl_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Щелохова Л.С., Сарыбаева Р.И. // Журн. прикл. химии. 1983. № 11. С. 2560.
- Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А. // Изв. АН Киргизской ССР. 1979. № 2. С. 42.
- Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд. Лесн. пром-сть, 1962. С. 66.
- Осмонканова Г.Н., Сарыбаева Р.И. // Изв. АН Киргизской ССР. 1990. № 4. С. 25.
- Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1975. С. 12.
- Сагатова Т.А. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Институт химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1983. С. 6.
- Clark I. // TAPPI J. 1984. V. 67. № 12. P. 82.
- Гринишан Д.Д., Емельянов Ю.Г., Капуцкий Ф.Н. // Химия древесины. 1987. № 1. С. 30.

Lewis Acid Catalysis of Acetylation of Cellulose

G. N. Osmonkanova*, R. I. Sarybaeva*, V. A. Afanas'ev,
A. S. Satyvaldiev**, and Zh. A. Dzhamanbaev*

* Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of Kyrgyziya, pr. Chui 267, Bishkek, 720071 Kyrgyziya

** Kyrgyzian National University, ul. Belinskogo 101, Bishkek, 720024 Kyrgyziya

Abstract – A high catalytic activity in esterification of cellulose was shown for some Lewis acids of the general formula MtX_n (where Mt is a metal ion and X is halogen) and their mixtures with proton acids. Synergism was observed when MtX_n and proton acids were used as cocatalysts. The different catalytic activities of the acids were interpreted based on the electrical conductivity of the acylating mixtures. The mechanism of the catalytical acetylation of cellulose was proposed.