

Академик АН КиргССР В. И. ИВАНОВ, В. А. АФАНАСЬЕВ,  
Р. И. САРЫБАЕВА

### О МЕХАНИЗМЕ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В химии моно- и полисахаридов, в частности в реакциях, связанных с активацией углерод-кислородных связей, каталитические свойства льюисовских кислот изучены в значительно меньшей степени, чем свойства кислот бренстедовского типа (1, 2). Для восполнения этого пробела нами проводятся систематические исследования кинетики образования и деструкции О-гликозидных связей в простых сахарах и полисахаридах. В настоящем сообщении изложены результаты изучения кинетики деструкции хлопковой целлюлозы в четыреххлористом углероде, этаноле и нитробензоле в присутствии добавок хлористого алюминия.

Кинетика деструкции определялась изменением средней степени полимеризации (с.п.) по вязкости растворов де-

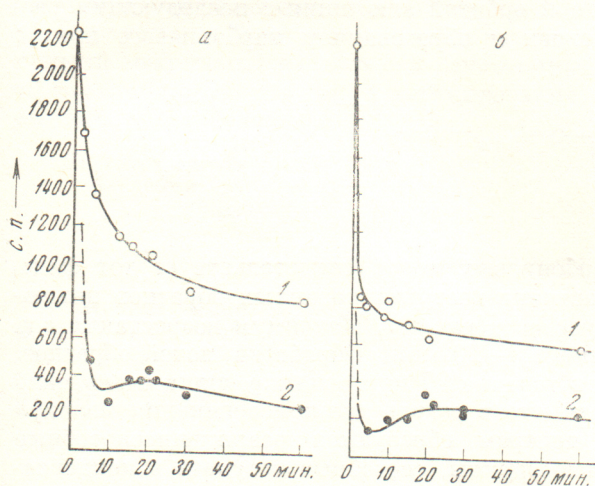


Рис. 1

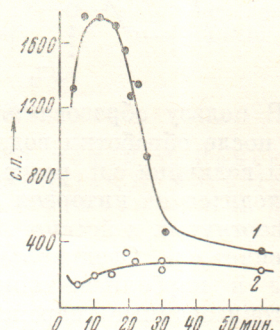


Рис. 2

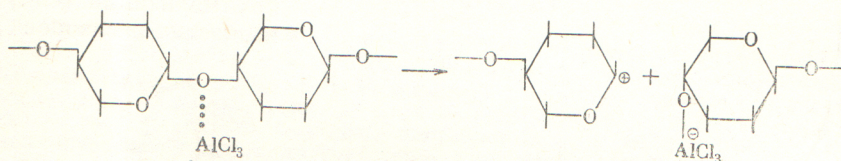
Рис. 1. Кинетика изменения средней с.п. хлопковой целлюлозы в процессе обработки ее растворами  $\text{HCl}$  в  $\text{CCl}_4$  (1) и растворами  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$  (2). а — 0,3%  $\text{HCl}$  в  $\text{CCl}_4$ , 0,1%  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$ ; б — 3%  $\text{HCl}$  в  $\text{CCl}_4$ , 1%  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$

Рис. 2. Изменение средней с.п. деструктированных образцов целлюлозы водой (1). 2 — изменение средней с.п. после обработки целлюлозы раствором  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$  при  $76^\circ\text{C}$

структурированных образцов целлюлозы в куприэтилендиамина на вискозиметре Оствальда. При сравнении кинетических кривых деструкции целлюлозы под действием  $\text{HCl}$  и  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$  в интервале температур  $20\text{--}76^\circ$  обращает на себя внимание резкое падение с.п. в начальный период реакции в присутствии небольших добавок  $\text{AlCl}_3$ . Так, например, уже через 5 мин. после обработки целлюлозы 0,1—1% растворами  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CCl}_4$  наблюдается падение с.п. до 200—150, т. е. до значения, близкого к предельному. При заведомо большей концентрации  $\text{HCl}$  в  $\text{CCl}_4$  активность  $\text{AlCl}_3$  в начальный период значительно превышает каталитическое действие  $\text{HCl}$  (рис. 1).

Более продолжительная (10 час. и выше) обработка целлюлозы хлористым алюминием практически не изменяет предельного значения с.п.. С точки зрения современных представлений о периодическом чередовании в целлюлозе структурно упорядоченных областей и областей полного беспорядка (3) этот факт можно объяснить тем, что под действием  $AlCl_3$  расщеплению подвергаются преимущественно те гликозидные связи, которые расположены в структурно неупорядоченных, рыхлых областях. В результате быстрой деструкции образуются более короткие цепи макромолекул с упорядоченной за счет водородных связей надмолекулярной структурой. Дальнейший распад может протекать, вероятно, только за счет концевых звеньев, так как гликозидные связи, расположенные внутри упорядоченных надмолекулярных образований, блокированы водородными связями, и их расщепление затруднено по стерическим соображениям. Это подтверждается тем, что в и.-к. спектрах и рентгенограммах исходной целлюлозы и образцов целлюлозы, подвергнутой деструкции, не наблюдается заметных отличий, что свидетельствует о сохранении структурно упорядоченной фракции целлюлозы в процессе деструкции.

Можно полагать, что в неводных растворах в присутствии  $AlCl_3$  как сильной льюисовской кислоты, распад макромолекул целлюлозы происходит по карбониево-ионному механизму (взаимодействие  $AlCl_3$  с одним или двумя ацетальными кислородами за счет неспаренных электронов кислородных атомов и вакантной орбитой алюминия с последующим разрывом углерод-кислородной связи и образованием карбониевого иона):



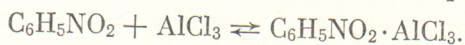
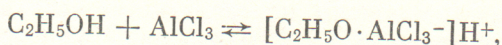
В пользу образования карбониевых ионов свидетельствует тот факт, что после обработки водой частично деструктированных образцов целлюлозы величина с.п. резко возрастает (рис. 2). Максимум возрастания с.п. приходится на интервал времени 5—20 мин. Обработка водой образцов, подвергнутых действию  $AlCl_3$  в течение 30 мин. и выше, лишь очень мало изменяет с.п.. Следует полагать, что в результате присоединения молекул воды к карбониево-ионным центрам образуются реакционноспособные протонизованные гидроксильные группы, способные вступать в конденсацию с гидроксилами концевых звеньев по типу «голова — в хвост»:

$$\langle \text{HC}_1-\text{OH}_2^+ + \text{HO}-\text{CH} \langle \rightarrow \rangle \text{HC}_1-\text{C}-\text{CH}-\text{CH} \langle + \text{H}_2\text{O} \rangle$$

Таким образом, кривая изменения с.п. после обработки водой деструктированных образцов, по существу, характеризует кинетику накопления и гибели карбониевых ионов в процессе деструкции. Из приведенных данных следует, что скорость зарождения карбониевых ионов в начальный период деструкции значительно больше скорости их гибели в результате случайного взаимодействия с примесями нуклеофильного характера. При этом наибольшая концентрация карбониевых ионов накапливается в интервале 5—20 мин. Аналогичное сшивание макромолекул наблюдается также и при обработке деструктированной хлористым алюминием целлюлозы бифункциональными нуклеофильными агентами, как это было показано нами ранее на примере обработки целлюлозы *n*-фенилендиамином (4).

Четыреххлористый углерод как инертный растворитель не препятствует координации центрального атома  $AlCl_3$  с ацетальными кислородными атомами, чем и объясняется высокая активность его в начальный период деструкции. Для сравнительной оценки влияния природы растворителя на каталитическую активность  $AlCl_3$  нами была изучена кинетика деструкции целлюлозы в этаноле и нитробензоле. В этих растворителях:

активность  $\text{AlCl}_3$  значительно меньше, чем в  $\text{CCl}_4$ , что объясняется образованием комплексов донорно-акцепторного типа  $\text{AlCl}_3$  с молекулами растворителя:



Нитробензол в большей степени, чем этанол, снижает каталитическую активность  $\text{AlCl}_3$ , о чем свидетельствуют константы скорости ( $\text{мин}^{-1}$ ), рассчитанные по предложенному нами ранее уравнению гетерогенной деструкции<sup>(5)</sup> (в скобках указано содержание  $\text{AlCl}_3$  в вес. %):

Среда	40°	76°	Среда	40°	76°
Этанол (0,1)	2	15	Нитробензол (0,1)	0,6	4
Этанол (1,0)	10	42	Нитробензол (1,0)	2,5	6

В отличие от комплекса  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , комплекс  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  может выступать в роли кислоты бренстедовского типа за счет внешнесферного протона, вследствие чего снижение льюисовской кислотности  $\text{AlCl}_3$  в данном случае частично компенсируется протонодонорными свойствами комплекса. Этим и объясняется различие в дезактивирующем действии этанола и нитробензола.

Предложенный на основании кинетических исследований карбониево-ионный механизм расщепления гликозидных связей открывает новые пути деструкции целлюлозы и регулирования ее надмолекулярной структуры. Работа продолжается.

Институт органической химии  
Академии наук КиргССР  
Фрунзе

Поступило  
8 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Методы химии углеводов, М., 1967. <sup>2</sup> J. В. McKelvey, R. R. Venerito, R. J. Vergi, J. Appl. Polymer Sci., 9, 191 (1965). <sup>3</sup> S. M. Atlas, H. Mark, Przegl. Papier, 23 (2), 60 (1967). <sup>4</sup> Р. И. Сарыбаева, В. А. Афанасьев, В. И. Ивачков, Изв. АН КиргССР, № 5, 56 (1969). <sup>5</sup> В. А. Афанасьев, Р. И. Сарыбаева, Изв. АН КиргССР, № 4, 72 (1969).