

Академик АН КиргССР В. И. ИВАНОВ, Н. Я. КУЗНЕЦОВА,  
З. П. КОВАЛЕНКО, Г. М. МОРОЗОВА

### О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ КАТАЛИЗЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАЦЕТАЛЕЙ

Гидролиз полимерных цепей полиацеталей типа целлюлозы протекает по двум путям: первичный гидролитический распад (деполимеризация) с явно выраженным характером деструкции по закону случая и превращение до мономера.

Первый процесс получил научное и практическое решение в исследованных по изменению молекулярной однородности целлюлозы. Основные же химические закономерности второго направления и до настоящего времени окончательно не установлены. Многочисленные работы по изучению скорости гидролитического распада посвящены главным образом влиянию факторов гетерогенности процесса (1). Роль и значение молекулярной химической структуры в научной литературе не обсуждались. При рассмотрении механизма реакции придавалось значение лишь элементарным актам расщепления ацетальной связи и не принимались во внимание обратные процессы, которые замедляют и лимитируют первое направление в условиях обычного водно-кислотного гидролиза. Поэтому исследование процессов каталитической кислотной деструкции углеводных полиацеталей и до последнего времени является актуальным.

В данном сообщении приводятся результаты изучения сравнительной скорости каталитического гетерогенного гидролиза циклических (I) и ациклических (II) полиацеталей в зависимости от среды. Опыты проводили при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  в 1% водных растворах соляной и серной кислот, а также в среде диэтиленгликоля (ДЭГ + 9%  $\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии 1% серной кислоты. Из сопоставления экспериментальных данных видно, что сравнительная скорость распада в ДЭГ примерно в 8—10 раз выше, чем в водных растворах кислот соответствующей концентрации (рис. 1). Напротив, ациклические ацетали типа поли-(эритрогликолевого) ацетала (II), в отличие от гетероциклических оксипиранового ряда (I), ведут себя аналогично алифатическим: легко гидролизуются разбавленными растворами кислот при умеренных ( $20\text{--}40^{\circ}$ ) температурах, а скорость их распада незначительно зависит от природы растворителя (рис. 2). Это указывает на то, что они распадаются по обычному механизму гидролиза ацеталей. Следовательно, ДЭГ оказывает катализирующее действие на разрыв связи  $\text{C—O}$  лишь в циклических структурах молекулы целлюлозы (I).

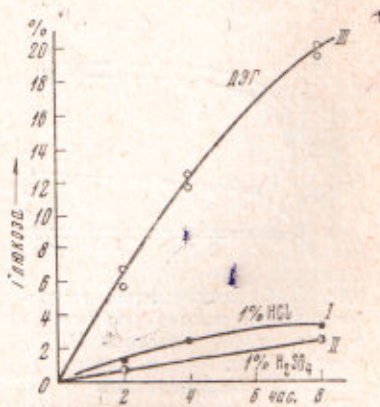
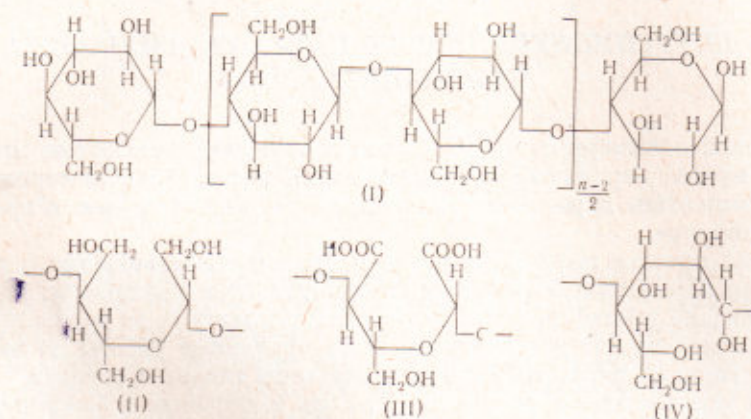


Рис. 1. Рост содержания мономера в процессе гидролиза и алкоголиза целлюлозы при  $100^{\circ}\text{C}$  в водных растворах 1%  $\text{HCl}$  (I),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (II) и в среде ДЭГ (III) в присутствии 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (модуль 1 : 100)

Для научного и практического решения вопроса о превращении *o*-гетероциклического полиацетала в мономер необходимо учитывать особенности химических свойств полимерных цепей, обусловленных строением их элементарных звеньев. Ранее нами (2) было показано, что пиранозный цикл (I), являясь в целом отрицательным заместителем, стабилизирует ацетальные связи между звеньями. Снятие же стабилизирующего влияния индукционного эффекта путем разрыва (II, III) (2-5) или размыкания (IV) кольца (6) приводит к резкому (на порядок) повышению способности ацетальных связей к гидролизу:



Таким образом, катализ прямой реакции должен сводиться прежде всего к нейтрализации отрицательного индуктивного эффекта пиранозного цикла. Однако есть и вторая задача — затормозить (ингибировать) в процессе водно-кислотного гидролиза побочные явления: рециклизацию (обратное замыкание в цикл) и реацетализацию (образование внутри- и межмолекулярных ацетальных связей), которые резко снижают содержание мономера.

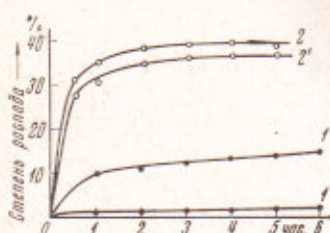
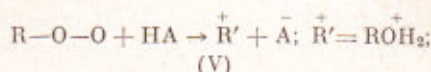


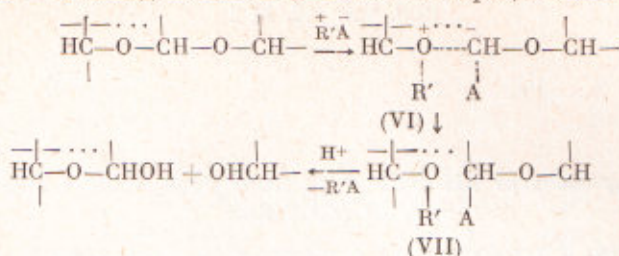
Рис. 2. Сравнительный гидролитический распад (по потере в весе) в 1% растворе  $H_2SO_4$  циклических (I) и ациклических (II) полиацеталей в зависимости от природы растворителя. Целлюлоза ( $100^\circ C$ ): 1 —  $H_2O$ ; 1' — ДЭГ. Диспирт-целлюлоза ( $40^\circ C$ ): 2 —  $H_2O$ ; 2' — ДЭГ

Например, выход углевода даже для мономерных ацеталей составляет около 10% (7). В среде же кислородсодержащих (диоксан, ацетон, фенолы, спирты) соединений, в присутствии которых более длительно существуют ациклические формы углеводов ацеталей, происходит торможение обратных процессов, в особенности рециклизации, протекающей с высокими скоростями (8, 9). Полученные нами данные мы интерпретируем с позиции влияния электронной природы пиранозного цикла, обуславливающего донорно-акцепторные свойства циклической связи C—O, и фактом образования активного кислородного комплекса ДЭГ с кислотой (10), пассивирующего рециклизацию и реацетализацию. Схематически внутримолекулярный механизм каталитического гидролиза циклических полиацеталей на примере целлюлозы можно представить рядом стадийно протекающих химических реакций:

I стадия — образование активного молекулярного комплекса катализатора со средой



II стадия — взаимодействие комплекса с гетероциклом по связи С—О



По этой схеме идет атака комплекса на два центра (кислород и углерод) с образованием промежуточного лабильного соединения VI. Присоединение более объемистого, чем протон оксониевого иона, V несомненно снижает *I*-эффект пиранозного цикла, ослабляет связь С—О ацетального кольца вплоть до возможного его разрыва с образованием ациклической формы VII и, следовательно, замедляет скорость обратных процессов. В результате этого распад ациклической полуацетальной связи С—О—С, легко протекающей по обычному механизму гидролиза ацеталей, включающему протонирование полуацетального кислорода, происходит ранее, чем рециклизация, давая в итоге продукты распада. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что сущность катализа реакции заключается в изменении индуктивного эффекта пиранозного цикла посредством сокаталитического действия среды. Это открывает новые перспективы исследования в области гетероциклических ацеталей, в частности, возможность резкого повышения скорости гидролиза целлюлозы. Исследования в этом направлении продолжаются.

Институт органической химии  
Академии наук КиргССР  
Фрунзе

Поступило  
15 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. I. Sharkov, Buletinul Institutului Politehnic, 11 (15), Fasc. Speciala, 403 (1965). <sup>2</sup> В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 4136. <sup>3</sup> Н. Я. Леншина, В. И. Иванов, Высокмолек. соед., 4, № 11, 1647 (1962). <sup>4</sup> V. I. Ivanov, N. Ja. Lenshina, V. S. Ivanova, J. Polym. Sci., 53, 93 (1961). <sup>5</sup> V. I. Ivanov, N. Ya. Kuznetsova-Lenshina, Buletinul Inst. Politehnic, 14 (18), Fasc. 1-2, 287 (1968). <sup>6</sup> В. И. Иванов, Г. М. Корнева, Л. А. Сучкова, ДАН, 156, 1112 (1964). <sup>7</sup> W. I. Overend, C. W. Rees, J. S. Sequeira, J. Chem. Soc., 1962, 3429. <sup>8</sup> В. Сарон, D. Thacker, J. Am. Chem. Soc., 87, № 18, 4199 (1965). <sup>9</sup> Р. И. Кожухметова, Диссертация, Исследования кинетики мутаротации моносахаридов в водно-спиртовых растворах, Фрунзе, 1968. <sup>10</sup> Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, 1, М., 1968.