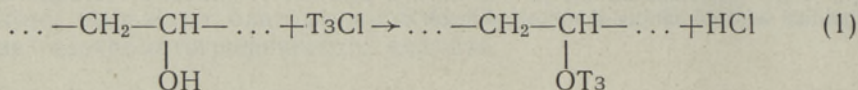


Сальме ЛАЙСААР

n-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

I. Синтез

n-Толуолсульфокислые эфиры (тозилаты) поливинилового спирта (ПВС), являющиеся полезными промежуточными продуктами при получении производных этого полимера, синтезированы путем реакции ПВС с *n*-толуолсульфохлоридом (*n*-ТзСl) в пиридине [1-4]:



При проведении этой реакции при низких температурах (+4 °С) [2] побочные реакции практически отсутствуют. Повышение температуры вызывает такие реакции, как замена тозилосигрупп хлором при действии солянокислого пиридина, замена тозилосигрупп пиридиниевой группой при действии пиридина и элиминирование *n*-толуолсульфокислоты [2, 4]. Предполагается, что результатом элиминирования является образование внутренних эфиров [2] и карбонильных групп [4]. Д. Д. Рейнолдс и В. О. Кеньон сообщают, что при низких температурах нерастворимый в пиридине ПВС не реагирует с *n*-ТзСl без предварительного набухания полимера [2]. Они советуют предварительный нагрев ПВС с пиридином в течение 2 ч на паровой бане (метод II А) [2]. По другой методике (метод II В) [2] ПВС при нагревании растворяют в воде и затем осаждают с последующим промыванием пиридином.

Цель настоящей работы — разработка надежного метода получения тозилированного ПВС с определенным содержанием тозилосигрупп. При тозилировании ПВС по методике II А [2] крупнозернистая часть полимера оставалась непревращенной. Удовлетворительные результаты дало видоизменение методики Д. Д. Рейнолдса и В. О. Кеньона II В, заключающееся в растворении ПВС в воде и азеотропном удалении воды после прибавления пиридина. Такая перекристаллизация обеспечивает получение реакционноспособного дисперсного ПВС с ничтожной примесью воды (под действием воды в присутствии пиридина *n*-ТзСl быстро разлагается).

Для исследования скорости тозилирования использованы титрометрические методы, которые применяются при кинетических исследованиях тозилирования неполимерных спиртов [5, 6]. Четкое установление скорости процесса тозилирования необходимо для синтеза тозилата ПВС с определенным содержанием тозилосигрупп.

Методика эксперимента

Реагенты. Исходный ПВС представлял собой промышленный образец с молекулярной массой 46000 и молярным содержанием ацетатных групп 1,07%. Перед синтезом ПВС высушивался в эксикаторе над хлористым кальцием. *n*-ТзСl («ч») дополнительно очищался выкристаллизацией из смеси петролейного эфира с хлороформом (7:1 по объему) [7]. Пиридин («техн») очищался двукратной дистилляцией из колбы с елочным дефлегматором. *n*-Пропиловый спирт («хч») высушивался дистилляцией над металлическим натрием.

Анализ реакционной смеси тозилрования ПВС. Для определения степени тозилрования и хлорирования ПВС применялась следующая методика. В конической колбе объемом 100 мл взвешивали около 1,5 г реакционной смеси. Пробу разбавляли 10-кратным количеством ацетона, добавляли дистиллированную воду, перемешивали и через 5 мин определяли количество кислот титрованием 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина. Хлор определяли argentометрически роданитным аммонием. По данным аналогичного анализа исходного кристаллического *n*-ТзСl (прибавлялся пиридин и разлагался водой: $n\text{-ТзСl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{-ТзОН} + \text{HCl}$) вычисляли исходное количество кислот. Уменьшение в течение реакции концентрации *n*-толуолсульфокислоты и соляной кислоты соответствует количеству, прореагировавшему с ПВС. Точность анализа — $\pm 2,5\%$. В начале реакции (до 20%-ного превращения ОН-групп) получено пониженное содержание хлора в реакционной смеси (около 1—2%). Количество *n*-ТзСl в реакционной смеси определялось следующим способом. В конической колбе объемом 100 мл взвешивалось около 3 г реакционной смеси. Прибавляли, перемешивая, 2 мл высушенного первичного спирта нормального строения (*n*-пропилового спирта), причем полимер оставался в растворе (высаживается при количествах спирта более 3 мл). Колбу закрывали стеклянной пробкой и оставляли на 24—72 ч при 0°. Потом пробу разбавляли 30 мл ацетона, прибавляли воду и определяли количество кислот титрованием 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина. Увеличение содержания кислот в пробах, по сравнению с пробой в нулевое время реакции, соответствует побочным реакциям, результат которых — разложение *n*-ТзСl на две молекулы кислоты. Разница в сумме кислот без прибавления первичного спирта соответствует прореагировавшему количеству *n*-ТзСl с *n*-пропиловым спиртом. Точность анализа $\pm 2,5\%$. Время реакции *n*-ТзСl с *n*-пропиловым спиртом влияет на результаты определения количества *n*-ТзСl в реакционной смеси (например, время реакции с *n*-пропиловым спиртом равно 5; 24; 48; 72; 336 ч, соответственно определено 0,000159; 0,000173; 0,000176; 0,000177; 0,000181 молей *n*-ТзСl в 1 г реакционной смеси).

При более высоких температурах происходит каталитическая реакция между *n*-ТзСl и пиридином (образуется сульфонилпиридиниевая соль, которая разлагается на две молекулы кислоты сразу после прибавления воды [8]), и в реакционной смеси (данные холостого опыта) уменьшается количество *n*-ТзСl. Скорость реакции *n*-ТзСl с пиридином в начальной стадии тозилрования практически равна нулю и не мешает титрометрическому анализу при низкотемпературном тозилровании (до 20°).

Синтез *n*-толуолсульфокислого эфира ПВС. 2,25 г (0,05 моля) ПВС и 45 г воды нагревали при перемешивании во взвешенной 1,5-литровой круглодонной колбе. После полного растворения полимера

к смеси прибавляли 700—800 мл пиридина и керамические камни и при эффективном перемешивании дистиллировали смесь пиридина с водой до постоянной температуры кипения около 115—116°, после чего отгоняли еще 50 мл пиридина при постоянной температуре кипения. Если кашеобразная реакционная смесь становилась слишком густой еще до достижения постоянной температуры кипения, то прибавляли новые порции пиридина. После дистилляции оставалось около 250 г полимерной суспензии, содержащей 0,02—0,2% воды (вычислено по разложению исходного $TzCl$ в нескольких опытах). Определяли вес реакционной смеси.

При температуре 0° и эффективном перемешивании прибавляли в избытке *n*- $TzCl$ (для полного тозилрования — 20 г, 0,1 моля). Перемешивание продолжали в течение 1 ч, затем реакцию можно продолжать без перемешивания. Определяли степень превращения ОН-групп и количество остаточного *n*- $TzCl$. (Растворимость солянокислого пиридина в реакционной смеси — порядка $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot г $^{-1}$ при низких температурах. Выпадение осадка солянокислого пиридина в реакционной смеси — результат недостаточного удаления воды после приведения ПВС в реакционноспособное состояние — мешает титрометрическому определению хлор-иона). Максимальная степень тозилрования (81%) достигается через 8 суток.

Исходная суспензия ПВС в пиридине преобразовывалась в коллоидный раствор при степени превращения ОН-групп около 60%.

Реакционную смесь разбавляли равным количеством ацетона и полимер осаждали ледяной водой. *n*-Толуолсульфокислый эфир ПВС разделяли декантированием и фильтрованием, 2—3 раза размачивали водой, промывали и высушивали на фильтровальной бумаге при комнатной температуре, а потом в эксикаторе над хлористым кальцием.

При низкой степени превращения ОН-групп (до 20%) полимер можно очистить без воды, промыванием только ацетоном. При высокой степени превращения ОН-групп (90% и более) полимер можно осаждать водой без прибавления ацетона (чтобы образовался более кристаллический осадок). Слишком большое количество ацетона вызывает образование коллоидных растворов. Прибавление сразу очень больших количеств воды (избыток 25 раз и больше в случае тозилата с высокой степенью превращения ОН-групп, без ацетона) тоже вызывает образование коллоидных растворов. Очищенные и высушенные тозилаты ПВС медленно разлагаются при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Аналитические данные тозилрования ПВС при $1 \pm 3^\circ$ представлены в таблице. Содержание тозилосигрупп в ПВС увеличивается за 192 ч реакции. В промежутке 192—800 ч содержание тозилосигрупп не изменяется (81%), а потом начинает медленно уменьшаться. Замена тозилосигрупп хлором происходит медленно в начале реакции (192 ч, 1% хлора), а затем ускоряется (600 ч, 10,6% хлора). Суммарное содержание тозилосигрупп и хлора в полимере увеличивается до 95,3% (1104 ч), но не достигает максимально возможного значения (98,9% ОН-групп в ПВС). Титрометрически найдено, что во время протекания реакции *n*- $TzCl$ разлагается в большей мере, чем следует из содержания тозилосигрупп и хлора в ПВС (дополнительное разложение 5,1—6,6%). По-видимому, одна молекула *n*- $TzCl$ разлагается при взаимодействии с одной — CH_2 — $CHON$ -группой, и происходит образование двойных связей в

Реакция ПВС с *n*-ТзСl в пиридине при $1 \pm 3^\circ\text{C}$ *

Время реак-ции, ч	Состав полимера, % мол.			
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OT}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$
1	6,1	0 (-1,5)	0	92,8
3	18,3	0 (1)	0 (-2,5)	80,6
6	23,3	0 (2,5)	0 (0,5)	75,6
8	26,9	0	0 (1)	72,0
24	33,5	0 (0,5)	0 (-1,5)	65,4
48	43,6	0 (-1)	0 (0,5)	55,3
72	53,3	0 (-1)	0 (0,5)	45,6
97	61,4	0 (1)	0	37,5
125	69,0	0	0	29,9
149	74,1	1,1	0 (-1)	23,7
168	76,1	1	0 (-1,5)	21,8
192	81,1	1	1	15,8
216	80,2	3,5	0,5	14,7
267	81,7	3	1	13,2
336	80,1	6,6	0,5	11,7
432	82,7	7,1	3,5	5,6
504	80,2	9,6	5,6	3,5
600	81,2	10,6	6,6	0,5
768	82,6	9,1	6,6	0,6
1104	78,6	16,7	5,1	0 (-1,5)

* Исходное молярное соотношение — *n*-ТзСl : ПВС = 187 : 100. В продуктах отсутствует азот, следы которого найдены после 1100 ч реакции (менее 0,3%). В скобках представлены экспериментальные данные, соответствующие ошибкам титрометрического определения.

полимере. На это указывает появление в ИК-спектре полос в области 1610—1665 cm^{-1} [4], которые характерны валентным колебаниям С=С-связи.

Оптимальная температура реакции несколько ниже 0° , так как при $1 \pm 3^\circ$ еще в некоторой мере протекают побочные реакции. При более низких температурах, однако, увеличивается время реакции. При $1 \pm 3^\circ$ полное превращение ОН-групп продолжается 25 дней.

Выводы

1. Разработана методика синтеза тозилатов ПВС с определенным содержанием тозилосигрупп, в том числе, разработана методика определения состава продуктов титрометрическим анализом реакционной смеси.
2. Изучено тозирование ПВС при $1 \pm 3^\circ$ и показано, что побочной реакцией тозирования, кроме хлорирования, является образование двойных связей в ПВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Izard, E. F., Morgan, P. W., Synthesis of disulfide cross links in polyvinyl alcohol and cellulose derivatives. — Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, N 3, p. 617—621.
2. Reynolds, D. D., Kenyon, W. O. Preparation and reactions of sulfonic esters. I. Preparation of polyvinyl sulfonates. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, N 4, p. 1584—1587.
3. Cohen, S. G., Haas, H. C., Slotnick, H. Hydroxyethylpolyvinyl alcohol. — J. Polym. Sci., 1953, v. 11, N 3, p. 193—201.

4. Lagache, M. Étude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique. — Ann. chimie, Ser. 13, 1956, t. 1, N 1, p. 5—52.
5. Mesnard, P., Gibirila, B., Bertucat, M. Action of *p*-toluenesulfonyl chloride on monoalcohols. — Compt. Rend., 1963, v. 257, N 20, p. 2999—3001.
6. Knoblich, J. M., Sugihara, J. M., Yamazaki, T. Esterification kinetics of 5-hydroxy-1,3-dioxane derivatives with acid anhydrides and acid chlorides in pyridine. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, N 22, p. 3407—3411.
7. Pelletier, S. W. The purification of *p*-toluenesulfonyl chloride. — Chem. Ind., 1953, N. 39, p. 1034.
8. Rogne, O. Kinetics of the reaction of benzenesulphonyl chloride with pyridines in aqueous solution. — J. Chem. Soc. (B), 1970, N. 4, p. 727—730.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1977

Salme LAISAAR

POLÜVINÜÜLALKOHOLI *p*-TOLUOOLSULFONAADID

I. Süntees

Artiklis on esitatud erineval hulgal tosüüloksürühmi sisaldava polüvinüülalkoholi (PVA) sünteesi meetod.

Reaktsioonivõimelise dispergeeritud lähtepolümeeri saamiseks kristalliseeriti PVA ümber (lahustati vees, vesi eraldati aseptroopse destillatsiooni teel pärast püridiini lisamist). Uuriti PVA ja *p*-toluoolsulfokloriidi vahelist reaktsiooni püridiinis temperatuuril $1 \pm 3^\circ\text{C}$. Selgus, et *p*-toluoolsulfonaatide koostis on määratav reaktsioonisegu mahtanalüüsi teel. Tehti kindlaks, et tosüleerimise kõrvalreaktsiooniks (peale kloorimise) on kaksiksidemete tekkimine PVA-s.

Salme LAISAAR

POLYVINYL *p*-TOLUENESULFONATES

I. Preparation

A method for the synthesis of polyvinyl *p*-toluenesulfonates with various content of tosyloxy groups has been developed.

For preparing reactionable polyvinyl alcohol, the polymer was re-crystallized by dissolving in water and removing water with pyridine by azeotropic distillation. Reaction of the polyvinyl alcohol with *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine at $1 \pm 3^\circ\text{C}$ has been studied. Composition of products was determined by titrimetrical analysis of the reaction mixture. It was found that, in addition to chlorination, another side reaction, and namely double bond formation occurred in polyvinyl alcohol.