

**К ВОПРОСУ О РОЛИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ
В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ПОЛИСАХАРИДОВ
В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ***

А. А. Конкин, З. А. Роговин

За последние годы уделяется большое внимание изучению влияния водородных связей на кинетику химических реакций низко- и высокомолекулярных соединений [1—3]. Авторами данной статьи было высказано предположение [4], что скорость гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде в известной мере определяется межмолекулярным взаимодействием. Аналогичная точка зрения выдвигалась Закощиковым [5], а в последнее время также другими исследователями [6]. Однако до последнего времени в литературе по этому вопросу отсутствовали достаточно обоснованные данные. В этой статье приводятся полученные нами экспериментальные данные, подтверждающие это предположение.

Для выяснения влияния межмолекулярного взаимодействия на скорость гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде нами была сделана попытка приблизенно оценить величину относительной интенсивности межмолекулярного взаимодействия некоторых полисахаридов и сопоставить полученные данные с результатами изучения кинетики гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде. С этой целью были сняты изотермы сорбции паров воды полисахаридами, измерены интегральные теплоты смачивания их водой или спиртом и исследованы инфракрасные спектры поглощения. Объектами исследования служили целлюлоза, амилоза, галактан, маннан, ламинарин и ксилан**. Ниже приводятся полученные результаты.

1. Сорбция паров воды полисахаридами. Изучение сорбционных свойств находит широкое применение для характеристики структуры целлюлозы и других высокомолекулярных соединений [8]. Этот же метод представляет существенный интерес для характеристики физической структуры полисахаридов. Поскольку применяемые для исследования полисахариды имеют одинаковый химический состав, то в этом случае различие в сорбционных свойствах определяется только особенностями физической структуры, в частности плотностью упаковки молекулярных цепей. Изотермы сорбции паров воды полисахаридами приведены на рис. 1. Все исследованные препараты полисахаридов имели форму порошка. Изотермы сорбции паров воды исследованными нами полисахаридами аналогичны изотерме сорбции паров воды целлюлозой. Для них характерна S-образная форма кривой и наличие гистерезиса. На изотермах «сорбция — десорбция» паров воды амилозой, галактаном, ламинарином и ксиланом, так же как и для целлюлозы, гистерезисная петля наблюдает-

* 81-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

** Все эти полисахариды имеют примерно одинаковый химический состав и отличаются по взаимному расположению OH-групп в элементарном звене макромолекулы (целлюлоза, галактан, маннан, ламинарин), типу ацетальной связи (целлюлоза, амилоза) или по числу OH-групп в элементарном звене (целлюлоза, ксилан).

ся во всем интервале значений p_0 ; на рис. 2 для иллюстрации приведены изотермы сорбции-десорбции ксилиана. Наряду с указанными общими закономерностями при определении количества сорбированной влаги выявляется существенное различие между отдельными полисахаридами. При средних значениях упругости паров ($0,15-0,6$) полисахариды по количеству сорбированной воды располагаются в следующий ряд: галактан $>$ ламинарин $>$ ксиilan $>$ амилоза $>$ целлюлоза. Интенсивность межмолекулярного взаимодействия в полисахаридах возрастает в той же последовательности в этом ряду.

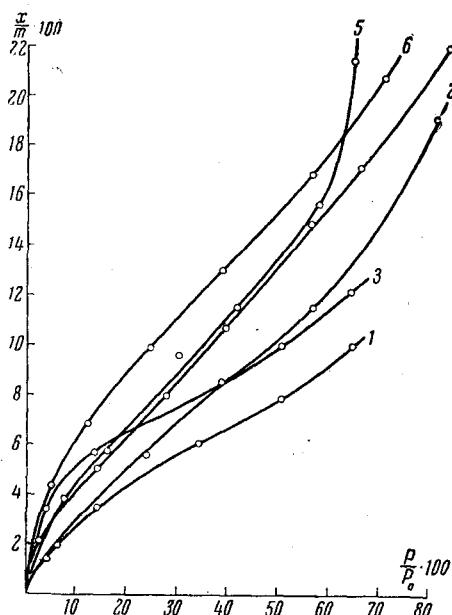


Рис. 1

Рис. 1. Сорбция паров воды полисахаридами:
1 — целлюлоза; 2 — амилоза; 3 — маннан; 4 — ксиilan; 5 — ламинарин; 6 — галактан

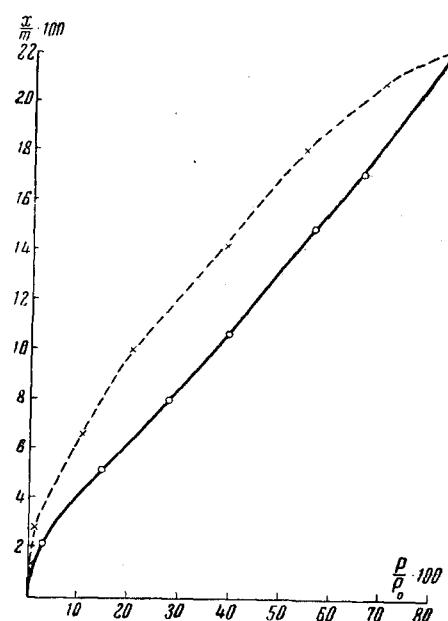


Рис. 2

Рис. 2. Сорбция и десорбция воды ксиilanом

2. Т е п л о в ы е э ф ф е к т ы с м а ч и в а н и я п о л и с а х а р и д о в в о д о й и 96% - ны м э т а н о л о м . Определению интегральных тепловых эффектов смачивания целлюлозы и крахмала водой и другими реагентами посвящено большое число работ. Однако в литературе почти нет данных о значениях тепловых эффектов смачивания водой других полисахаридов. Для полисахаридов, имеющих одинаковый химический состав, разница в значениях тепловых эффектов смачивания определяется различием в интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Поэтому сопоставление величин теплот смачивания также позволяет приблизенно характеризовать относительную интенсивность межмолекулярных связей.

Точность метода при определении тепловых эффектов составляла $\pm 0,1$ кал/г. Исследуемый полисахарид предварительно тщательно обезвоживали сушкой над P_2O_5 или в глубоком вакууме. Для гидратцеллюлозы, амилозы, маннана, агара и ксилина определяли теплоты смачивания в воде, а для растворимых в воде галактана и ламинарина в 96%-ном спирте. Результаты измерения приведены в табл. 1. Определение теплоты смачивания проводилось нами только при 20° . Более обоснованные выводы о сравнительной интенсивности межмолекулярного взаимодействия могут

быть сделаны, как показали результаты исследований Литшатова и Меерсон [7], при проведении этих определений не при одной, а при нескольких температурах.

Независимо от принимаемых представлений о механизме проникновения воды в полисахарид результаты измерений указывают на различную относительную интенсивность межмолекулярного взаимодействия в исследованных нами полисахаридах. По значениям тепловых эффектов смачивания водой полисахариды можно расположить в следующий ряд: агар > ксилан > амилоза > маннан > гидратцеллюлоза; по тепловым эффектам смачивания спиртом: галактан > ламинарин > гидратцеллюлоза. Сопоставление относительных значений тепловых эффектов смачивания ламинарина и галактана, с одной стороны, и амилозы, маннана и ксилана — с другой, позволило сравнить тепловые эффекты указанных полисахаридов друг с другом. Согласно этим данным, тепловые эффекты уменьшаются в ряду: агар > галактан > ламинарин > ксилан > амилоза > маннан > целлюлоза. В той же последовательности увеличивается относительная интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Одним из нас [9] было показано, что на основании определений инфракрасных спектров поглощения можно сделать вывод о том, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия понижается в ряду: целлюлоза > амилоза > ксилан > ламинарин > галактан.

При определении интенсивности межмолекулярного взаимодействия полисахаридов тремя независимыми методами получены в основном совпадающие данные. Эти результаты были сопоставлены с результатами по исследованию скорости гидролиза различных полисахаридов в гетерогенной среде. В табл. 2 приводятся результаты, характеризующие интенсивность межмолекулярного взаимодействия и подтверждающие наличие связи между скоростью гидролиза в гетерогенной среде и физико-химическими свойствами различных полисахаридов.

Таблица 2

Полисахарид	Теплота смачивания	Количество сорбированной влаги	Скорость гидролиза в гетерогенной среде	(в относительных единицах)
Целлюлоза	1	1	1	
Маннан	1,08	1,36	30	
Амилоза	1,13	1,13	65	
Ксилан	1,29	1,60	75	
Ламинарин	1,31	1,74	225	
Галактан	1,34	1,96	290	
Агар	2,12	—	1200	

в различных условиях и для исследования гидратцеллюлозы, то в табл. 2 приведены относительные значения как скоростей гидролиза, так и различных показателей, характеризующих межмолекулярное взаимодействие. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, существует достаточно определенная связь между скоростью гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия: скорость гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде уменьшается с увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Наиболее отчетливо эта закономерность

Таблица 1

Интегральные тепловые эффекты смачивания полисахаридов водой и спиртом

Полисахарид	Реагент	Теплота смачивания, ккал/г*
Гидратцеллюлоза	Вода	21,2**
Амилоза	То же	26,2
Агар	»	44,8
Гидратцеллюлоза	»	16,2
Маннан	»	17,5
Ксилан	»	31
Гидратцеллюлоза	96%-ный спирт	12,6***
Галактан	»	16,9
Ламинарин	»	16,5

* Тепловые эффекты отнесены к сухому веществу.

** Гидратцеллюлоза волокнистой структуры.

*** Порошкообразные сильно деструктированные препараты гидратцеллюлозы.

выявляется при сопоставлении физико-химических свойств целлюлозы и других полисахаридов.

Выяснение причин влияния интенсивности межмолекулярного взаимодействия на скорость гидролиза представляет известные трудности. Можно предположить, что наличие водородных связей между макромолекулами полисахаридов оказывает как непосредственное влияние на повышение устойчивости ацетальной связи, так и косвенное, приводя к изменению физической структуры полисахаридов. С целью выяснения непосредственного влияния водородных связей между макромолекулами полисахарида на скорость гидролиза исследовалось влияние концентрации амилоэзы, метилцеллюлозы и лактозы в растворе на скорость их гидролиза [10]. С увеличением концентрации полисахаридов в растворе увеличивается межмолекулярное взаимодействие, поэтому при наличии непосредственной связи между количеством водородных связей и скоростью гидролиза макромолекулы симбатно должны уменьшаться скорость реакции гидролиза. Было показано, что с увеличением концентрации полисахаридов и лактозы с 1 до 30% скорость гидролиза в 58%-ной серной кислоте уменьшается лишь в 1,7—2,1 раза. В работе Конкина, Крыловой и Роговина [11] приводятся данные, согласно которым скорость гидролиза целлюлозы при повышении концентрации ее в растворе с 1 до 30% уменьшается в 12 раз. Однако позже Корольков, Ливанова и Шарков [12] показали, что повышение концентрации целлюлозы в растворе оказывает значительно меньшее влияние на скорость реакции. Проведенные повторные исследования [10] подтвердили данные указанных авторов. При увеличении концентрации целлюлозы в растворе с 1 до 30% скорость ее гидролиза в 58%-ной серной кислоте уменьшилась в 2,3 раза.

Таким образом, увеличение числа водородных связей между макромолекулами полисахаридов оказывает непосредственное сравнительно незначительное влияние на повышение устойчивости ацетальной связи в макромолекулах полисахаридов к действию гидролизующих реагентов. Учитывая это обстоятельство, можно сделать вывод, что наиболее существенным фактором является влияние водородных связей на изменение структуры полисахаридов и тем самым на скорость гидролиза в гетерогенной среде.

Для выяснения механизма этого процесса необходимо проведение дополнительных исследований.

Выводы

1. Двумя независимыми методами (теплота смачивания и сорбция паров воды) проведено определение относительной интенсивности межмолекулярного взаимодействия в различных полисахаридах. Показано, что отдельные полисахариды существенно отличаются между собой по интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

2. Показано наличие непосредственной связи между скоростью гидролиза полисахаридов в гетерогенной среде и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 106.
2. G. Vavona, Bull. Soc. Chim., 4, 2026, 1937; G. Vavona, R. Moutheard, Bull. Soc. Chim., 7, 5051, 1940.
3. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 91, 1163, 1953.
4. А. А. Конкин, З. А. Роговин, Гидролизная пром. СССР, № 6, 8, 1950.
5. А. П. Закоцников. Гидролизная пром. СССР, № 6, 13, 1951.

6. О. Battista, Ind. Eng. Chem., 48, 333, 1956.
7. С. М. Липатов, С. И. Мирсон, Коллоидн. ж., 18, 447, 1956; 20, 357, 1958.
8. Х. Усманов, В. А. Каргин, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, АН СССР, 1952, стр. 169; В. А. Каргин, Г. В. Гатовская, ЖФХ, 29, 889, 1955; Г. В. Гатовская, В. А. Каргин, А. А. Тагер, ЖФХ, 29, 883, 1955.
9. A. A. Konkin, D. N. Schigorin, L. J. Novikova, Faserforsch und Textiltechn., № 3, 85, 1957.
10. A. A. Конкин, А. Г. Яшунская, Е. М. Бычкова, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2, стр. 8, 1955.
11. А. А. Конкин, Р. А. Крылова, З. А. Роговин, Коллоидн. ж., 15, 246, 1953.
12. И. И. Корольков, В. П. Леванова, В. М. Шарков, Коллоидн. ж., 17, 353, 1955.

ON THE PART PLAYED BY MOLECULAR INTERACTION IN THE HYDROLYSIS
OF POLYSACCHARIDES IN A HETEROGENEOUS MEDIUM

A. A. Konkin, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

This paper is devoted to an elucidation of the effect of the intensity of molecular interaction on the rate of hydrolysis of polysaccharides in a heterogeneous medium. In line with this objective the relative intensity of molecular interaction of the polysaccharides was determined and the results were compared with the values for the rate constant of hydrolysis of the polysaccharides in the medium. The relative intensity of molecular interaction of the polysaccharides was obtained from their heats of swelling and water-vapor sorption. The studies were made on hydrate cellulose, amylose, agar-agar, mannan, galaktan, laminarin and xylan. A direct correlation was found to exist between the hydrolysis rate of the polysaccharides in a heterogeneous medium and the intensity of molecular interaction. With increase in the latter, there is a fall in the rate of hydrolytic rupture of the acetal bond of the polysaccharides.