

**ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ
В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ**

B. K. Буянова, A. A. Конкин

Во многих производственных процессах, связанных с выделением и переработкой целлюлозы или целлюлозосодержащих материалов, протекают окислительные реакции. Окислительные реакции играют существенную роль при отбелке целлюлозы в процессе ее выделения из древесины, при отбелке тканей, получении вискозных волокон, подготовке хлопкового пуха к химической переработке. Поэтому изучение процесса окисления целлюлозы и других полисахаридов представляет большой интерес. Исследованию этого процесса и изучению свойств оксицеллюлоз посвящено большое число работ. Довольно подробно изучено влияние природы окислительных реагентов, температуры, времени, рН среды на интенсивность окислительной деструкции целлюлозы и свойства оксицеллюлоз. Одни из первых исследований в этой области принадлежат Настикову [1], который показал, что оксицеллюлозы — физически и химически неоднородные продукты. Кроме того установлено, что оксицеллюлозы значительно менее устойчивы к действию щелочей по сравнению с целлюлозой [2].

Большое внимание уделяли изучению механизма окислительной деполимеризации целлюлозы. Был определен функциональный состав оксицеллюлозы, что дает возможность сделать предположение о механизме течения реакции окисления целлюлозы и последующего распада макромолекул.

По мнению ряда исследователей, распаду цепей макромолекул предшествует образование двойной связи у глюкозидного атома углерода, которая возникает в результате энолизации карбонильной группы. В связи с этим понижается устойчивость оксицеллюлозы к действию щелочей. Это предположение было подтверждено работой Эванса с сотрудниками [3].

Механизм распада целлюлозы был подробно изучен Каверзневой, Ивановым и Головой с сотрудниками [4—11]. Авторы сделали вывод, что распад макромолекул оксицеллюлозы в основном определяется наличием карбонильных групп. Было установлено, что функциональный состав оксицеллюлозы в большой степени зависит от природы окислителя и рН среды; при проведении реакции в кислых и нейтральных средах образуются преимущественно карбонильные группы, а при окислении в щелочной среде — карбоксильные. Соответственно препараты оксицеллюлозы, полученные в различных условиях, обладают неодинаковой устойчивостью к действию щелочей. Найден ряд веществ, вызывающих избирательное окисление первичных и вторичных гидроксильных групп.

Однако, как было показано в последнее время Каверзневой с сотрудниками [7], двуокись азота не является специфическим окислителем первичной гидроксильной группы. Следует, однако иметь в виду, что, несмотря на большое число работ, механизм окисления и последующего распада макромолекул целлюлозы остается невыясненным.

Экспериментальная часть

Цель данного исследования — изучение влияния состава и строения полисахаридов на скорость их окислительной деструкции в щелочной среде. До последнего времени объектом исследования служила преимущественно целлюлоза. Можно указать только на работу Головой и Маят [10, 11], в которой на примере изучения свойств и структуры целлюлозы и пектиновой кислоты рассматривалось влияние положения гидроксильных групп на скорость окислительной деструкции полисахаридов.

Для решения поставленной задачи необходимо было систематически изучить процесс окислительной деструкции не только целлюлозы, но и ряда других полисахаридов, отличающихся друг от друга составом и строением элементарного звена и строением макромолекул. Только при этом условии представлялось возможным установить взаимосвязь между химическим строением полисахаридов и их устойчивостью к действию окислителей. Определение положения функциональных групп в полисахаридах, подвергнутых окислению, могло дать дополнительные данные для выяснения механизма реакции окисления полисахаридов.

Объектами исследования были взяты целлюлоза, амилоза, галактан, ламинарин, кислан, альгиновая и пектиновая кислоты. Это дало возможность изучить влияние формы ацетальной связи (целлюлоза и амилоза), пространственного расположения ацетальной связи (галактан, целлюлоза), положения связи между звенями (ламинарин, целлюлоза), наличия или отсутствия первичной гидроксильной группы (целлюлоза, кислан), наличия карбоксильных групп у шестого атома углерода (пектиновая и альгиновая кислоты) на скорость окислительной деструкции полисахаридов. Препаратом целлюлозы служила гидратцеллюлоза, полученная дополнительной гидролитической деструкцией вискозного шелка. Кислан выделяли из пшеничной соломы по методике, описанной в работе Конкина и Роговина [12], а галактан — из семян белого люпина [13].

Как известно [14], в данном препарате галактана между звенями содержится ацетальная связь 1—4. Содержание галактана в полученном препарате составляло 92%. Ламинарин выделяли из водорослей Белого моря *Laminaria saccharina* по методу противоточной экстракции [15]. Амилоза была получена из крахмала кукурузы по методу Шоха [16], пектиновая и альгиновая кислоты — из технических пектиновых веществ и альгината натрия.

Реакцию окисления полисахаридов проводили в гомогенной среде. Это позволило исключить влияние физической структуры на скорость реакции и, следовательно, более однозначно установить связь между строением полисахаридов и скоростью их окислительной деструкции.

Исследуемые полисахариды имеют различные физические свойства и, в частности, отличаются по растворимости. Найти такое вещество, в котором растворяются все указанные полисахариды, не удалось. Поэтому в качестве растворителей применяли органическое основание (гидроокись триэтилбензиламмония), 10%-ный раствор щелочи и буферный раствор (смесь буры и щелочи с pH 11). В органическом основании растворяются все полисахариды за исключением амилозы и ламинарина. Окисление первой проводили в 10%-ном растворе NaOH, а второго — в буферном растворе. Чтобы можно было сравнивать между собой различные полисахариды в одинаковых условиях, проводили реакцию окисления кислана в 10%-ном растворе NaOH, а альгиновой кислоты — в буферном растворе. Концентрация полисахаридов в растворе составляла 3%.

Окислителем служил кислород. Для поддержания постоянной температуры реакционную колбу помещали в термостат; в нее в течение всего опыта пропускали кислород с постоянной скоростью, равной 1 л/час. Процесс окислительной деструкции контролировали, измеряя вязкость раствора. С этой целью через определенные промежутки времени отбирали

пробы, которые охлаждали до 25° и затем в вискозиметре Оствальда определяли их вязкость. Как известно, изменение вязкости растворов полимеров, зависящее от средневесового молекулярного веса, недостаточно точно характеризует число разорванных связей, но для получения сравнимых результатов этот метод вполне пригоден.

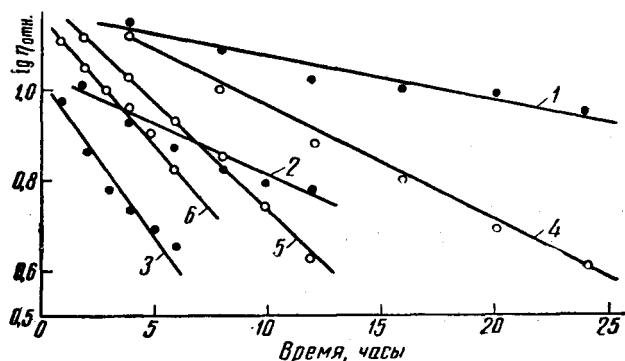
Константу скорости окислительной деструкции полисахаридов k рассчитывали по уравнению реакции первого порядка

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \left(\frac{\eta_\infty - \eta_0}{\eta_\infty - \eta_\tau} \right),$$

где η_∞ , η_0 , η_τ — значения относительной вязкости растворов полисахаридов, соответствующие времени ∞ , 0 и τ .

Логарифмическая зависимость относительной вязкости растворов целлюлозы и ксилана от времени при разных температурах:

1 — целлюлоза при 40° , 2 — при 50° , 3 — при 60° ; 4 — ксилан при 60° , 5 — при 70° , 6 — при 80°



При избытке кислорода процесс окислительной деструкции полисахаридов протекает в соответствии с указанным уравнением. Зависимость логарифма $\eta_{\text{отн}}$ от времени выражается прямой линией. Для примера на рисунке приведены результаты, полученные при окислении ксилана и целлюлозы. Константа скорости окислительной деструкции полисахаридов, рассчитанная по уравнению реакции первого порядка, изменяется в пределах $\pm 12\%$ от среднего значения.

Для иллюстрации в табл. 1 приведены данные о кинетике окислительной деструкции альгиновой кислоты в органическом основании при различных температурах.

Таблица 1

Кинетика окислительной деструкции альгиновой кислоты в органическом основании при различных температурах

40°			50°			60°		
Продолжительность реакции, часы	Относительная вязкость	Константа скорости окислительной деструкции $k \cdot 10^3$ час $^{-1}$	Продолжительность реакции, часы	Относительная вязкость	Константа скорости окислительной деструкции $k \cdot 10^3$ час $^{-1}$	Продолжительность реакции, часы	Относительная вязкость	Константа скорости окислительной деструкции $k \cdot 10^3$ час $^{-1}$
0	5,19	—	0	5,78	—	0	5,15	—
4	4,6	4	2	4,72	12	1	3,6	46
8	3,96	4	4	3,85	13	2	2,79	42
12	3,55	4	6	3,29	12	3	2,34	38
16	3,27	4	8	2,89	13	4	2,06	34
20	3,04	4	10	2,62	11	5	1,89	31
24	2,84	3	12	2,43	10			

Как видно из этих данных, константы скорости, рассчитанные для различных стадий завершенности реакции, изменяются незначительно. С увеличением продолжительности реакции наблюдается некоторое уменьшение константы скорости реакции; аналогичная закономерность отмечена и для других полисахаридов. Это явление объясняется тем, что по мере

уменьшения степени полимеризации полисахаридов метод определения числа разорванных связей по вязкости растворов становится менее чувствительным.

Полученные нами данные о скорости окислительной деструкции полисахаридов суммированы в табл. 2.

Таблица 2
Окислительная деструкция полисахаридов

Полисахариды	Растворитель	Константы скорости реакции $k \cdot 10^3$ час ⁻¹ при					Относительное значение скорости реакции ¹
		40°	50°	60°	70°	80°	
Целлюлоза	Органическое основание	2	6	19	—	—	5
Ксилан	То же	—	—	4	6	9	1
Альгиновая кислота	» »	4	42	38	—	—	10
Пектиновая кислота	» »	6	15	37	—	—	10
Амилоза	10%-ный раствор NaOH	—	10	19	36	—	2,5
Ксилан	То же	—	—	7	9	12	—
Ламинарин	Буферный раствор	—	—	—	2	—	2,5
Альгиновая кислота	То же	—	—	—	9	—	—

¹ Скорость реакции окислительной деструкции ксилана принята за единицу.

Из приведенных данных видно, что химическое строение полисахаридов заметно влияет на скорость реакции. Относительная устойчивость полисахаридов к действию кислорода воздуха в щелочной среде уменьшается в следующей последовательности: ксилан, амилоза (ламинарин), целлюлоза, галактан. Наименьшая скорость окислительной деструкции наблюдается у ксилана. Отсутствие первичной гидроксильной группы значительно повышает устойчивость полисахаридов к действию окислителей. Эти данные согласуются с ранее высказанным исследователями предположением, что в начале реакции окисляется первичная гидроксильная группа до альдегидной группы. В результате энолизации альдегидной группы образуется двойная связь в α -положении к ацетальной связи, вследствие чего уменьшается стабильность последней и связь разрушается.

Наряду с первичной гидроксильной группой существенное значение имеет и стереоизомерия макромолекул. Сравнивая структуры галактана и целлюлозы, можно сделать вывод, что различное пространственное расположение ацетальной связи приводит к резкому изменению скорости реакции. Деструкция галактана проходит настолько быстро, что в принятых нами условиях не представлялось возможным измерить скорость реакции. Уже во время приготовления раствора происходит столь сильная деструкция галактана, что к концу этого процесса вязкость раствора незначительно отличается от вязкости растворителя. Устойчивость α -формы ацетальной связи (амилоза) к окислителям несколько выше устойчивости β -формы связи (целлюлоза).

Разное положение связи между звеньями тоже является причиной различной скорости реакции этих соединений. Так, например, константа скорости реакции окисления ламинарина (β -1—3-связь) в 2,5 раза меньше константы скорости окисления целлюлозы (β -1—4-связь).

Учитывая роль первичных гидроксильных групп в реакции окисления, следовало ожидать, что при замене этих групп карбоксильными, устойчивость полисахаридов к окислителям должна повыситься. Данные, приведенные в табл. 2, подтверждают этот вывод. Деструкция пектиновой кислоты, которую, с известной степенью приближения, можно рассматривать полимераналогом галактана, протекает значительно медленнее окисления галактана. Для окончательного вывода о роли карбоксильных групп необходимы дополнительные исследования по окислению маниана

и сопоставление их с результатами, полученными для альгиновой кислоты.

По значениям константы скорости реакции при различных температурах графическим методом были определены энергии активации (кал/моль) реакции окислительной деструкции различных полисахаридов, а именно:

Целлюлоза	23710	Альгиновая кислота	23643
Амилоза	15425	Пектиновая »	18520
Ксилан	8779		

Как видно из этих данных, строение полисахаридов оказывает сильное влияние на величину энергии активации. Следует отметить, что реакция окислительной деструкции ксилана характеризуется очень низким значением энергии активации. Для целлюлозы и альгиновой кислоты величина ее примерно такая же, как и для других химических превращений полисахаридов, тогда как пектиновая кислота и амилоза занимают промежуточное положение между ксиланом и целлюлозой.

Выводы

1. Исследована скорость окислительной деструкции целлюлозы, амилозы, галактана, ламинарина, ксилана, пектиновой и альгиновой кислот кислородом в гомогенной среде.

2. Химическое строение полисахаридов оказывает большое влияние на скорость окислительной деструкции полисахаридов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
17 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Настюков, ЖРФХО, 24, 256, 1892; 32, 543, 1900; 33, 676, 1901.
2. G. F. Davidson, J. Text Inst., 29, 195, 1938.
3. H. Gehman, L. C. Kreider, W. L. Evans, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2388, 1936.
4. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Э. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 374.
5. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Бум. пром., № 7, 1953.
6. Е. Д. Каверзнева, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 604.
7. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 358.
8. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 492.
9. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 621.
10. О. П. Голова, Н. С. Маят, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 899.
11. О. П. Голова, Н. С. Маят, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1078.
12. А. А. Конкин, З. А. Роговин. Ж. прикл. химии, 23, 536, 1950.
13. E. L. Hirst, J. K. N. Jones, W. O. Walder, J. Chem. Soc., 1947, 1225.
14. E. L. Hirst, J. Chem. Soc., 1942, 70.
15. W. A. P. Black, W. J. Cornhill, E. T. Dewar, F. N. Woodward, J. Appl. Chem., 1, 505, 1951.
16. T. J. Schoch, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2957, 1942.

A STUDY OF THE RATE OF OXIDATION OF POLYSACCHARIDES IN AN HOMOGENEOUS MEDIUM

V. K. Buyanova, A. A. Konkin

Summary

The effect of the composition and structure of polysaccharides on the rate of their oxidative destruction in alkaline medium has been investigated. As objects of study cellulose, amylose, galaktan, laminarin, xylan and alginic acids were taken.

The oxidation was carried out in an homogeneous medium, oxygen serving as the oxidizing agent. The process was followed by viscosity measurements. The rate constant of the reaction was calculated and the activation energy determined. It has been shown that the chemical structure of the polysaccharides greatly influences the rate of their oxidative destruction.