

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ ПРИБЛИЖЕННЫХ МОДЕЛЕЙ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

О. П. Голова, Н. С. Маят, Е. А. Андреевская

Рядом исследований ранее было показано, что воздействие кислорода воздуха на целлюлозу в гетерогенных условиях приводит к изменению как ее физической, так и химической структуры: к уменьшению степени полимеризации, к изменению гетерогенности и к возникновению новых функциональных групп [1—6].

Ранее установлено, что при воздействии на щелочные растворы целлюлозы (медноаммиачные и др.) кислород воздуха является весьма агрессивным окислителем, приводящим к быстрому снижению степени полимеризации [7—12].

Изучено влияние на скорость распада целлюлозы присутствия лигнина и других ингибиторов [7]. На примере окисления приближенных моделей целлюлозы и полигалактуроновой кислоты показано значение пространственного расположения гидроксильных групп элементарного звена полимера. *цис*-Гидроксильные группы окисляются быстрее, чем *транс*-гидроксили.

Изучение распада алкалицеллюлозы привело к предположению о свободно-радикальном механизме окисления в этих процессах. Показано, что введение веществ, приводящих к возникновению свободных радикалов, увеличивает скорость зарождения цепи. Металлы — переносчики кислорода — Co, Mn не влияют на первоначальную скорость реакции, но катализируют вторичный процесс разветвления цепи. Установлено, что альдегидные группы также могут явиться причиной возникновения радикалов при окислении целлюлозы кислородом воздуха [14, 15].

Однако этих данных совершенно недостаточно, чтобы установить механизм взаимодействия кислорода с гидроксильными группами целлюлозы, приводящего к ее распаду под действием молекулярного кислорода. Возможные процессы, определяющие распад целлюлозы, очень многочисленны.

Данная работа посвящена результатам исследования механизма окислительных процессов, протекающих в целлюлозе и ее приближенных моделях под действием молекулярного кислорода.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты: 1) приближенные модели элементарной структурной единицы целлюлозы, т. е. α - и β -метилглюкозиды: α -метилглюкозид с константами, отвечающими литературным данным; β -метилглюкозид с т. пл. 98° и $[\alpha]_D^{20} 42$, содержащим $\sim 25\%$ α -метилглюкозида; метилцеллобиозид по константам, отвечающим литературным данным; 2) хлопковая целлюлоза, очищенная по стандартному способу, со степенью полимеризации 3000 (определенной по вязкости медноаммиачных растворов) с содержанием карбоксильных групп 0,04% и карбонильных групп 0,07%.

Условия воздействия кислорода были следующие: температура 85—86°, щелочная среда концентрации 1 и 2% NaOH. Для сравнения проведен опыт в нейтральной среде — в бидистиллате.

Окисление проводили в сосуде емкостью 150 мл с ложным пористым дном (стеклянный фильтр № 1). 2,5%- и 10%-ные растворы глюкозидов в растворах щелочи указанной концентрации помещали в сосуд, нагревали в терmostате до соответствующей температуры, после чего пропускался очищенный от углекислоты кислород воздуха со скоростью 20 см³/мин.

Для создания щелочной среды применяли спектроскопически чистый едкий натр, а также едкий натр, содержащий следы (0,001%) титана, и едкий натр, содержащий следы железа (0,001%).

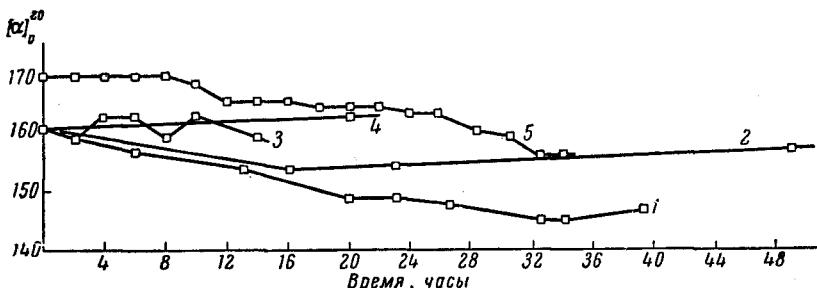


Рис. 1. Окисление α -метилглюкозида в 1%-ном NaOH и в бидистиллате

1 — окисление 2,5%-ного раствора α -метилглюкозида в 1%-ном NaOH; 2 — то же в присутствии титана; 3 — в присутствии железа; 4 — окисление 2,5%-ного раствора α -метилглюкозида в бидистиллате; 5 — окисление 10%-ного раствора α -метилглюкозида в 1%-ном NaOH

Изменения глюкозидов в процессе окисления фиксировали через определенные интервалы времени (2—3 часа) по изменению оптической активности растворов, которую измеряли круговым поляриметром типа СМ, в микротрубке 10 см с точностью $\pm 2^\circ$. Результаты измерений представлены на рис. 1.

После окисления 10%-ного α -метилглюкозида, когда можно было ожидать накопления большего количества продуктов окисления, раствор был деионизирован катионитом КУ-2, упарен до 10 мл, отделен от осадка неокислившегося α -метилглюкозида и после определения pH подвергнут хроматографическому анализу.

При многократном хроматографировании раствора на фигурных полосах бумаги (двукратное проявление смесью бутанол — пиридин — вода 6 : 4 : 3, опрыскиватель: метаперидат натрия — бензидин) со свидетелями — предполагаемыми продуктами окисления — кислотами молочной, гликоловой, щавелевой, метоксидигликоловой, глюкуроновой и эритроновой — никаких нелетучих кислородсодержащих соединений обнаружить не удалось.

В то же время раствор, подвергшийся хроматографическому анализу, имел кислую реакцию (pH 3,75), а выделенный из него α -метилглюкозид характеризовался интервалом температуры плавления, отвечающей 155—166°. Аналогичные результаты получены при окислении метилцеллюбиозида.

Целлюлозу погружали в 1%-ный раствор NaOH (модуль 1 : 100) и окисляли при 85° в течение трех часов.

Изменения целлюлозы фиксировали по потере в весе и падению степени полимеризации, определявшейся по вязкости медноаммиачных растворов. Потеря в весе составляет 0,9%, а степень полимеризации изменяется всего с 3000 до 2500.

Обсуждение результатов

Как видно по изменению удельного вращения растворов α - и β -метилглюкозидов (рис. 1 и 2), их оптическая активность изменяется очень незначительно в интервале времени от 1 до 70 час. Присутствие следов железа и титана не оказывает влияния на скорость окисления. Этот факт, так же как и отсутствие продуктов окисления, устанавливаемых хроматографическим анализом, указывает на то, что в исследованных условиях как α - так и β -метилглюкозид обладают значительной устойчивостью к окислению молекулярным кислородом.

В то же время кислая реакция раствора ($pH 3,75$) и растянутый интервал температуры плавления α -метилглюкозида, выделенного после

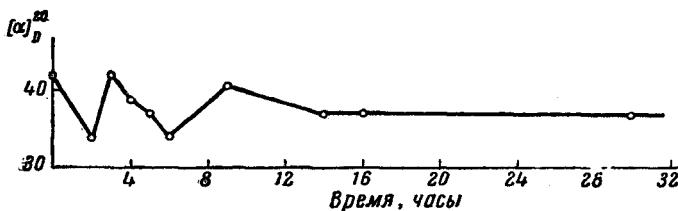


Рис. 2. Окисление β -метилглюкозида

окисления, позволяют предполагать, что окисление протекает с незначительными скоростями в исследованных интервалах времени.

Для целлюлозы с высоким молекулярным весом падение с 3000 до 2500 степени полимеризации незначительно по сравнению с падением ее степени полимеризации в медноаммиачном растворе (см. рис. 3).

Отмеченная устойчивость глюкозидов, а также высокомолекулярной целлюлозы к окислению молекулярным кислородом в щелочной среде при температурах, близких к 100° , согласуется с современными представлениями о механизме окисления молекулярным кислородом органических соединений. Согласно этим представлениям молекула кислорода весьма инертна [16], кажущаяся легкость вступления ее в реакцию объясняется не активностью самой молекулы кислорода, а свойствами атома O и радикала R — O — O, обеспечивающими развитие цепной реакции.

Для образования такого перекисного радикала R — O — O необходимо первоначальное возникновение в сфере реакции любого радикала, способного присоединять молекулу кислорода, с образованием перекисного радикала. Так, при окислении углеводородов при повышенных температурах и давлениях такой радикал может образоваться за счет разрыва связей C — C и C — H, наступающем при крекинге углеводорода [17].

В случае окисления алкалицеллюлозы радикал образуется при взаимодействии кислорода с восстанавливающими группами, присутствующими в целлюлозе [14, 15].

Если предположить, что окисление глюкозидов и целлюлозы также происходит по цепнорадикальному механизму, то устойчивость их к воздействию молекулярного кислорода в указанных условиях может объясняться наличием большого индукционного периода, в пределах которого скорость окисления мала.

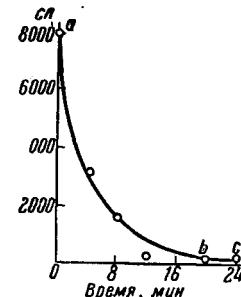


Рис. 3. Изменение степени полимеризации целлюлозы в медноаммиачном растворе в зависимости от времени

Выводы

1. Показана высокая устойчивость α - и β -метилглюкозидов к действию молекулярного кислорода в щелочной среде при температурах, близких к 100°.
2. Показано, что целлюлоза высокой степени чистоты, с незначительным содержанием карбонильных групп (0,07%), сравнительно устойчива к действию молекулярного кислорода в щелочной среде.
3. Высказано предположение о цепнорадикальном механизме окисления молекулярным кислородом целлюлозы и ее приближенных моделей в щелочной среде.

Институт леса и древесины
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Samuelson, Axel Wennerblom, Svensk Papperstidn, 30, 22, 1954.
2. S. P. Hollihan, Textile Research Journal, 16, 487, 1946.
3. R. L. Mitchell, Industr. and Eng. Chem., 41, 2197, 1949.
4. Folke Alväng, O. Samuelson, Svensk Papperstidn, 60, 31, 1957.
5. E. Huseman, E. Spangler, Makromol. Chem., 24, 79, 1957.
6. E. Huseman, E. Spangler, Makromol. Chem., 26, 178, 1958.
7. О. П. Голова, Диссертация, Ин-т орг. химии АН СССР, М., 1949.
8. О. П. Голова, Докл. АН СССР, 48, 32, 1945.
9. О. П. Голова, В. И. Иванов, И. И. Николаева, Докл. АН СССР, 48, 599, 1947.
10. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Докл. АН СССР, 48, 430, 1945.
11. С. Н. Данилов, А. С. Казакевич, Ж. прикл. химии, 13, 1670, 1940.
12. H. Staudinger, Ber., 71, 2283, 1938.
13. О. П. Голова, В. И. Иванов, Н. С. Маят, Докл. АН СССР, 86, 1113, 1952.
14. D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Textile Research Journal, 19, 527, 1949.
15. D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Textile Research Journal, 19, 609, 1949.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 192.
17. Б. М. Нейман, А. Ф. Луковников, Г. И. Феликсов, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционноспособности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 184; В. Я. Штерн, там же, стр. 197.

MECHANISM OF OXIDATION OF CELLULOSE AND OF ITS APPROXIMATE MODELS BY ATMOSPHERIC OXYGEN

O. P. Golova, N. S. Mayat, E. A. Andrievskaya

S u m m a r y

The oxidation of cellulose and of the approximate models of its structural units, α and β methylglucosides, by atmospheric oxygen has been investigated.

It has been shown that α and β methylglucosides are highly stable towards the action of oxygen at 85–86° for 1–70 hours in alkaline media. Highly pure cellulose with insignificant carbonyl content is sufficiently stable towards the action of molecular oxygen in alkaline medium.

It has been suggested that a chain-radical mechanism underlies the oxidation of cellulose and of its models, a long induction period prevailing.