

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1963

К ВОПРОСУ О ФОТООКИСЛЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О. Б. Запольский

Восстанавливающая способность целлюлозы, подвергнутой воздействию ультрафиолетовой радиации, намного превышает величину, которую можно было бы ожидать, исходя из данных об уменьшении молекулярного веса. Для объяснения этого несоответствия предполагали, что под действием света происходит окисление первичных спиртовых групп. Однако прямые доказательства этого отсутствуют [1, 2].

В настоящей работе предпринята попытка определения структурных изменений при облучении целлюлозы ультрафиолетовой радиацией на воздухе. Образцы различных целлюлоз — льняной, хлопковой, сульфитной и гидратцеллюлозы — облучали в течение 20 час. кварцевой ртутной лампой ПРК-7 и затем регистрировали их ИК-спектры поглощения.

На рисунке представлены спектры поглощения исходной и облученной сульфитной целлюлозы. Из рисунка следует, что в результате облучения в спектре появляется интенсивная полоса 1738 см^{-1} , уменьшается интенсивность полос 1430, 1375, 1340, 1320, 1162, 900 и широкой полосы 1080—950 см^{-1} , увеличивается интенсивность полос 1282, 1235, 1205 см^{-1} .

Полоса 1738 см^{-1} относится к валентному колебанию связей С—О, возникающих в процессе деструкции по месту разрыва глюкозидных связей, а также, как указывается далее, при окислении спиртовых групп. Колебанию мостика С—О—С между глюкозными остатками иногда приписывают полосу 1162 см^{-1} [3], но такая интерпретация малоправдоподобна. При наличии сопряженных с таким мостиком С—С и С—О-связей частота его колебания не может быть характеристической [4]. Скорее всего вся совокупность полос между 1180 и 950 см^{-1} принадлежит различным колебаниям С—С и С—О-связей глюкозных остатков и мостиков между ними [5]. Такая точка зрения подтверждается и сравнительно небольшим изменением в приведенных спектрах полосы 1162 см^{-1} , хотя образец был подвергнут довольно интенсивному и продолжительному воздействию ультрафиолетовой радиации и, как видно по полосе 1738 см^{-1} , заметно деструктировался. В спектре наблюдается уменьшение поглощения во всей области 1180—950 см^{-1} , соответствующее разрыву части С—О-связей.

Полосы 1430, 1375, 1340 и 1320 см^{-1} принадлежат различным деформационным колебаниям групп CH_2OH [5]. Эта интерпретация основана на изучении окисления целлюлозы двуокисью азота ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$), сопровождающегося уменьшением интенсивности этих полос соответственно степени окисления. Она подтверждается рассмотрением изменений в спектрах при окислении *d*-глюкозы в *d*-глюкуроновую кислоту (исчезновение полос 1430 и 1380 см^{-1} [6]). Наконец, при окислении этилового спирта в уксусную кислоту вместо ряда полос в области 1450—1300 см^{-1} остается лишь полоса 1380 см^{-1} , принадлежащая деформационному колебанию CH_3 -группы [7].

Таким образом, в процессе фотоокисления целлюлозы наблюдается уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний групп CH_2OH . Сопоставляя этот факт с аналогичным уменьшением интенсивности этих полос при химическом окислении ($\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$), а также с относительно большей восстанавливающей способностью облученной целлюлозы, можно заключить, что он служит прямым доказательством окисления первичных спиртовых групп под действием света.

Объяснение увеличения интенсивности полос 1282, 1235 и 1205 cm^{-1} в настоящее время затруднительно, поскольку трудно дать достаточно надежную их интерпретацию. Предполагают [3], что полоса 1205 cm^{-1} относится к колебанию OH в плоскости. В таком случае ее, вероятно, следует приписать вторичным гидроксилам. Такую же частоту имеет и карбоксильная группа, например 1206 cm^{-1} в муравьиной кислоте, которую приписывают колебанию $\text{C}-\text{OH}$ [8], поэтому увеличение интенсивности полосы 1205 cm^{-1} можно объяснить накоплением в облученной целлюлозе карбоксильных групп.

Изменения в спектрах остальных исследованных целлюлоз аналогичны. Процесс фотохимической деструкции в различных целлюлозах одинаков и возможны, вероятно, только некоторые количественные различия. У всех целлюлоз наблюдалось отмеченное ранее [9] сильное увеличение интенсивности люминесценции и смещение максимума в спектре люминесценции в красную сторону в результате облучения.

Выводы

Изменения в инфракрасных спектрах поглощения целлюлозы, облученной ультрафиолетовой радиацией, свидетельствуют об окислении под действием света первичных спиртовых групп.

Исследование инфракрасных спектров целлюлозы различного происхождения подтверждает точку зрения, что полоса 1162 cm^{-1} не может быть характеристичной для колебания мостика $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ молекулы целлюлозы.

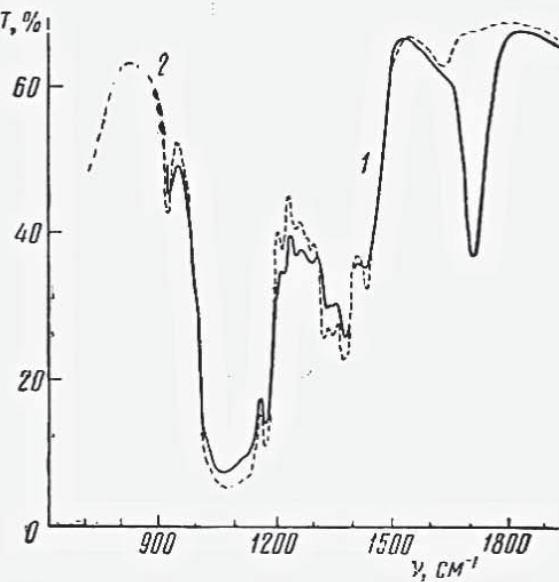
Действие света на воздухе приводит к образованию в целлюлозе групп, люминесцирующих с заметным выходом в желто-зеленой области спектра.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959 г.
- R. A. Stillings, R. J. Van Noststrand, J. Amer. Chem. Soc., 66, 753, 1944.
- C. Y. Liang, R. H. Marchesani, J. Polymer Sci., 39, 269, 1959.
- М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Ростехиздат, М.—Л., 1949 г.
- Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, 4, 318, 1958.



Инфракрасные спектры сульфитной целлюлозы:

1 — необлученной; 2 — облученной 20 час. По оси ординат отложено пропускание в процентах, по оси абсцисс волновое число

6. L. P. K u h n, *Analyt. Chem.*, **22**, 276, 1950.
 7. H. Krenzer, R. Mecke, *Z. phys. Chem.*, B49, 309, 1930; R. C. Н е г м а н, R. Hofstader, *J. Chem. Phys.*, 6, 110, 534, 1938; 7, 460, 630, 1939.
 8. Г. Г е р ц б е р г, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Изд. ин. лит., М., 1949 г., стр. 346.
 9. О. Б. З а п о л ъ с к и й, Высокомолек. соед., 3, 337, 1961.
-

PHOTOOXIDATION OF CELLULOSE

O. B. Zapolskii

S u m m a r y

The IR absorption and luminescence spectra of cellulose from various sources, subjected to ultraviolet irradiation in air have been investigated. It has been shown that under the influence of the irradiation, oxidation of the primary alcohol groups of the cellulose takes place and groups are formed that luminesce with marked yield.
