

661.728.892.2

К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОРОДОМXII. СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МЕЧЕННОЙ РАДИОУГЛЕРОДОМ
В ГЛЮКОЗИДНОМ С-АТОМЕ*О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, С. Ждан-Пушкина,
В. А. Молотков*

При действии кислорода на эфиры целлюлозы, как показано в наших сообщениях [1—3], одновременно происходит окисление эфирных групп и распад макромолекулы эфира. С другой стороны, окислением радиоактивных эфиров целлюлозы, меченых C^{14} в алкильных группах, выявлено, что образующиеся при реакции [4] муравьиная кислота, двуокись и окись углерода происходят из целлюлозной цепи [5], чем и может обуславливаться расщепление последней.

Одним из наиболее слабых мест в глюкозном звене при окислении можно считать глюкозидный углеродный атом; поэтому для выяснения механизма разрыва макромолекулы был проведен синтез и изучено окисление этилцеллюлозы, меченой C^{14} в первом С-атоме пиранового кольца.

Радиоактивную целлюлозу с радиоуглеродом в первом положении глюкозного звена синтезировали бактериальным путем (посредством *Aacetobacter xylinum*), исходя из глюкозы, меченой в том же положении C^{14} . Аналогичный синтез проводился ранее [6], причем была получена целлюлоза, содержащая 70% активности в первом С-атоме с выходом 4—8%.

Благодаря изменению условий синтеза нам удалось повысить содержание радиоуглерода в первом положении до 97,3% и выход целлюлозы до 12—20%. Результаты исследования полученной целлюлозы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение местоположения радиоуглерода в макромолекуле целлюлозы

целлюлозы (импульс/мин. .мг)	Удельная активность $BaCO_3$ из CO_2 , полученной при сожжении			
	Н _{COOH} , выделенной из первого С-атома		левулиновой кислоты (2—6 С-атомы)	
	импульс/мин.мг	% от общей активности	импульс/мин.мг	% от общей активности
188	1070	94,8	16	7,1
180	1040	96,3	15	6,9
180	1090	100,3	—	—
Среднее		97,3		

Удельная активность полученной целлюлозы составляет 32—37% удельной активности исходной глюкозы, что указывает на преимущественное использование неактивной глюкозы при биосинтезе целлюлозы.

На основе меченой целлюлозы синтезирована этилцеллюлоза со степенью замещения 2,55 (49,2% этоксила) и характеристической вязкостью 0,83 (в спирто-бензole 20 : 80) и исследована радиоактивность низкомолекулярных продуктов ее окисления при 110° (табл. 2).

Таблица 2
Радиоактивность продуктов окисления этилцеллюлозы

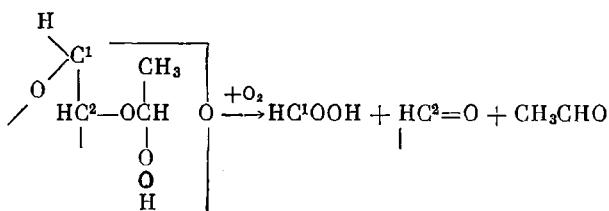
Продукты окисления	Измеряемое производное	Удельная активность препарата				в % от уд. ак- тивности перво- го С-атома целлюлозы	
		импульс/мин·мг					
		1	2	3	сред- нее		
Ацетальдегид	Димедонат	0	0	0	0	0	
Этиловый спирт	3,5-Динитробензоат	0	0	0	0	0	
Муравьиная кислота	BaCO ₃	270	286	261	272	25,5	
Муравьиная кислота в этилформиате	BaCO ₃	271	286	272	276	25,9	
CO ₂	BaCO ₃	209	250	240	233	21,8	
CO	BaCO ₃	144	—	—	—	13,5	

Как видно из табл. 2, альдегид и спирт не содержали углерода C¹⁴. Этим еще раз подтверждается образование спиртов и альдегидов при окислении эфиров целлюлозы из этоксильной группы, в согласии с данными предыдущей статьи [5].

25% общего количества муравьиной кислоты образуется из первого углеродного атома глюкозного звена. Однаковая активность свободной муравьиной кислоты и кислоты, связанный в виде формиата, указывает на общий источник их происхождения и позволяет предположить, что этилформиат образуется в результате взаимодействия этилового спирта и свободной муравьиной кислоты или соответствующих радикалов, а не непосредственно из глюкозного звена.

Ранее [4] приводились количественные данные окисления этилцеллюлозы при 110°. В среднем за 19 час. на 100 глюкозных звеньев образуется 10 молей муравьиной кислоты, 3,5 моля этилформиата, 2 моля двуокиси углерода и 0,2 моля окиси углерода. На основании данных табл. 2 следует, что на каждые 100 глюкозных звеньев 3—4 звена разрушаются с выделением муравьиной кислоты из первого С-атома, а ~0,4 звена — с образованием CO₂.

Образование муравьиной кислоты из первого С-атома скорее всего можно представить в результате расщепления связи C¹—C² в глюкозном звене при окислении эфирной группы у C²:



Экспериментальная часть

Биосинтез радиоактивной целлюлозы, меченой в глюкозном звене, осуществляется *Acetobacter xylinum* на хлебной среде, приготовленной по методу Хейфеца [7] с добавкой 1% неактивной глюкозы и 0,1%

этилового спирта *. Питательную среду наливали по 100 мл в литровые конические колбы, и после стерилизации в раствор было введено по 7,1 мкюри стерилизованной радиоактивной ($1 - C^{14}$) глюкозы и проведен посев культуры *Acetobacter xylinum*. (Посевной материал выращивали в течение 72 час. на пивном сусле с добавкой 0,3% спирта). Культуру выдерживали при 30° в течение 5 суток при непрерывном просасывании воздуха над поверхностью питательной среды со скоростью 5 л/час. Для выделения радиоактивной целлюлозы полученные пленки подвергали двухкратной обработке 1 л. раствором едкого натра при 100° в течение часа; промежуточную и окончательную промывку производили горячей водой.

Получение ацетата из меченой целлюлозы. Вода из наихудших пленок была вытеснена ледяной уксусной кислотой. На 5 г целлюлозы добавляли 75 г уксусного ангидрида и при охлаждении в ледяной бане постепенно прибавляли 1 г серной кислоты, растворенной в 10 мл уксусной кислоты. Массу тщательно перемешивали, постепенно нагревали до $30-35^\circ$ и выдерживали при этой температуре 4 час. Полученный триацетат осаждали водой, промывали и сушили. Деацетилирование проводили нагреванием с десятикратным количеством 95%-ной уксусной кислоты и 3 г ацетата натрия в течение 20 час. Растворимый в ацетоне ацетат осаждали водой и сушили.

Получение этилцеллюлозы из радиоактивной целлюлозы. Этилцеллюлозу синтезировали из ацетата переэтерификацией дистилльфатом по методу Хеуорса, Хирста и Томаса. Полученную этилцеллюлозу дополнительно подвергали трехкратной этерификации дистилльфатом в 50%-ной щелочи, тщательно отмывали от щелочи и очищали многократным переосаждением из ледяной уксусной кислоты в 50%-ный этиловый спирт (до полной отмычки дистилльфата).

Доказательство местоположения радиоактивного углерода в бактериальной целлюлозе. Целлюлозу гидролизовали серной кислотой по методу Monier-Williams [9]. Выделенную из продуктов гидролиза глюкозу нагревали с 10%-ной HBr при 130° . Обработка глюкозы HBr приводит к отщеплению первого углеродного атома в виде муравьиной кислоты и образованию левулиновой кислоты [11, 12]. Обе кислоты были выделены: первая в виде натриевой, а вторая в виде серебряной солей.

Муравьинокислый натрий окисляли до CO_2 уксуснокислой ртутью [10]. Активность его измеряли в виде $BaCO_3$. Активность левулинокислого серебра измеряли непосредственно и после сожжения в виде $BaCO_3$. Результаты измерения активности $BaCO_3$ приведены в табл. 1. Методика измерения указана в предыдущей работе [5].

Сравнение активности полученной меченой целлюлозы и исходной глюкозы. Сравнение активностей проводили двумя способами: 1) активность глюкозы в питательной среде и соответствующих продуктах гидролиза целлюлозы измеряли непосредственно в виде гидразонов; 2) исходную меченую глюкозу и продукт омыления радиоактивного ацетата целлюлозы сжигали мокрым способом и их активности измеряли в виде $BaCO_3$.

Окисление радиоактивной целлюлозы. Окисление проводили, как указано в предыдущей статье [5], при 110° , продукты окисления улавливали и разделяли по описанным методикам.

Выражаем благодарность директору Лесотехнической академии им. Кирова, профессору В. М. Никитину за предоставленную возможность выполнения работы в лаборатории академии и старшему преподавателю кафедры физики ЛТА А. Б. Поляк за методические указания и консультации.

Выводы

1. Синтезирована бактериальным путем меченая C^{14} целлюлоза с содержанием 97,3% радиоактивности в первом атоме углерода глюкозного звена и на ее основе получены эфиры: ацетаты и этилцеллюлоза.

2. При окислении меченой C^{14} этилцеллюлозы кислородом первый углеродный атом глюкозного звена отщеплялся с образованием муравьиной кислоты, двуокиси и окиси углерода, чем в значительной мере и обуславливается разрыв макромолекулы целлюлозы при окислении.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
12 IX 1961

* В результате добавки спирта увеличивается выход целлюлозы, в то время как сам спирт в процессе роста культуры [8] в образующуюся целлюлозу не входит, а окисляется до CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, Докл. АН СССР, 114, 789, 1957.
2. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, 31, 601, 1958.
3. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, М. К. Александрович, Ж. общ. химии, 28, 3202, 1958.
4. В. И. Курлянкина, А. Б. Поляк, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., 2, 1850, 1960.
5. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, А. Ф. Луковников, В. А. Молотков, А. К. Хрипунов, Высокомолек. соед., 4, 546, 1962.
6. F. W. Minor, G. A. Greathouse, H. G. Shirk, A. M. Schwartz, M. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1658, 1954.
7. М. О. Хейфиц, Микробиологический контроль на Ленинградском мясокомбинате, 1959.
8. G. A. Greathouse, H. G. Shirk, F. W. Minor, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5157, 1954.
9. G. W. Monier-Williams, J. Chem. Soc., 119, 803, 1921.
10. H. D. Weihe, P. B. Jacobs, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed., 8, 44, 1936.
11. I. C. Sowden, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3568, 1949.
12. S. Abraham, I. L. Chaikoff, W. L. Hassid, J. Biol. Chem., 195, 567, 1952.

MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE ETHERS BY OXYGEN.

XII. THE SYNTHESIS AND OXIDATION OF ETHYLCELLULOSE BASED ON CELLULOSE LABELED WITH RADIOCARBON AT THE GLUCOSIDIC CARBON ATOM

*O. P. Kozmina, V. I. Kurlyankina, S. Zhdan-Pushkina,
V. A. Molotkov*

S u m m a r y

Radioactive cellulose labeled with C¹⁴ at the glucosidic C-atom was prepared bacteriologically and utilized for the synthesis of radioactive ethylcellulose. On oxidation of the ethylcellulose the first atom is split off with the formation of formic acid, carbon dioxide and carbon monoxide, to which is largely due the breakdown of the cellulose molecule during the oxidation process.