

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V.

1963

№ 8

УДК 661.728.82

К МЕХАНИЗМУ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
КИСЛОРОДОМ

XIX. ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МЕЧЕННОЙ РАДИОАКТИВНЫМ
УГЛЕРОДОМ В АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУППАХ И В ПИРАНОВОМ КОЛЬЦЕ

О. П. Козьмина, А. К. Хрипунов, В. И. Курлянкина

Механизм процесса деструкции ацетилцеллюлозы при повышенных температурах не известен, хотя и неднократно предпринимались попытки к его изучению [1—6]. Опытами Эванса, МакБерни и напими [2, 4] отчетливо показано, что деструкция ацетилцеллюлозы при 160—180° обусловлена действием на нее кислорода: при нагревании в атмосфере воздуха поглощается кислород и падает коэффициент полимеризации, а в атмосфере азота в тех же условиях эфир является устойчивым.

При исследовании процесса термоокислительного распада ацетилцеллюлозы в нашей лаборатории, наряду с уксусной кислотой, CO_2 и CO (о чем было известно и ранее), обнаружены муравьиная кислота, формальдегид и следы других карбонильных соединений. При окислении проинопнитов, бутиратов и ацетобутиратов целлюлозы так же выделены как кислоты, входящие в состав эфиров, так и кислоты и альдегиды с меньшим числом атомов углерода, чем в кислотных группах эфира [4, 5]. Эти факты позволяли предположить, что в группе сложных эфиров, подобно тому как и в простых эфирах [6], действие кислорода направляется на заместитель — на атом углерода, соседний с карбоксильным.

С целью выяснения механизма термоокислительного распада нами синтезировалась и исследовалась ацетилцеллюлоза, меченная в ацетильных группах (карбоксиле и метиле) и в пирановом кольце (^{14}C). Результаты сообщаются в данной статье.

Опыты показали, что при окислении ацетилцеллюлозы формальдегид, муравьиная кислота, CO_2 и CO образуются в основном из пиранового кольца, а не из ацетильных групп (табл. 1 и 2). Повышенная удельная активность CO_2 [7,4%], образующегося из карбоксила (табл. 1), указывает на образование некоторого количества CO_2 из ацетильных групп, возможно в результате частичного декарбоксилирования уксусной кислоты. Уксусная кислота (табл. 1 и 2) образуется целиком из ацетильных групп.

Результаты окисления ацетилцеллюлозы, меченной в глюкозидном атоме пиранового кольца, содержащем 90% радиоуглерода [7] (табл. 2), позволяют предположить, что деструкция АЦ обусловлена в значительной степени разрывом $\text{C}_1 - \text{C}_2$ -связи в пирановом кольце.

Экспериментальная часть

Синтез ацетилцеллюлозы (триацетата), меченной (^{14}C) в карбоксиле эфирной группы. Синтез проводили по методу, описанному в литературе [8]. Сухое хлопковое волокно (10, 14 г) нагревали при перемешивании до 60° в смеси ледяной уксусной кислоты (135 мг) с добавкой радиоактивной уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OON}$) и ангидрида трифтормуксусной кислоты (223 мг). По окончании

нии реакции ацетилцеллюзу из гомогенного раствора осаждали насыщенным раствором NaHCO_3 (2%). Полученную ацетилцеллюзу тщательно промывали водой и сушили при 80°; выход 94% от теоретического. Содержание ацетильных групп по Лемье и Парвис [9] 62,28%; фтор не был обнаружен.

Таблица 1

Радиоактивность продуктов окисления ацетилцеллюзы (АЦ), меченой (C^{14}) в ацетильных группах
(Температура окисления 180°, время 80 час.)

Радиоактивные продукты	Количество на 1 г АЦ, мг	Измеряемое производное	Удельная активность продуктов окисления (α) и исходной меченой АЦ (α_1 и α_2) в пересчете на BaCO_3			
			в карбоксиле		в метиле	
			α , импульсы мин. ⁻¹ .мг	в % к α_1	α , импульсы мин. ⁻¹ .мг	в % к α_2
Исходная АЦ	—	CH_3COOAg , полученная при омыле- нии АЦ	1780 (α_1)	100	660 (α_2)	100
П р о д у к т ы о к и с- л е н и я:						
Уксусная кислота	15—25	CH_3COOAg	1780	100	660	100
Муравьиная кислота	0,1—0,3	BaCO_3	7,5	0,6	10	1,5
Формальдегид	0,05—0,1	Димедонат	10,7	7,4	0	—
CO_2	2—3	BaCO_3	133	1,1	10	1,5
CO	0,1—0,15	BaCO_3	20	0,42	7	1,1

Синтез ацетилцеллюзы (триацетата), меченой (C^{14}) в метильной группе. Синтез осуществляли, исходя из $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{COOH}$, в условиях, аналогичных приведенным для получения триацетата с C^{14} в карбоксиле. Содержание ацетильных групп 62,21%; фтор не был обнаружен.

Таблица 2

**Радиоактивность продуктов окисления ацетилцеллюзы (АЦ), меченой (C^{14})
в пирановом кольце**
(Температура 180°)

Радиоактивные продукты	Количество на 1 г АЦ, мг	Измеряемое производное	Удельная активность исходной АЦ (α_1) и продуктов ее окисления (α) в пересчете на BaCO_3			
			после 19 час. окисления		после 49 час.* окисления *	
			α , импульсы мин. ⁻¹ .мг	в % к α_1	α , импульсы мин. ⁻¹ .мг	в % к α_1
Пленка из АЦ	—	АЦ	2480 (α_1)	100	—	—
П р о д у к т ы о к и- л е н и я						
Уксусная кислота	5—15	$\text{CH}_3\text{COO Ag}$	4,55	0,1	7,6	0,3
Муравьиная кислота	0,2—0,5	BaCO_3	Нет	—	290	11,6
Формальдегид	0,01—0,04	Димедонат	388	15,6	126	5
CO_2	1—3	BaCO_3	580	23,3	500	20,1
CO	0,05—0,1	BaCO_3	730	29,4	620	24,9

* Исключая полученные за 19 час.

Синтез ацетилцеллюзы (триацетата), меченой (C^{14}) в первом углеродном атоме пиранового кольца целлюзы. Целлюзозу (1- C^{14}) синтезировали посредством *Acetobacter xylinum* из глюкозы (1- C^{14}) в условиях, описанных ранее [7]. Ацетилирование проводили уксусным ангидридом в смеси с уксусной кислотой и серной кислотой в качестве катализатора [7]. Содержание ацетильных групп 62,0%.

Окисление ацетилцеллюлозы. Окисление проводили в сосуде с пористым дном, через которое снизу подавали сухой очищенный кислород со скоростью 3 л/час. Летучие продукты окисления конденсировали в ловушках при -77° ; двуокись углерода связывали раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, окись углерода окисляли гипокалием до CO_2 , которую также улавливали $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Анализ радиоактивных продуктов окисления. Приготовление препаратов из осадков BaCO_3 и подсчет их активностей осуществляли методом, аналогичным описанному [10]. Жидкие продукты, конденсировавшиеся в ловушках, растворяли в воде и нейтрализовали 0,1 н. NaOH (по фенолфталеину). Из отитрованного раствора в токе азота отгоняли альдегиды и связывали их насыщенным раствором димедона. При подсчете активностей полученных димедоновых производных была использована способность димедона формальдегида растворяться в щелочи [11]. Производное димедона на стеклянном фильтре (№ 4) сушили при 70° и определяли его удельную активность. Затем осадок на фильтре обрабатывали горячим 1 н. раствором NaOH ; при этом осадок или переходил в раствор, или оставался на фильтре, что можно было заметить по весу фильтра или по его активности.

Раствор натриевых солей кислот, после отгонки альдегидов, подсекляли 0,1 н. H_2SO_4 и летучие кислоты отгоняли, причем раствор серной кислоты подавали небольшими порциями с тем, чтобы обеспечить фракционную отгонку, позволяющую грубо разделить уксусную и муравьиную кислоты. Фракцию, обогащенную муравьиной кислотой, нейтрализовали 0,1 н. NaOH , воду отгоняли, а соль окисляли уксусной кислотой, нейтрализовали [12] до CO_2 . Фракцию, содержащую в основном уксусную кислоту, нейтрализовали свежеприготовленным углекислым серебром и удельную активность полученного уксуснокислого серебра определяли обычным способом.

Выводы

При окислении радиоактивной ацетилцеллюлозы показано, что CO и CO_2 , а также формальдегид и муравьиная кислота образуются в основном из пиранового кольца, а не из ацетильных групп макромолекулы эфира.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступило в редакцию
2 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Кинофотопром-ст., № 9, 36, 1940.
2. E. F. Evans, L. F. McVigle, Industr. and Engng. Chem., 41, 1260, 1949.
3. А. А. Фрейман и др., Ж. прикл. химии, 24, 490, 1951; 24, 754, 1951; 25, 626, 1952.
4. О. П. Козьмина, В. И. Курляндина, Е. Н. Матвеева, Докл. АН СССР, 114, 789, 1957.
5. М. П. Козлов, О. П. Козьмина, С. Н. Данилов, Доклад на X конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, Тезисы, Изд. АН СССР, Л., 1963.
6. О. П. Козьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
7. О. П. Козьмина, В. И. Курляндина, С. Ждан-Пушкина, В. А. Молотков, Высокомолек. соед., 5, 482, 1963.
8. E. J. Bougje, M. Stacey, I. C. Tatlow, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 1949, 2976.
9. R. U. Lemieux, C. B. Purves, Can. J. Res., 25, 485, 1947.
10. О. П. Козьмина, В. И. Курляндина, А. Ф. Луковников, В. А. Молотков, А. К. Хрипунов, Высокомолек. соед., 4, 546, 1962.
11. С. Енгелман, S. R. Lerner, I. L. Chaikoff, W. G. Dauber, Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., 1949, 364.
12. Herman D. Weine, P. B. Jacobs, Industr. und Engng. Chem., Anal. Ed., 8, 44, 1936.

MECHANISM OF CELLULOSE ESTER OXIDATION BY OXYGEN. XIX. OXIDATION OF CELLULOSE ACETATE LABELED WITH RADIOACTIVE CARBON IN THE ACETYL GROUPS AND PYRAN RING

O. P. Kozmina, A. K. Khripunov, V. I. Kurlyankina
Summary

Radioactive cellulose acetate with the label (C^{14}) in three different positions of the elementary polymer unit, namely in the carboxyl and methyl of the acetyl groups and in the pyran ring (IC^{14}) has been synthesized. It has been shown that on oxidation by oxygen (180° , 80 hrs.) formaldehyde, formic acid, CO and CO_2 are formed mainly from the pyran ring, and acetic acid and partially CO_2 from the acetyl groups.