

УДК 661.728+678.01:54

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

II. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ
КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Н. С. Маят, И. И. Николаева, О. П. Голова

Окислению целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде было посвящено достаточно большое число исследований. Подавляющее большинство работ, проведенных в этой области, относится к окислению целлюлозы кислородом воздуха в присутствии концентрированных щелочей [1—9]. На основании этих работ исследователями предлагаются самые различные, часто даже противоречивые схемы окисления и деполимеризации целлюлозы.

Отсутствие достоверных знаний по этому вопросу объясняется тем, что до сих пор не получено почти никаких экспериментальных данных, на основании которых можно было бы создавать более или менее однозначное представление о механизме окислительного распада целлюлозы под действием молекулярного кислорода в щелочной среде.

Такие данные были получены для полисахаридов, окисленных гипохлоритом натрия [10], перекисью водорода [2], молекулярным кислородом в медноаммиачном растворе [11] и др. окислителями, путем изучения строения продуктов распада (исключая продукты вторичных превращений).

Поэтому изучение строения продуктов распада было положено нами в основу исследования механизма распада целлюлозы под действием молекулярного кислорода в щелочной среде.

Ранее [12] нами уже исследовались растворимые продукты распада гидратцеллюлозы, окисленной в щелочной среде. Было показано, что основными продуктами распада являются полимерные продукты распада — олигосахариды и кислоты, но идентификация этих продуктов еще не давала никакого представления о механизме окисления и деполимеризации целлюлозы в щелочной среде.

Правда, гликоловая и диоксимасляная кислоты были найдены О'Мира и Ричардсом [13] в продуктах взаимодействия диальдегидцеллюлозы со щелочью, на основании чего можно было бы предполагать, что и при воздействии на целлюлозу кислорода воздуха возникают диальдегидные структурные единицы, которые распадаются в щелочной среде с образованием гликоловой и диоксимасляной кислот. Однако эти же кислоты (наряду с сахариновыми кислотами) образуются и при воздействии на целлюлозу горячих разбавленных растворов щелочей в отсутствие кислорода воздуха в результате деструкции с «восстанавливающим концом» [14]. Следовательно, идентификация этих кислот в растворимых продуктах окислительного распада целлюлозы еще не подтверждала образования диальде-

гидных структурных единиц и не давала никаких определенных представлений о механизме реакции окисления целлюлозы. Поэтому мы обратились к изучению строения высокомолекулярных продуктов окисления, содержащих окисленные функциональные группы.

В качестве основных методов исследования были выбраны гидролиз и идентификация продуктов гидролиза при помощи хроматографии на бумаге.

Так как гидратцеллюлоза, окисленная в указанных ранее условиях, содержала незначительное количество измененных функциональных групп (всего $\sim 0,1\%$), то количество кислот, образующихся при гидролизе, могло оказаться недостаточным для их идентификации. Поэтому для исследования были взяты карбонилсодержащие олигосахариды, образующиеся наряду с нейтральными олигосахаридами при окислении гидратцеллюлозы.

Гидролиз олигосахаридов был проведен двумя способами: на холода сверхконцентрированной соляной и 72%-ной серной кислотами (с последующим разбавлением до 5%-ной и нагреванием). Гидролизаты экстрагировали эфиром для отделения кислых продуктов гидролиза от избытка глюкозы. Полученные таким образом отдельные фракции гидролизата, названные условно «эфирной» и «водной» фракциями, хроматографировали в двух смесях растворителей: а) бутанол — уксусная кислота — вода ($4:1:1$) и б) этилацетат — уксусная кислота — муравьиная кислота — вода ($18:3:1:4$).

Таблица 1

R_f пятен продуктов гидролиза олигосахаридов 42%-ной соляной кислотой, глюкозы и кислот: эритроновой, глюкуроновой и глиоксиловой
(Проявлено смесью бутанол — уксусная кислота — вода)

Хроматографи-руемое вещество	R_f пятен снизу вверх			
	I	II	III	IV
Водная фракция	0,046	0,171	0,240	0,395
Эфирная фракция	0,045	0,170	0,237	0,348
Глюкоза		0,173		
Эритроновая кислота	0,226			
Глиоксиловая кислота	0,680			
Глюкуроновая кислота	0,118			

Таблица 2

R_f пятен продуктов гидролиза олигосахаридов 72%-ной серной кислотой глюкозы и кислот: эритроновой, глюкуроновой, глюконовой, глиоксиловой
(Проявлено смесью бутанол — уксусной кислоты — вода и этилацетат — уксусной кислоты — муравьиная кислота — вода)

Хроматографи-руемое вещество	Проявляющая смесь растворителей	
	бутанол — уксусная кислота — вода	этилацетат — уксусная кислота — муравьиная кислота — вода
Водная фракция	0,174	0,412
Эфирная фракция	0,181 0,226	0,104 0,222
Глюкоза	0,179	0,406
Эритроновая кислота	0,232	0,239
Глюкуроновая кислота	0,099	0,092
Глюконовая кислота	0,127	0,431
Глиоксиловая кислота	0,678	0,020

В табл. 1 и 2 приведены значения R_f пятен обоих гидролизатов наряду с R_f пятен глюкозы и кислот, предполагаемых в гидролизате на основании литературных данных об окислительном распаде целлюлозы в щелочной среде [3, 10, 11, 15, 16].

Из табл. 1 видно, что как водная, так и эфирная фракции солянокислого гидролизата содержат четыре компонента, два из которых идентифицируются, как глюкоза ($R_f = 0,173$) и эритроновая кислота ($R_f = 0,226$), а два неизвестны и являются, по-видимому, продуктами превращения глюкозы или эритроновой кислоты в условиях гидролиза соляной кислотой; потому что в сернокислотном гидролизате они отсутствуют. Эфирная фракция сернокислотного гидролизата, как видно из табл. 2 и рис. 1 и 2, содержит только два компонента, которые в обеих упомянутых системах растворителей идентифицируются, как глюкоза и эритроновая кислота. Водная же фракция содержит только глюкозу со следами эритроновой кислоты.

Для «отметки» соответствующих пятен на хроматограммах гидролизата в сернокислотный гидролизат были введены эритроновая кислота и глюкоза. В этом случае хроматограммы, полученные при проявлении в обеих системах растворителей, показывают, что «метки» действительно ложатся

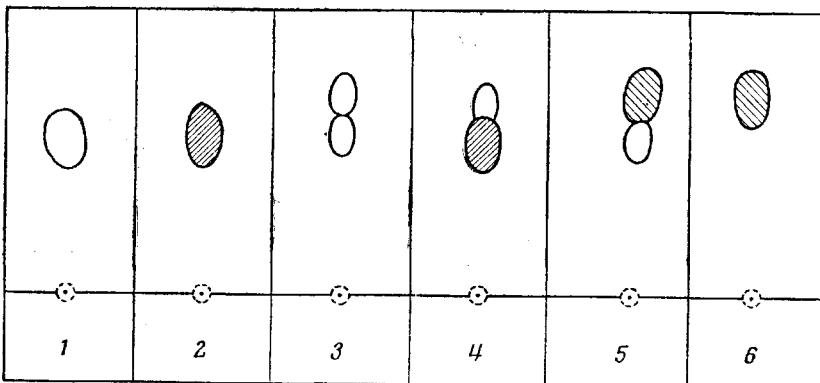


Рис. 1. Хроматограммы эфирной и водной фракций гидролизата с метками глюкозы и эритроновой кислоты.

Проявлено смесью бутанол — уксусная кислота — вода: 4 : 1 : 1. 1 — водная фракция; 2 — глюкоза; 3 — эфирная фракция; 4 — то же, с меткой глюкозы; 5 — то же с меткой эритроновой кислоты; 6 — эритроновая кислота

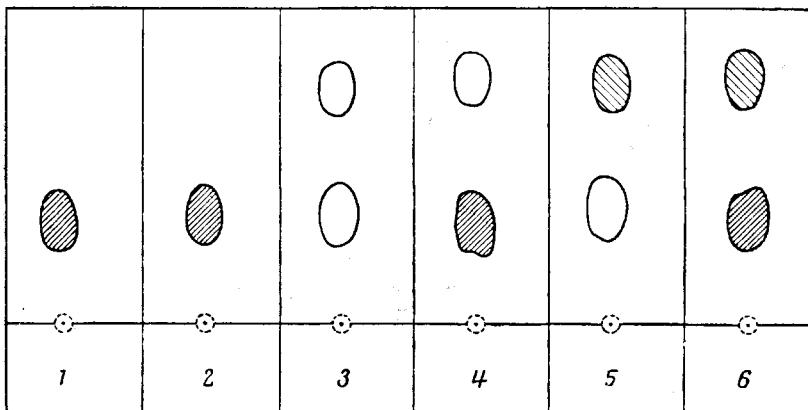


Рис. 2. Хроматограммы эфирной и водной фракций сернокислого гидролизата с метками глюкозы и эритроновой кислоты.

Проявлено смесью этилацетат — уксусная кислота — муравьиная кислота — вода (18 : 3 : 1 : 4).

1 — водная фракция; 2 — глюкоза; 3 — эфирная фракция; 4 — то же, с меткой глюкозы; 5 — то же, с меткой эритроновой кислоты; 6 — глюкоза и эритроновая кислота

на пятна соответствующих им веществ, увеличивая их размер и интенсивность (рис. 1 и 2).

Таким образом, нахождение эритроновой кислоты в гидролизате продуктов окисления можно считать доказанным.

Обсуждение результатов

Эритроновая кислота была найдена Вистлером, Чангом и Ричардсом [15] в гидролизате полимерных продуктов, образующихся при взаимодействии диальдегидцеллюлозы низких степеней окисления со щелочью. В этом случае наряду с эритроновой кислотой в гидролизате также были обнаружены эритритол и глиоксиловая кислота, что давало возможность

судить о строении гидролизуемого соединения и о характере реакции, приводящей к его образованию.

Далее, эритроновая кислота наряду с глиоксиловой кислотой была также идентифицирована Вистлером и Швейгером [10] в гидролизате продуктов окисления крахмала гипохлоритом натрия. На основании этого авторами была построена схема основной реакции окисления, протекающей с образованием кетонных групп и дальнейшим окислением их в карбоксильные.

Наконец, эритроновая и глюконовая кислоты могут образоваться при кислотном гидролизе омыленной эфирной целлюлозы Штаудингера [16] (схемы 1 и 2).

Эти схемы окисления и деполимеризации целлюлозы в свое время не были экспериментально подтверждены Штаудингером, в течение долгого времени оставаясь умозрительными. Позднее [17] первая стадия окисления — образование дикетона (диенола) — была подтверждена для целлюлозы, окисленной молекулярным кислородом в медноаммиачном растворе метилированием диазометаном, так как после метилирования распад прекращается. В дальнейшем схема Штаудингера получила подтверждение в исследовании Вебера и Хуземан [3], а также Самуэльсона и Вениерблама [6] о зависимости между содержанием COOH-групп и коэффициентом полимеризации окисленной алкалицеллюлозы. Ими показано, что снижение коэффициента полимеризации прямо пропорционально увеличению количества COOH-групп, а это означает, что при расщеплении макромолекулы возникает новая COOH-группа на конце цепи. Такие результаты, по мнению Хуземан и Вебера, лучше всего согласуются со схемами Штаудингера и Зона, но, безусловно, они не могли сказать, какая же из этих схем справедлива.

При помощи аналитического метода Каверзнова Иванов и Салова показали присутствие группировок углекислых эфиров в оксицеллюлозах гипохлоритного окисления и разложение их под действием щелочи [18].

Полученные нами результаты — идентификация в гидролизате полимерных продуктов окисления гидратцеллюлозы эритроновой кислоты — подтверждает тот механизм окисления и деполимеризации целлюлозы в щелочной среде, который осуществляется по схеме 1 с образованием фрагментов, имеющих остаток эритроновой кислоты в качестве концевой структурной единицы.

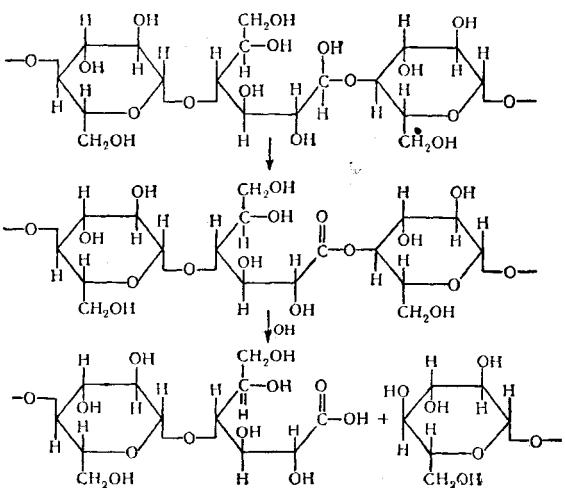
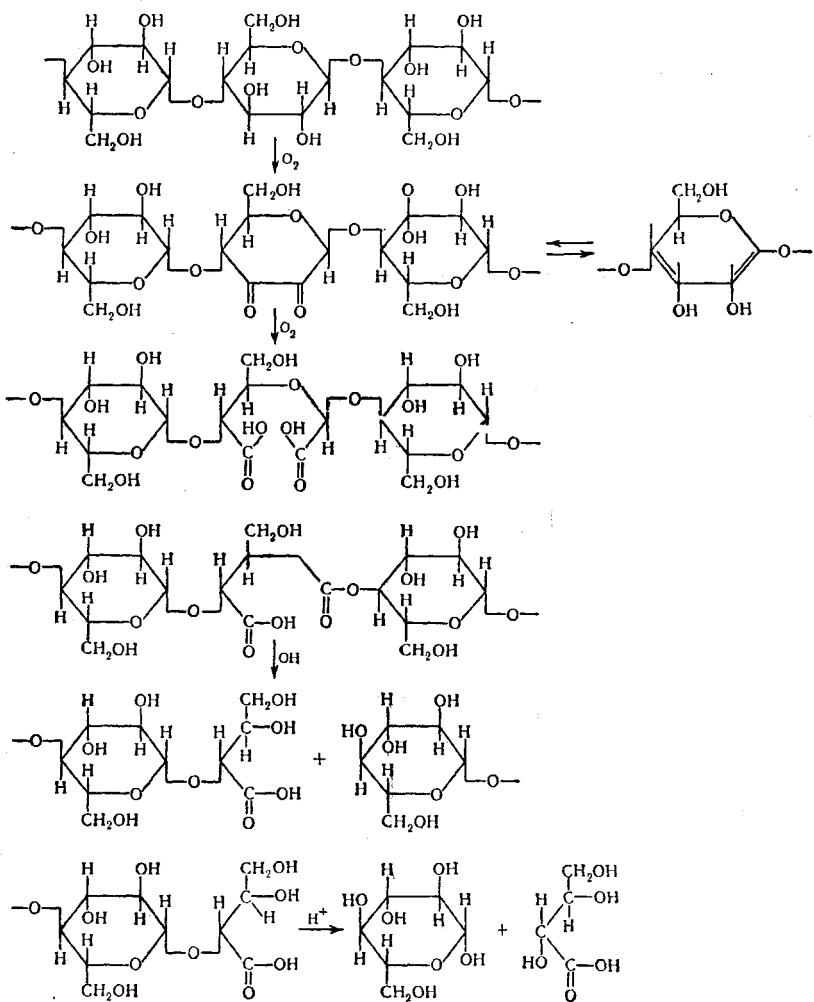
Другие механизмы окисления целлюлозы, протекающие с образованием карбоксильных групп [10, 15], не могут быть приняты как основные механизмы окисления потому, что в этом случае в гидролизате окисленного полисахарида наряду с эритроновой кислотой должны быть еще и другие продукты гидролиза [10, 11, 15, 16].

Возможно, что эти механизмы осуществляются в данных условиях со значительно меньшей скоростью, чем основной механизм, и потому не могут быть установлены в условиях нашего исследования *.

Экспериментальная часть

Выделение полимерных продуктов окисления (олигосахаридов). Мелко нарезанную гидратцеллюлозную пленку помешали в сосуд емкостью 0,5 л с ложным шаристым дном, заливали 250 мл кипящего раствора 1%-ного NaOH, ставили на кипящую водяную баню и пропускали очищенный от углекислоты воздух в течение 5 час. со скоростью 60 мл/мин. Раствор продуктов распада отделяли от гидратцеллюлозы фильтрованием и промыванием до отсутствия щелочной реакции на фенолфталеин, нейтрализовали серной кислотой и упаривали в вакууме до начала выпадения обильного студнеобразного осадка. Осадок отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром и высушивали над P₂O₅. Выход — 4% от

* Так же нельзя отрицать протекание и тех механизмов окисления и деполимеризации целлюлозы, которые осуществляются путем образования и распада оксицеллюлоз, содержащих альдегидные группы у C₂ и C₃ или у C₆, хотя их существование не получило еще непосредственного подтверждения.



исходной гидратцеллюлозы. Хроматографический анализ показал смесь кислых и нейтральных олигосахаридов с коэффициентом полимеризации 4—5.

Гидролиз высокомолекулярных продуктов окисления: а) сверхконцентрированной соляной кислотой. Навеску 1,65 г заливали 33 мл 41—42%-ной HCl, хорошо перемешивали и оставляли на ночь. Нерастворившуюся часть навески отфильтровывали, фильтрат освобождали от HCl эвакуированием в вакууме, а затем упариванием досуха в вакуум-экскаторе над KOH; б) 72%-ной серной кислотой. Навеску 1,53 г заливали 15 мл 72%-ной H₂SO₄, хорошо перемешивали и оставляли на 4 часа при комнатной температуре в экскаторе при частом перемешивании. Смесь разбавляли 480 мл воды и кипятили 5 час. с обратным холодильником. Гидролизат нейтрализовали гидроокисью бария, поддерживая кислотность HCl, чтобы воспрепятствовать осаждению бариевых солей органических кислот. Осадок BaSO₄ отфильтровывали и промывали пятикратно 50 мл кипящей воды, упаривали в вакууме примерно до 100 мл, фильтровали и переносили в мерную колбу на 100 мл; раствор имел pH 5.

Получение эфирной и водной фракций гидролизатов. Гидролизат (70 мл) экстрагировали эфиром в жидкостном экстракторе 40 час. Водную фракцию после экстракции отфильтровывали от выпавшего студенистого осадка (вес осадка составляет 10% от веса продуктов гидролиза). Эфирный экстракт высушивали над свежепрокаленным CaCl₂, упаривали досуха в вакууме и сушили в вакуум-экскаторе над P₂O₅. Вес остатка составляет 6,8% от веса продуктов гидролиза.

Хроматографирование эфирной и водной фракций, глюкозы и кислот: эритроновой, глюкуроновой, глиоксиловой и глюконовой. Приготавливали 1%-ные растворы водной и эфирной фракций гидролизатов, глюкозы и вышеуказанных кислот и наносили их на листы хроматографической бумаги в количестве 5, 10, 15 и 25 мк наряду с глюкозой (0,5 мк) и кислотами (1 мк). Листы скшивали в цилиндр и проявляли в цилиндрической камере указанными ранее смесями. После высушивания на воздухе листы разрезали на отдельные полосы, сушили в шкафу при 70—80° 15—20 мин., смачивали раствором AgNO₃ в ацетоне и после высушивания на воздухе опрыскивали 0,5 н. спиртовым NaOH.

ВЫВОДЫ

1. Установлено присутствие эритроновой кислоты в гидролизате продуктов окисления гидратцеллюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде.
2. Экспериментально подтвержден механизм реакции окислительного распада целлюлозы, протекающий с образованием и распадом эфирной целлюлозы.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Davidson, J. Text. Inst., 23, 95, 1932.
2. J. F. Haskins, M. J. Hogsett, J. Organ. Chem., 15, 1264, 1950.
3. O. H. Weber, E. Huseman, J. prakt. Chem., 161, 20, 1942.
4. J. P. Hollihan, Text. Res. J., 16, 487, 1946.
5. R. L. Mitchell, Industr. and Engng. Chem., 41, 2197, 1949.
6. O. Samuelson, A. Wennerblom, Svensk Pappertidn., 57, 827, 1954.
7. D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Text. Res. J., 19, 527, 609, 1949.
8. С. Н. Данилов, Тр. IV конф. по высокомолекулярным соединениям, 1948, 72.
9. G. V. Schulz, F. Mertes, Das Papier, 13, 469, 1959.
10. R. L. Whistler, R. Schweiger, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6460, 1957.
11. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Докл. АН СССР, 6, 430, 1945.
12. Н. С. Маят, О. П. Голова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., 5, 873, 1963.
13. D. O'Meara, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1958, 4504.
14. G. N. Richards, H. H. Sephton, J. Chem. Soc., 1957, 4492; G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1957, 4500.
15. R. L. Whistler, P. K. Chang, G. N. Richards, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3136, 1959.
16. H. Staudinger, J. prakt. Chem., 155, 177, 1940.
17. G. V. Schulz, Chem. Ber., 80, 335, 1947.
18. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 185.

MECHANISM OF THE OXIDATIVE DEGRADATION
OF CELLULOSE IN ALKALINE MEDIA.

III. MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE IN ALKALINE MEDIUM BY OXYGEN

N. S. Mayat, I. I. Nikolaeva, O. P. Golova

S u m m a r y

In order to shed light on the mechanism of oxidation of cellulose in alkaline medium by molecular oxygen the structure of the soluble high molecular products of the oxidative degradation of cellulose hydrate, oligosaccharides, formed by oxidation with atmospheric oxygen in 1% NaOH at 100° C for 5 hours has been investigated. By hydrolysis of the oligosaccharides and paper chromatography of the hydrolysis products it was shown that the high molecular oxidation products contain oligosaccharides with erythronic acid residues at the ends of the molecules. This serves as experimental confirmation of the oxidative degradation mechanism according to which the reaction occurs with formation and decomposition of ester cellulose.