

УДК 541(64+515):547.458

МЕХАНИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИСАХАРИДАХ

Абагян Г. В., Бутягин П. Ю.

Изучены свободнорадикальные стадии механической деструкции целлюлозы. На основании комплексных измерений спектров ЭПР, выходов и природы низкомолекулярных соединений, а также концентрации карбонильных групп, поглощающих в ИК-области спектра, выявлен цепной механизм деградации целлюлозы. Предложена возможная последовательность свободнорадикальных реакций в целлюлозе, инициированная механическими воздействиями.

Механическая деструкция полисахаридов относится к свободнорадикальным процессам. Известно [1, 2], что после механической обработки целлюлозы в вакууме при 80–100 К стабилизируются свободные радикалы, характеризующиеся многокомпонентными и плохо разрешенными спектрами ЭПР. Структура радикалов уверенно не расшифрована, но показано, что в присутствии кислорода они превращаются в перекисную форму



Эта реакция специфична для радикалов со свободной валентностью, локализованной на атомах углерода.

Радикалы, возникающие при 80–100 К в вакууме, термически устойчивы. После повышения температуры до 230–270 К наблюдаются изменения формы спектра ЭПР, отражающие перестройку радикалов или межмолекулярные реакции, не сопровождающиеся существенным изменением их концентрации. В области 300–370 К и выше концентрация радикалов уменьшается во много раз. Таким образом, для перестройки радикалов характерен диапазон 200–270 К, а для гибели 300–370 К. В присутствии кислорода гибель ускоряется и заканчивается при 330 К. В общих чертах сходные этапы развития свободнорадикальных реакций обнаружены и в крахмале после его механической обработки или γ -облучения при низкой температуре [3].

Сведения о направлении реакций перестройки и гибели свободных радикалов в моно-, ди- и полисахаридах существенно расширились только в последние годы [4–9]. Оказалось, что реакции дегидратации, гидролиза, распада, межмолекулярной передачи свободной валентности и гибели радикалов определяют природу и выход продуктов деструкции при различных поражениях углеводов (γ - и УФ-облучение и др.).

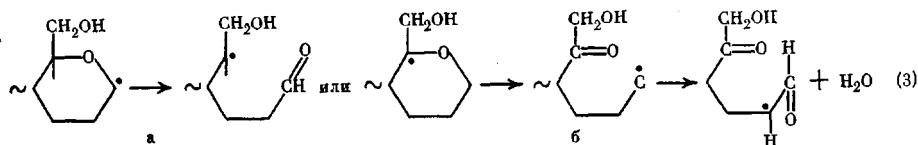
Дегидратация характерна для фрагмента молекулы с OH-группами в α - и β -положениях



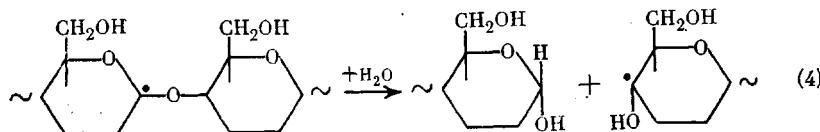
Дегидратация нескольких соседних фрагментов приводит к появлению системы сопряженных связей. В замороженных кислых растворах превращение завершается при 140 К, в нейтральных — при 200 К, а в твердых углеводах — при более высокой температуре, определяемой жесткостью кристаллов [8].

Разрыв глюкозидной связи легко происходит в радикалах со свободной валентностью, локализованной на одном из соседних с кислородом колец

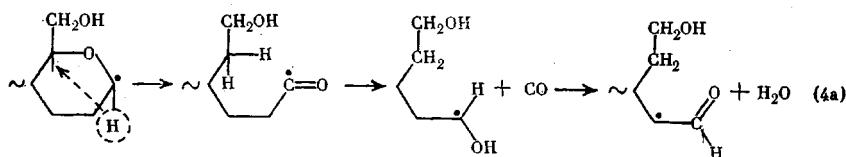
атомов углерода



Затрата энергии на разрыв β -связи компенсируется выигрышем ее при образовании карбонильной группы. В присутствии воды наблюдается гидролитический распад радикалов этого типа



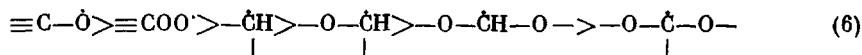
Распад с отщеплением CO или CO₂ характерен для радикалов типа $-\dot{\text{C}}=\text{O}$, $-\dot{\text{O}}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ и др., которые возникают на глубоких стадиях деструкции, когда в углеводах накапливается много продуктов свободнорадикальных превращений (например, альдегидных групп по реакции (2) или (36)). CO может выделяться и при распаде глюкозидной связи по схеме



Реакции межмолекулярной передачи свободной валентности наиболее ярко проявляются в твердых сахараах. Ряд активности радикалов R₁[·] в реакции



имеет вид



Наиболее реакционноспособны оксирадикалы, для которых прочность образующейся связи R₁—H достигает 350–400 кДж/моль, наименее активны радикалы с двумя атомами кислорода в β -положении, для которых прочность связи R₁—H на 100–150 кДж/моль ниже. Константа скорости реакции (5) в жидкой фазе при комнатной температуре для радикалов $\dot{\text{C}}\text{O}$ при взаимодействии с H—R₂ достигает 10^3 л/моль·с, для перекисных радикалов она на три порядка меньше.

Твердофазные реакции межмолекулярной передачи свободной валентности в кристаллах с прочной сеткой водородных связей из-за ограниченной подвижности реагирующих частиц и трудностей реализации оптимальной конфигурации активированного комплекса развиваются существенно медленнее. Только в условиях механической обработки материала, когда деформации нарушают систему водородных связей и резко увеличивают подвижность, это ограничение полностью или частично снимается [10]. Во время измельчения межмолекулярную передачу свободной валентности наблюдали при низкой температуре с эффективными константами скорости, по порядку величины близкими к значениям, характерным для жидкой фазы [11].

В реакции межмолекулярной передачи свободной валентности прежде всего поражаются самые слабые связи H—R₂ и реакционноспособные ра-

дикалы $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{OO}$, $-\text{CH}_2-$ превращаются в малоактивные радикалы типа $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ или $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (ряд (6)). Особенность химии свобод-

ных радикалов в твердых углеводах состоит в том, что именно для этих малоактивных радикалов с неспаренным электроном в β -положении к атому кислорода характерны реакции распада и дегидратации, в которых вновь возникают реакционноспособные радикалы типа $-\text{CH}_2-$ (реакции (2) — (4)). Тем самым межмолекулярная реакция инициирует внутримолекулярную перестройку с восстановлением радикала исходного строения. В жидкой фазе (прежде всего в растворах) с межмолекулярной передачей успешно конкурирует рекомбинация радикалов.

Таким образом, химическая структура моно-, ди- и полисахаридов чрезвычайно благоприятна для развития цепных свободнорадикальных реакций. Развитие каждого звена цепи сопровождается образованием групп $-\text{CH}_2-$, $=\text{CO}$, $-\text{O}-\text{CO}-$ и выделением низкомолекулярных соединений. Для того чтобы получить представление о конкретных путях развития свободнорадикальных превращений, необходимы комплексные измерения спектров ЭПР, выходов и природы низкомолекулярных соединений, а также концентрации карбонильных групп, хорошо поглощающих в инфракрасной области спектра.

В настоящей работе изучены свободнорадикальные стадии механической деструкции целлюлозы.

Исследованы образцы микрокристаллической целлюлозы производства СНЕМАПОЛ (ЧССР). 0,5–1 г целлюлозы загружали в рабочий сосуд стеклянной вибрационной микромельницы и при постепенном повышении температуры до 400 К в течение десятков часов в вакууме до 10^{-2} Па удаляли воду и другие летучие вещества; эту операцию повторяли после 10-минутного измельчения порошка. Измельчение проводили в атмосфере гелия и в вакууме; при измельчении рабочий сосуд всегда охлаждали жидким азотом (80–100 К). Описание микромельницы приведено в работе [11], интенсивность подвода механической энергии 0,5–1 Дж/г·с. После механической обработки ступенчато повышали температуру и регистрировали спектры ЭПР, выход низкомолекулярных соединений, а в конце опыта ИК-спектры.

Спектры ЭПР регистрировали при 80 К спектрометром ЭПР-20 ИХФ трехсанитметрового диапазона.

Низкомолекулярные соединения собирали в вакуумной установке, аналогичной [12]. Количество газообразных веществ, образовавшихся во время измельчения, определяли по приросту давления в системе после размораживания порошка от 80 до 195 К (при 80 К CO и другие газы хорошо адсорбируются на поверхности целлюлозы). Пары воды и других летучих веществ вымораживали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом в течение нескольких часов, а затем регистрировали рост давления при размораживании пробы в известном объеме. При объеме измерительной системы $\sim 100 \text{ см}^3$ и точности измерения давления мембранным манометром 0,5 Па уверенно регистрировалось $\sim 10^{16}$ молекул/образец. Состав газов и паров контролировали монополярным анализатором парциальных давлений АПДМ-1. После завершения сбора легких продуктов при 195 К повышали температуру до 300, а затем до 370 и 400 К, каждый раз определяли выход и состав низкомолекулярной фракции. Согласно работам [1, 8], до 300 К завершается перестройка радикалов, а до 370 К их гибель, и можно ожидать, что в интервалах 195–300 и 300–400 К будут выделяться летучие продукты соответствующих превращений. Весь опыт от начала и до конца, включая повторное измельчение и сбор летучих продуктов, проводили без контакта образца с атмосферой. В одном из опытов специально для перевода радикалов в перекисную форму порошок обрабатывали осущенным кислородом при давлении 0,1 Па.

ИК-спектры измеряли в вакуумной камере (UR-10, ГДР) с окнами из КВг. Таблетку целлюлозы толщиной до 80 мкм перед измерениями прогревали в вакууме для удаления воды, ответственной за полосу поглощения при 1640 см^{-1} , расположенную на границе с областью поглощения CO-групп. ИК-измерения проводили после завершения гибели радикалов. Результаты измерений представлены на рисунках и в таблице.

Летучие продукты собирали в четыре этапа: 1) измельчение 1 ч в атмосфере сухого гелия, затем сбор летучих продуктов при 195, 300, 370 и 400 К (опыт 1); 2) повторное измельчение этого же образца 1,5 ч в сухом гелии и последующий сбор продуктов при соответствующих температурах; 3) с этим же образцом опыт был повторен еще раз; результаты его совпали с предыдущим (таблица, опыт 2); 4) опыт с новым образцом: измельчение 1 ч в атмосфере сухого гелия с последующим сбором продуктов при прогревании образца до 400 К; повторное измельчение того же образца, но уже в вакууме с последующим заполнением рабочего сосуда

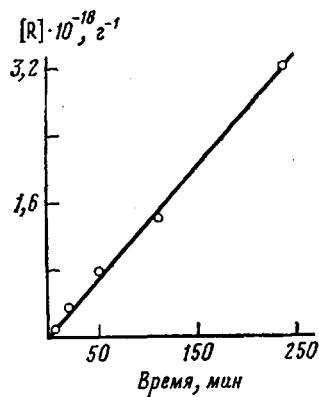


Рис. 1. Накопление свободных радикалов в целлюлозе при механическом измельчении ее в вакууме при 80 К

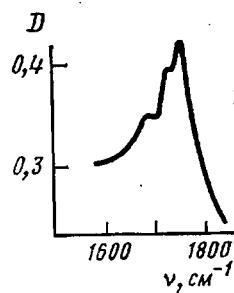


Рис. 2. ИК-спектр целлюлозы после механического измельчения при 80 К (4 ч) и прогревания до 400 К

сухим кислородом (опыт 3). В таблице указан выход низкомолекулярных соединений, выделяющихся на разных стадиях. Выход свободных радикалов в каждом отдельном опыте составлял $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ (рис. 1).

В летучих продуктах масс-спектрометрическим методом обнаружены CO , CO_2 , H_2O . Если из целлюлозы выделяются другие соединения, то в количестве, меньшем $1 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$. Водород в продуктах механической деструкции не обнаружен. Не исключено, что в опыте 1 после механического разупорядочения целлюлозы выделилась сохранившаяся в образце структурно-связанная вода, и поэтому суммарный выход H_2O в этом опыте завышен. Следует отметить, что так как на отдельных стадиях летучих выделяется мало, то и точность определения их выхода невелика. Выход летучих соединений на первой стадии наиболее показательного второго опыта не превышает нескольких процентов от выхода радикалов. Следовательно, доля радикалов, для которых характерна перегруппировка с выбросом легких молекул, пренебрежимо мала. Такие молекулы могли бы возникать при более глубоком разложении целлюлозы, т. е. распада ее по связям $\text{C}-\text{C}$.

Таким образом, факт ничтожного выхода летучих продуктов дает возможность отдать предпочтение гипотезе о первичном разрыве $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$ глюкозидных связей на ранней стадии механической деструкции целлюлозы.

ИК-спектр целлюлозы после измельчения при 80 К в атмосфере гелия и последующего прогревания образца до 300 К в области $1500-1900 \text{ см}^{-1}$ показан на рис. 2. Полоса поглощения при 1735 см^{-1} , которая отсутствует

Низкомолекулярные продукты, выделяющиеся при механической деструкции целлюлозы, перестройке и гибели свободных радикалов

Опыт, №	Длительность, ч (атмосфера)	Продукты	Количество продукта, $\text{c} \cdot 10^{-17}$, молекул/г			
			деструкция при 195 К	перестройка при 300 К	гибель при 370 К	прогревание при 400 К
1	1 (вакуум)	CO CO_2 H_2O	<0,2 Нет <1	Нет 3 3	0,2 <0,8 6	Не прогревали 2 <0,5
2	1,5 (He)	CO CO_2 H_2O	Не измеряли 0,2 0,2	1 0,4 0,1	0,5 2 0,5	1 10 1
3	2 (He)	CO CO_2 H_2O	Не измеряли Нет 5	1 * 1 *	6 * 10 *	—

* Порошок обрабатывали осущенным кислородом при давлении 0,1 Па.

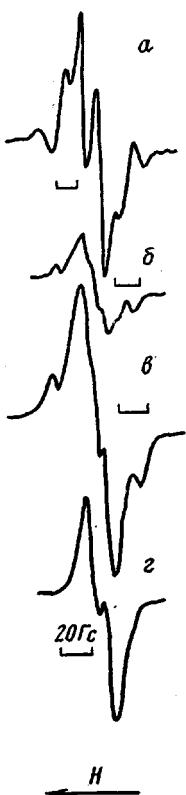


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР продуктов механической деструкции целлюлозы при 80 К в вакууме: *a* – измельчение замороженного раствора в 50%-ной H_2SO_4 ; *b*, *c* – измельчение сухой целлюлозы в течение 3 мин (*b*) и 4 ч (*c*); *d* – термоотжиг образца до 300 К

Рис. 4. Изменения относительной интенсивности линий (1 и 2) в спектре ЭПР механически измельченной при 80 К целлюлозы при нагревании в вакууме (*a*) и спектр ЭПР (*b*)

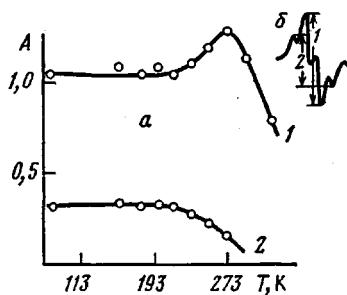


Рис. 4

в исходном образце, соответствует колебаниям сложноэфирных групп, в частности валентным колебаниям групп $C=O$ в шестичленных γ -лактонах [13]. Концентрация групп $-O-C=O$ по ориентировочной оценке пре-

вышает $1 \cdot 10^{19}$ г $^{-1}$, т. е. существенно больше выходов низкомолекулярных соединений и радикалов. Можно полагать поэтому, что сложноэфирные группы, вероятнее всего лактоны, являются продуктами цепных свободно-радикальных реакций. Помимо лактонов, в спектре проявляются и альдегидные группы, для которых характерно поглощение при 1725 см^{-1} .

Спектры ЭПР показаны на рис. 3. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) увеличивается во время измельчения по линейному закону (рис. 1) со скоростью 10^{18} ПМЦ/г·ч, что соответствует энергетическому выходу образования 10^{-2} радикалов на 100 эВ подведенной механической энергии.

Спектры *a* и *b* на рис. 3 характеризуют ранние стадии деструкции. Во время измельчения соотношение между интенсивностью отдельных линий спектра *b* изменяется. Относительная интенсивность крайних компонент, находящихся на расстоянии ~ 65 Гц уменьшается, доля двух центральных компонент в спектре растет (рис. 3, *c*). После повышения температуры до 273 К перестройка спектра, заключающаяся в увеличении вклада сигнала из двух компонент сверхтонкой структуры, заканчивается (рис. 4). Можно предположить, что спектру *c* соответствуют вторичные радикалы со свободной валентностью, локализованной у атома углерода C_1 . Связь C_1-H самая слабая в мономерном звене, и ее разрыв в реакциях межмолекулярной передачи атома водорода наиболее вероятен.

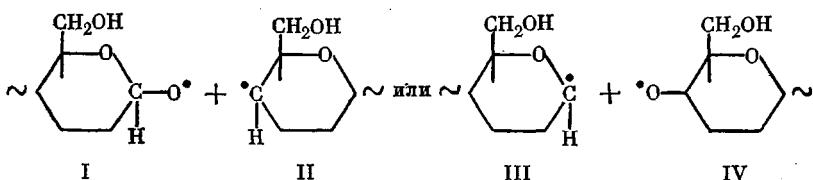
Проблема расшифровки структуры первичных радикалов существенно сложнее, так как средней части спектров *a* и *b* на рис. 3 соответствует сумма нескольких индивидуальных сигналов. В радикале, которому принадлежит сигнал с расстоянием между крайними компонентами сверхтонкой структуры ~ 85 Гц (спектр *a*), неспаренный электрон взаимодействует не менее чем с тремя протонами. В целлюлозе при разрыве цепи между

звеньями возникают концевые радикалы типа $-\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{O}}-$, $-\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$
 $\text{CH}(\text{OH})-$, $-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-$, и можно предположить, что радикал, возникающий на ранней стадии деструкции, которому соответствует $\Delta H \approx 85$ Гс, имеет структуру $-\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-$. В замороженном рас-

творе, где заторможены реакции межмолекулярной передачи свободной валентности, его относительная концентрация больше (спектр *a*).

Концевой радикал со структурой $-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{C}_{(1)}\text{H}-$ занимает предпоследнее место в ряду активности (6), и при низкой температуре реакция межмолекулярной передачи свободной валентности для него не характерна. Поэтому можно полагать, что крайние компоненты ($\Delta H \sim 60$ Гс) в спектрах ЭПР измельченной сухой целлюлозы (рис. 3, *b*, *e*), устойчивые лишь до 273 К, соответствуют именно этому радикалу.

Общую картину развития свободнорадикальных реакций при механической деструкции целлюлозы можно представить следующим образом. Преимущественный механический разрыв макромолекулярных цепей происходит, по-видимому, по глюкозидным связям 1-4 с образованием первичных концевых радикалов

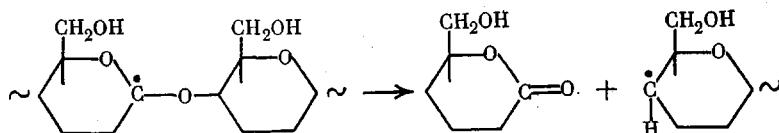


Зарегистрировать все радикалы методом ЭПР не удается из-за протекания реакций перестройки и межмолекулярной передачи свободной валентности во время измельчения целлюлозы при 80–100 К. Ускорение межмолекулярных радикальных реакций при низкотемпературной механической обработке полимеров и их твердых растворов подробно рассмотрено в работе [11]. В целлюлозе концевые радикалы типа $\text{C}\dot{\text{O}}$ отличаются высокой активностью в реакции передачи атома Н (ряд (6)) и поэтому не накапливаются в продуктах измельчения; после деструкции преимущественно сохраняются лишь радикалы со свободной валентностью на атомах углерода и реагирующие с кислородом по схеме (1). Концевые радикалы II и III менее активны, чем радикалы $\text{C}\dot{\text{O}}$ в реакции (5) (ряд (6)), и их время жизни и соответственно концентрации в продуктах измельчения больше, что позволяет наблюдать их методом ЭПР (рис. 3, спектры *a*, *b*, *e*).

Превращения первичных концевых радикалов завершаются при повышении температуры до 273 К образованием вторичного радикала со свободной валентностью в середине цепи у атома углерода $\text{C}_{(1)}$ (рис. 4). Более вероятно, что для радикала III передача свободной валентности предшествует распад по схеме (3а) с возникновением промежуточного, активного в реакции (5) радикала $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$.

Вторичный радикал $-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{C}_{(1)}-\overset{\cdot}{\text{O}}-$ устойчив в вакууме при температуре ниже комнатной. При нагревании его гибель завершается при 370 К (выше этой температуры в спектре ЭПР сохраняется слабая одиночная линия). Встречи макрорадикалов в целлюлозе не могут быть следствием диффузии макромолекул. Факт гибели их отражает существование химических механизмов межмолекулярной миграции свободной валентности. При превращениях и гибели вторичных радикалов вода практически не выделяется, а выход групп $-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{CO}$ примерно на порядок величины превышает концентрацию радикалов, следовательно, химическую миграцию естественно объяснить развитием цепного процесса с чередованием реак-

ций распада и межмолекулярной передачи свободной валентности. Лимитирующей стадией является распад радикала $\text{—O}\cdot\text{C}\text{—O}$ по схеме



с образованием лактона и активного в передаче свободной валентности радикала $\text{—CH}_2\cdot$. Более быстрая стадия — превращение радикала $\text{—CH}_2\cdot$ в $\text{—O}\cdot\text{C}\text{—O}\cdot$. В присутствии кислорода наименее активные в ряду (6) радикалы $\text{—O}\cdot\text{C}\text{—O}\cdot$ по реакции (1) превращаются в перекисные. При соединение O_2 эквивалентно скачку активности радикала в ряду (6), поэтому развитие цепи ускоряется. Кроме того, реакционноспособные перекисные радикалы могут отрывать атом Н не только по связи $\text{C}_{(1)}\text{—H}$, но и от других атомов С, и в результате реакции продолжения цепи становятся более разнообразны (передача свободной валентности в положения $\text{C}_{(2)}$ или $\text{C}_{(3)}$ будет сопровождаться дегидратацией радикалов и увеличением выхода воды).

Представленная выше общая схема развития свободнорадикальных реакций удовлетворительно согласуется с результатами измерений и представлениями химии свободных радикалов в твердых углеводах, однако ее нельзя рассматривать как окончательно установленную во всех деталях. Необходимо доказать строение первичных радикалов, уточнить длину цепи и пути образования всех конечных продуктов, прежде всего при деструкции в присутствии кислорода и др. Факт цепного развития процесса не вызывает сомнений, а при цепном механизме основной вклад в образование продуктов деструкции вносят реакции роста цепи, а не инициирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абагян Г. В., Бутягин П. Ю. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1410.
2. Абагян Г. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН ССР, 1965.
3. Абагян Г. В., Круглова Ю. Н., Путилова И. Н., Бутягин П. Ю. Биофизика, 1967, т. 12, № 5, с. 820.
4. Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Членов М. А. Радиационная химия углеводов. М.: Наука, 1978.
5. Шарпайт В. А. Радиационная химия биополимеров. М.: Энергоиздат, 1981.
6. Dizdaroglu M., Henneberg D., Schomburg G., von Sonntag C. Z. Naturforsch., 1975, B. 30, № 5–6, S. 416.
7. Dizdaroglu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag C. Z. Naturforsch., 1977, B. 32, № 2, S. 213.
8. Абагян Г. В. Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 809.
9. Абагян Г. В. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 491.
10. Абагян Г. В. Докл. АН АрмССР, 1982, т. 74, № 4, с. 188.
11. Дубинская А. М., Бутягин П. Ю. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 10, с. 1017.
12. Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпникова В. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 113.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 55.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Институт химической физики
АН ССР

Поступила в редакцию
15.XII.1983

MECHANICALLY INITIATED FREE-RADICAL REACTIONS IN POLYSACCHARIDES

Abagyan G. V., Butyagin P. Yu.

Summary

Free-radical stages of mechanical degradation of cellulose have been studied. From ESR spectra and measurements of yields and nature of low-molecular compounds and concentration of carbonyl groups absorbing in IR-region the chain mechanism of degradation of cellulose was determined. The possible sequence of free-radical reactions in cellulose initiated by mechanical action was proposed.