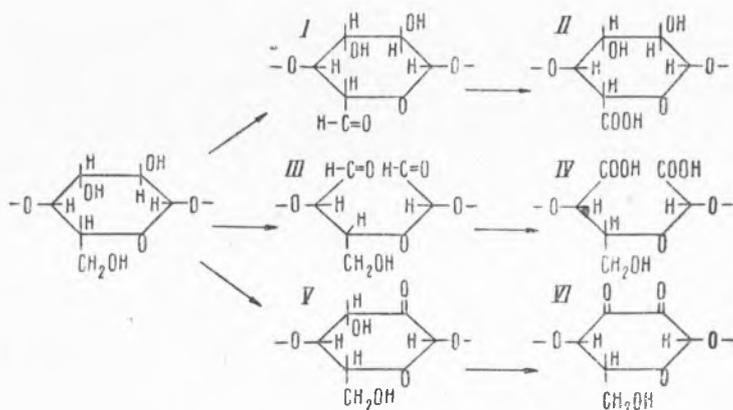


Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

КЕТОННЫЕ ГРУППЫ В ОКИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 VIII 1949)

Строение глюкозного остатка в цепи макромолекулы целлюлозы допускает одновременное течение ряда окислительных реакций с образованием альдегидных, кетонных и карбоксильных групп в молекуле.



Наличие альдегидных и карбоксильных групп в оксиглюкозах различного окисления в настоящее время твердо доказано. В качестве химически почти однородного представителя крайнего альдегидного типа окисления называют «диальдегид-целлюлозу», полученную действием иодной кислоты (III).

С другой стороны, считается, что окисление двуокисью азота (NO₂ + N₂O₄) приводит к образованию оксиглюкоз, приближающихся к строению полиангидро-глюкуроновых кислот (II).

Образованию кетонных групп при окислении целлюлозы до сих пор уделяется незаслуженно мало внимания. Между тем, эта реакция столь же вероятна, как и предыдущие, и должна приводить к моно- и дикето-производным типа V и VI.

За последние годы стали появляться статьи, в которых допускается образование кетогрупп при окислении целлюлозы (1). В качестве гипотетического промежуточного соединения кетопроизводные входят в недавно опубликованную схему окислительного распада Шульца (2). Некоторые косвенные доказательства в пользу наличия кетогрупп в оксиглюкозах получили Гейгер и Кюнцлер при помощи качественных реакций (3).

На вероятное присутствие кетогрупп в продуктах окисления целлюлозы указывает и резко положительная диазореакция, отмеченная нами

при исследовании окисления целлюлозы в медно-аммиачной и содово-щелочной средах (4). Однако непосредственных доказательств этого типа окислительных реакций на целлюлозе до сих пор нет, если не считать работы Мизук и Пэрвис (5), которые из данных анализа целлюлозы, окисленной хромовой кислотой, пришли к выводу о наличии в ней кетонных групп.

Между тем, современные методы химического исследования оксигеллюлоз настолько разработаны, что становится доступным дифференцированное определение в них альдегидных и кетонных групп.

Из разности общего содержания карбонильных групп, определенное по методу конденсации с гидросиламином, и содержания альдегидных групп, найденного иодометрическим или другим методом, можно установить содержание кетонных групп.

Точность определения карбонильных групп по изменению кислотности раствора после конденсации с гидрохлоридом гидросиламина была проверена авторами метода (6).

В наших опытах содержание карбонильных групп контролировалось по содержанию азота в образующихся при конденсации оксиамах.

Иодометрическое определение альдегидных групп, проводимое в строго определенных условиях pH и температуры, отличается большой точностью и специфичностью (7).

Таким образом, разность этих двух определений соответствует действительному содержанию кетонных групп в веществе.

При исследовании ряда окисленных разными окислителями целлюлоз нами было установлено, что все они, за исключением оксигеллюлозы, окисленной периодатом натрия, содержат кетонные группы в разных количествах.

В табл. 1 приведено содержание кетонных групп в оксигеллюлозах различного окисления. Одновременно, в качестве показателя глубины окисления, дано наличие карбоксильных групп.

Таблица 1
Содержание кетонных групп в оксигеллюлозах

Способ окисления	В % от навески		Число групп на 100 глюкозных остатков		CO/COOH
	COOH	CO	COOH	CO	
Очищенный хлопок, не окисл.	0,04	0,04	0,14	0,23	—
Хлопок, окисленный:					
НСlO, pH = 4,6	0,21	0,34	0,76	1,99	2,6
» pH = 6,8	0,21	0,22	0,76	1,27	1,7
» pH = 11	0,18	0,21	0,65	1,20	1,8
» pH = 9	0,34	0,40	1,22	2,31	1,9
» pH = 9, сильн. окисление	1,20	0,62	4,32	3,60	0,8
NO ₂ *	1,23	0,56	4,43	3,08	0,7
H ₂ O ₂ в щелоч. среде, 8% NaOH	0,22	0,14	0,79	0,81	0,98
То же, 2% NaOH	0,21	0,09	0,76	0,52	0,68
H ₂ O ₂ в нейтральн. среде, FeSO ₄	0,32	0,20	1,15	1,15	1,0
NaJO ₄ в нейтральн. среде	2,66	следы	16,66	следы	—
CrO ₃ в кисл. среде (b)	COH-гр. 1,12	~0,40	COH-гр. 4,03	~2,30	—

* Сульфитная целлюлоза.

Следовательно, образование кетонных групп наблюдается при действии на целлюлозу целого ряда окислителей. Конечно, интенсивность этой реакции будет различной для каждого реагента.

Следует отметить высокое содержание кетонных групп в оксицеллюлозе, окисленной NO_2 (в присутствии следов HNO_3 и воды), т. е. окислителя, который принято считать специфичным и производящим только окисление первичной гидроксильной группы у C_6 до карбоксильной. Возможно, что высокие медные числа для подобных оксицеллюлоз, установленные в работах Кэниона и сотр. ⁽⁸⁾, до известной степени вызваны наличием кетогрупп.

Таким образом, новым фактом, установленным в этой работе, является кетонный тип окисления, характеризующийся наличием значительного количества кетонных групп в оксицеллюлозах. Несомненно, что присутствие кетонных групп может иметь большое влияние на стабильность и химические свойства оксицеллюлоз. Этот факт должен быть учтен в схемах окислительной деполимеризации целлюлозы.

Лаборатория целлюлозы и лигнина
Института органической химии
Академии наук СССР

Поступило
30 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Staudinger u. A. W. Sohn, Journ. prakt. Chem., 155, 1 (1940); C. Upruh and W. Kenyon, Text. Res. Journ., 16, 1 (1946). ² G. Schulz, Ber., 80, 335 (1947). ³ E. Geiger, Helv. Chim. Acta, 28, 283 (1945). ⁴ В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН, 48, № 5 (1945). ⁵ В. Meesook and C. B. Purves, Paper Trans. Journ., 123, No. 18, 35 (1946). ⁶ E. Gladding and C. B. Purves, *ibid.*, 116, No. 14, 26 (1943). ⁷ A. R. Martin, L. Smith and M. Harris, Journ. Res. Natl. Bur. Stand., 27, 449 (1941). ⁸ C. Upruh and W. Kenyon, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 127 (1942).