

В. И. ИВАНОВ, Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и З. И. КУЗНЕЦОВА

**ПЕРВИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 VII 1952)

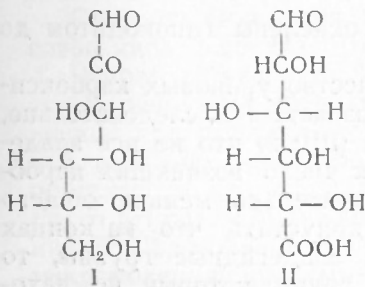
Перекись водорода относится к окислителям, получившим практическое применение для отбелики хлопчатобумажного волокна и целлюлозной массы. Однако окислительные превращения целлюлозы, которые ведут к снижению потенциальной прочности волокна (при такой обработке), не изучены. Поэтому представляет практический и научный интерес выяснить химические процессы, протекающие в этом случае и являющиеся причиной дальнейшего распада макромолекулы целлюлозы в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Из многочисленных экспериментальных работ по окислению органических соединений перекисью водорода можно сделать некоторые выводы.

В кислой среде в присутствии Fe^{2+} перекись водорода окисляет CH_2OH -группу в одноатомных спиртах до альдегидной и далее до карбоксильной (1). В многоатомных спиртах в первую очередь окисляется первичная спиртовая группа. Например, из глицерина образуется глицериновый альдегид (2). Но из трех разных функциональных групп глицеринового альдегида наименее устойчивой является вторичная спиртовая группа в α -положении к альдегидной, и следующей стадией окисления оказывается превращение глицеринового альдегида в окси-пировиноградный альдегид.

При окислении перекисью водорода α -дикетонов, α -кетоальдегидов и α -кетокрбонных кислот идет быстрый распад по C—C-связи (3). В случае α -гликолей, наряду с образованием дикетонов, идет и реакция с образованием двух альдегидов. Например, из 2,3-бутиленгликоля получается диацетил и уксусный альдегид (4).

Из приведенных примеров очевидно, что окисление многофункциональных систем типа углеводов и полиоксикислот представляет сложную систему параллельных реакций. Например, при окислении глюкозы возникает глюкозон (I), т. е. более лабильной оказывается вторичная спиртовая группа.



Повидимому, это не единственное направление реакции, так как при окислении перекисью водорода в слабо кислой среде без катализатора была получена глюкуроновая кислота (II), т. е. в присутствии альдегидной группы окислялась первичная спиртовая группа (5).

В элементарном звене целлюлозы содержатся первичные и вторичные спиртовые группы, конечные альдегидные группы

и глюкозидные (ацетальные) связи. Кроме того, в случае целлюлозы окисление протекает в гетерогенной среде. Общепринято считать, что перекись водорода действует на целлюлозу только в сильно щелочных средах (8% NaOH) (6). Были проведены определения карбонильных групп в окисленных целлюлозах (7), а также выделена из продуктов распада эритроновая кислота.

Нами изучались количественные изменения функциональных групп в хлопковой целлюлозе.

После окисления, обеззоливания 0,5% уксусной кислотой и высушивания при комнатной температуре в окисленных целлюлозах определялись следующие функциональные группы: 1) содержание общих карбоксильных групп по кальций-ацетатному методу (9); 2) содержание «уроновых» карбоксильных групп по микроварианту метода декарбоксилирования (10); 3) содержание альдегидных групп иодометрически (боратный буфер, pH 9,5) (11); 4) содержание общих карбонильных групп конденсацией с хлоргидратом гидроксилamina (12); 5) содержание азота после конденсации с гидроксилaminом и по Кьельдалю; 6) содержание кетонных групп по разности 5) и 3).

Окисление целлюлозы проводилось в большинстве опытов в присутствии катализатора (FeSO₄). В качестве общей характеристики целлюлоз, окисленных перекисью водорода, можно отметить, что даже в очень жестких условиях окисления (5% раствор H₂O₂ при температуре 40° в 10% растворе NaOH в течение более 10 час.) количество вновь возникших функциональных групп остается очень низким.

Максимальное количество карбоксильных групп в полученных нами целлюлозах не превышало 0,34%, или около 12 COOH-групп на 1000 глюкозных остатков (в случае окисления гипохлоритом натрия мы получали (13) целлюлозы с содержанием до 40 COOH-групп на 1000 глюкозных остатков).

В процессе окисления в кислой, нейтральной и щелочной средах возникают карбоксильные и альдегидные группы (см. табл. 1).

Таблица 1

Число функциональных групп в оксидцеллюлозах после окисления перекисью водорода при различных pH среды

№№ опытов	Условия окисления	В эквивалентах на 100 глюкозных остатков					
		COOH-групп			всего карбо- нильных групп	альдегидных групп	кетонных групп
		всего	уроновых	уроно- вых			
1	5 час., 42°, pH 4,6, 5% H ₂ O ₂	0,72	0,53	0,19	1,43	0,67	0,76
5	19 час., 42°, pH 7, 5% H ₂ O ₂	0,19	0,46	—	1,19	0,43	0,76
11	5 час., 42°, pH > 11, 5% H ₂ O ₂ (в 2% NaOH)	0,89	0,29	0,60	1,10	0,32	0,78

Возникшие альдегидные группы были окислены гипоиодитом до кислот. Результаты сведены в табл. 2.

Из этих данных вытекает: 1) что количество уроновых карбоксиллов после окисления альдегидных групп возрастает и, следовательно, часть альдегидных групп находилась у C₆ (III); 2) что не все альдегидные группы расположены у C₆, так как число возникших карбоксильных групп у C₆ после окисления значительно меньше общего числа альдегидных групп; 3) если даже допустить, что на концах целлюлозных цепей полностью сохранены альдегидные группы, то остается некоторый избыток альдегидных групп, который не нахо-

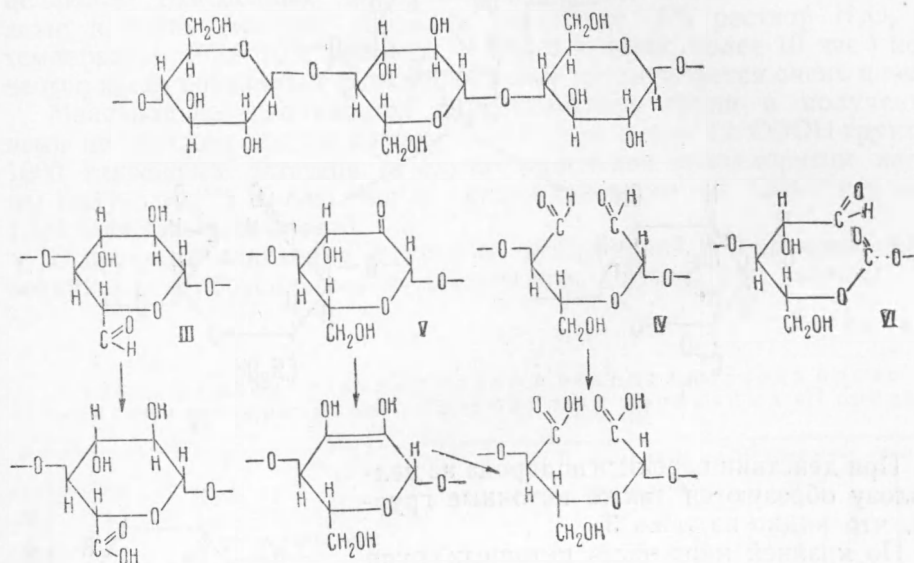
Число кетонных групп в окис-
целлюлозах, окисленных пере-
кисью водорода

№№ опытов	Среда	В эквивалентах на 100 глюкозных остатков		
		общ. содерж. карбо- нильных групп	СНО-групп	СО-групп (по раз- ности)
15	Кислая	1,18	0,83	0,35
5	Нейтральная .	1,19	0,43	0,76
10	Щелочная . .	1,05	0,52	0,53

Влияние pH среды на скорость
окисления

pH окисления	На 100 глюкозных остатков		
	связано кислорода, атомов	СООН- групп	карбо- нильных групп
4,6	3,23	0,72	1,43
7	1,09	0,13	0,66
12	3,15	0,89	1,10

углекислых эфиров (схема I, VI) и при окислении перекисью водорода.



Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Культюгин, Л. Н. Сокова, Арх. биол. наук СССР, **41**, 145 (1936).
² E. J. Witzeman, J. Am. Chem. Soc., **36**, 2223 (1914). ³ E. Weitz, A. Scheffer, Ber., **54**, 2327, 2342 (1921). ⁴ W. A. Waters, Nature, **158**, 380 (1946); Trans. Farad. Soc., **42**, 184 (1946); A. J. Madalia, J. M. Kolthoff, J. Polym. Sci., **4**, 377 (1949). ⁵ A. Jolles, Biochem. Zs., **34**, 242 (1911). ⁶ H. Staudinger, J. Jurisch, Pap. Fabr., **35**, 459 (1937). ⁷ K. S. Brujang, G. M. Nabar, J. Sci. and Ind. Res., **8B**, 103 (1949). ⁸ J. F. Haskins, M. J. Hogsed, J. Org. Chem., **15**, 1264 (1950). ⁹ В. Meesook, С. В. Purves, Pap. Trade J., **123**, 223 (1946). ¹⁰ А. С. Салова, Журн. аналит. хим., **4**, 354 (1949). ¹¹ A. Martin, L. Smith, M. Harris, J. Res. Nat. Bur. St., **27**, 449 (1941). ¹² E. Gladding, С. В. Purves, Pap. Trade J., **116**, 26 (1943). ¹³ A. Th. Kuchlin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **51**, 887 (1932); Biochem. Zs., **261**, 441 (1933). ¹⁴ Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1952). ¹⁵ Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, там же, № 3 (1952).