

УДК 547.933:

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О. П. Голова и Н. И. Носова

В обзоре рассмотрены исследования по щелочной и окислительно-щелочной деструкции целлюлозы под действием молекулярного кислорода, а также механизмы реакций в этих процессах. Рассмотрено влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на скорость этих процессов.

Библиография — 136 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	743
II. Щелочная деструкция целлюлозы и окисленных целлюлоз	743
III. Окисление целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде	751
IV. Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на щелочную и окислительно-щелочную ее деструкцию	763

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема окислительной деструкции целлюлозы охватывает очень широкий круг научных и практических вопросов: реакции окисления, влияние химического строения и надмолекулярной структуры на реакции окисления целлюлозы, изменение химических, физических и механических свойств целлюлозы при действии окислителей и т. п.

В настоящем обзоре рассматриваются вопросы щелочной и окислительно-щелочной деструкции целлюлозы и механизмы происходящих при этом реакций.

II. ЩЕЛОЧНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКИСЛЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Окисление целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде является очень сложным процессом, который включает в себя реакции собственно окисления, а также реакции, которым подвергается исходная целлюлоза и продукты ее окисления под воздействием щелочей. Для лучшего понимания этого сложного вопроса целесообразно прежде всего рассмотреть реакции, которые происходят при щелочной деструкции целлюлозы и окисленной целлюлозы.

Реакции деструкции углеводов при действии щелочей также очень сложны и подробно освещались в нескольких обзорных статьях и монографиях¹⁻⁸. Поэтому мы приведем только основные экспериментальные данные и современные представления о механизме происходящих при этом реакций.

1. Щелочная деструкция целлюлозы

Основными процессами, протекающими при щелочной деструкции целлюлозы, являются так называемая деструкция целлюлозы с восстановливающим конца ее молекулы и щелочной гидролиз гликоэидных связей. При температуре до 150° наблюдается почти исключительно первый процесс, при температуре выше 150° имеют место одновременно оба процесса.

а. Деструкция целлюлозы с восстановливающим концом

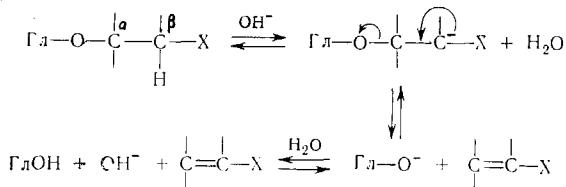
При действии щелочей на целлюлозу при температуре до 150° наблюдаются потери в весе целлюлозы без значительного изменения степени полимеризации (с. п.)^{9, 10}. Нативная хлопковая целлюлоза реагирует с горячим раствором щелочи медленно, но при снижении с. п. целлюлозы методом гидролиза, в результате которого увеличивается количество альдегидных групп, скорость процесса увеличивается. На основании этих наблюдений Девидсон¹¹ высказал предположение, что деструкция заключается в последовательном отщеплении звеньев с конца молекулярной цепи, обладающего восстановительными свойствами. Правомерность этого предположения впоследствии была подтверждена многочисленными экспериментальными данными. Было показано, что гидроцеллюлозы, имеющие такое же химическое строение, как хлопковая целлюлоза, но меньшую с. п., деструктируются быстрее, чем хлопковая целлюлоза; при этом скорость деструкции гидроцеллюлоз возрастает с уменьшением с. п., а следовательно, с увеличением содержания концевых восстановливающих групп^{10, 12}. При устранении концевых альдегидных групп окислением их в карбоксильные группы хлористой кислотой¹³, растворами бисульфита при повышенной температуре¹⁴ или медноаммиачными растворами¹⁵, восстановлением боргидридом натрия в слабо-щелочной среде^{10, 16}, ангидризацией нагреванием¹⁷ или же модификацией путем образования гликозида¹⁸ устойчивость гидроцеллюлозы к действию разбавленной горячей щелочи резко повышается.

О распаде с восстановливающим концом свидетельствуют также данные о том, что состав кислот, образующихся в результате действия щелочей на гидроцеллюлозу и на 4-О-замещенные моносахариды и 1,4-ди-сахариды¹⁹, примерно одинаков.

б. Механизм реакции деструкции с восстановливающим концом

Для объяснения щелочной деструкции целлюлозы с восстановливающим концом наибольшее признание получила теория β -элиминирования Исбелла²⁰, предложенная им для объяснения наблюдавшейся ранее^{21, 22} нестабильности к действию щелочей гликозидов спиртов, содержащих в β -положении электроотрицательные группы.

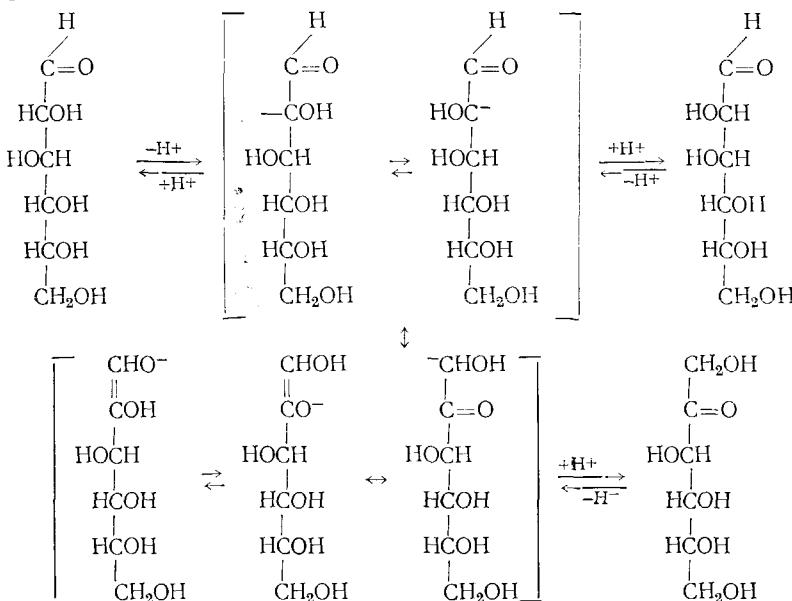
Реакция протекает по схеме:



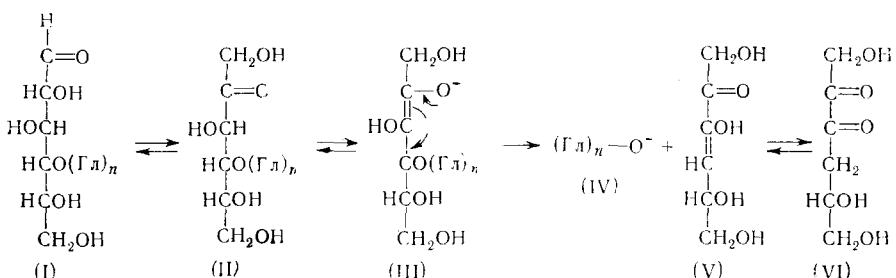
Теория β -элиминирования Исбелла в настоящее время широко применяется для объяснения чувствительности незамещенных и замещенных моносахаридов, а также ди-, олиго- и полисахаридов к действию щелочей^{19, 23-35}. Согласно этой теории аллоксильная группа должна находиться в β -положении к альдегидной группе. В концевом восстановливающем звене целлюлозы аллоксильная группа находится в γ -положении к альдегидной группе. Отщепление концевого восстановливающего звена глюкозы становится возможным после изомеризации в звено фруктозы^{9, 23}. Возможность превращения моносахаридов в их эпимеры и соответствующие кетозы под действием щелочей была показана еще в конце прошлого

века Лобри де Брюином и ван Экенштейном³⁶. Подобным превращениям могут подвергаться не только моносахариды, но и восстановливающие звенья дисахаридов, олигосахаридов³⁷⁻⁴⁰ и целлюлозы²³.

Наиболее вероятным механизмом перегруппировки Лобри де Брюина — ван Экенштейна является механизм, который включает элиминирование протона и образование карбаниона в равновесии с енолятионами; последние имеют плоскую конфигурацию и превращаются с почти равной вероятностью в три эпимера⁴¹:

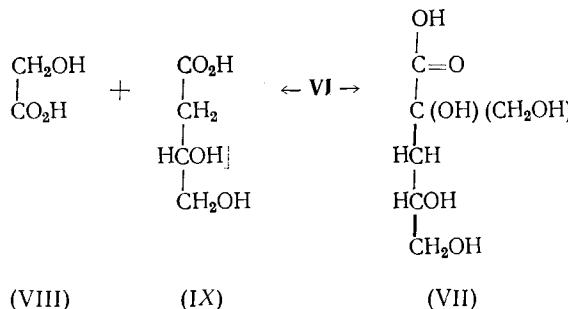


Деструкцию целлюлозы при действии щелочей представляют следующим образом²³: восстановливающее концевое звено целлюлозы (I) превращается в звено фруктозы (II), которое отщепляется в виде енола дикарбонильного соединения (V). В результате освобождается восстановливающая группа в соседнем звене глюкозы, которая, в свою очередь, претерпевает те же изменения. Таким образом, имеет место ступенчатый процесс щелочной деструкции, начинающийся с того концевого звена молекулы целлюлозы, который обладает восстановительными свойствами.



Отщепившийся енол дикарбонильного соединения (V) под воздействием щелочи подвергается дальнейшим превращениям. Состав образующихся из него продуктов зависит от природы щелочи и условий реакции. При действии гидроокиси кальция образуется, главным образом, D-глюкоизосахариновая кислота (VII). Ее образование является следствием перегруппировки 4-дезокси-D-глициро-2,3-гексодиулозы (VI), которая

была выделена из продуктов, образующихся при щелочной деструкции целлобиозы³¹ и мальтозы³² и идентифицирована^{32, 31}. Обработка едким натром способствует превращению **VI** в смесь β , γ -диоксимасляной (**IX**), гликолевой (**VIII**), муравьиной и молочной кислот^{19, 32}:



в. Реакция «торможения»

Щелочная деструкция целлюлозы никогда не проходит полностью, и образующийся в конце реакции полисахарид становится устойчивым к действию щелочи¹⁰. Показано, что его стабильность обусловлена превращением обычных восстановливающих глюкозных концевых звеньев в невосстановливающие звенья, содержащие карбоксильные группы^{42, 43}. Рихтценхейн и Абрахамсон⁴⁴ считали, что восстановливающие концевые звенья могут подвергаться перегруппировке до сахариновых кислот, в то время как Линдберг⁴⁵ предполагал, что образование карбоксильных групп происходит или путем окисления восстановливающих групп следами кислорода, или вследствие реакции Канниццаро между альдегидными группами концевого звена и альдегидными группами растворимых продуктов распада.

Характер стабилизирующей реакции был исследован Мэчеллом и Ричардсом^{9, 35}, которые подвергли стабилизированную щелочью гидроцеллюлозу кислотному гидролизу и выделили образовавшиеся кислые продукты. Основной продукт был идентифицирован как *D*-метасахариновая кислота, образование которой в процессе щелочной обработки может быть следствием β -элиминирования гидроксильной группы у $C_{(3)}$ -углеродного атома концевой глюкозы и последующей перегруппировки получившегося при этом енола.

Вследствие отсутствия карбонильной группы молекулы гидроцеллюлозы, содержащие в качестве концевого звена метасахариновую кислоту, устойчивы к действию щелочи.

Ионы щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} являются, по-видимому, более эффективными катализаторами реакции превращения концевых восстановливающих звеньев целлюлозы в остатки метасахариновой кислоты, чем ионы натрия^{12, 33, 46}. Реакция стабилизации обычно протекает более медленно, чем реакция деструкции с восстановливающимся концом. Энергия активации для реакции деструкции гидроцеллюлозы с восстановливающимся концом при действии 5 %-ного раствора NaOH (без кислорода) равна 24 ккал/моль; для реакции образования устойчивых концевых единиц метасахариновой кислоты — 32 ккал/моль⁴⁷.

Интересно заметить, что постулированный теорией Испелла промежуточный при образовании метасахариновых кислот продукт — 3-дезокси-*D*-эритро-гексозулоза — был выделен и идентифицирован Мэчеллом и Ричардсом³⁴ при обработке 0,04 *N* раствором NaOH 3-О-бензил-*D*-глю-

козы. Выделенная 3-дезокси-*D*-эритро-гексозулоза при действии водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ почти количественно превращалась в *D*-глюкометас-хариновую кислоту²⁴.

г. Щелочной гидролиз гликозидных связей

При температуре 170° и выше растворы щелочей вызывают прямой гидролиз целлюлозы, на что указывают быстрое снижение с. п. и значительные потери веса^{48, 49}. Было показано, что эта реакция обусловлена действием ионов гидроксила, а не окислением следами кислорода или чисто термическим эффектом⁴⁹.

Влияние температуры на скорость разрыва гликозидной связи было исследовано Бруксом и Томпсоном⁵⁰ на примере β -метилглюкозида. Скорость разрыва гликозидных связей при действии 10%-ного раствора NaOH очень мала (при 140° разрывалось всего 0,3% гликозидных связей за 5 часов; при 150° разрывается 0,9% и при 170°—5,5% гликозидных связей).

Исследование реакции щелочного гидролиза гликозидов, проведенное Линдбергом с сотр.^{45, 51—54} на многочисленных модельных соединениях, показало, что реакция протекает одновременно по нескольким направлениям. Например, при действии 10%-ного раствора NaOH при 170° на 4- O - β -*D*-глюкопиранозил-*D*-сорбит образуется левоглюкозан, *D*-сорбит, 1,4-ангидро-*D*-сорбит и кислые продукты. Образование левоглюкозана и *D*-сорбита требует разрыва связи между гликозидным кислородом и $\text{C}_{(1)}$ атомом остатка глюкозы. Образование 1,4-ангидро-*D*-сорбита требует разрыва связи между гликозидным кислородом и $\text{C}_{(4)}$ атомом остатка сорбита. Прямая атака гидроксильного иона на $\text{C}_{(1)}$ атом в остатке глюкозы или на $\text{C}_{(4)}$ атом в остатке сорбита могут дать глюкозу и сорбит. Глюкоза в условиях эксперимента быстро образует кислые продукты.

В результате щелочного гидролиза целлюлозы образуются новые реакционноспособные группы для последующей деструкции с восстановливающимся концом, происходящей по тому же механизму, что и при более низких температурах. В растворимых продуктах распада, получающихся при обработке 0,5 *N* раствором NaOH при 170° хлопковой целлюлозы, найдены те же соединения, что и при обработке гидроцеллюлозы 0,5 *N* раствором NaOH при 100°⁴⁹.

2. Щелочная деструкция окисленных целлюлоз

В процессе окислительно-щелочной деструкции целлюлозы одновременно протекают реакции окисления и щелочной деструкции. Поэтому целесообразно рассмотреть щелочную деструкцию предварительно окисленной целлюлозы.

Окисленные целлюлозы деструктируются при действии щелочей. Исследуя окисление целлюлозы бихроматом калия в кислой среде, Девидсон нашел, что вязкость раствора нитроэфира окисленной целлюлозы гораздо выше, чем вязкость окисленной целлюлозы в медно-аммиачном растворе. После обработки окисленной целлюлозы щелочью это различие исчезает⁵⁵. Замечено также, что окисленные целлюлозы при нагревании со слабыми растворами щелочей теряют в весе⁵⁶. Штаудингер и Зон⁵⁷ предположили, что снижение с. п. целлюлозы связано с наличием в ее цепи эфирных связей, которые разрываются при действии щелочей. Авторы высказали также соображения по поводу способов образования эфирных связей при окислении.

Несколько позже исследователи стали связывать деструкцию окисленных целлюлоз при действии щелочей с образованием карбонильных групп, облегчающих разрыв гликозидных связей^{58, 59}.

Показано, что оксицеллюлозы, полученные окислением периодатом и, следовательно, содержащие альдегидные группы в положении 2 и 3 элементарного звена целлюлозы⁶⁰ легко деструктируются при действии щелочей^{13, 56, 61–63}. При этом чувствительность к щелочи повышается с увеличением содержания альдегидных групп^{61, 63}. Падение вязкости целлюлозы при окислении кислородом воздуха в медноаммиачном растворе, по мнению Каверзневой и Иванова, является следствием разрыва гликозидных связей, обусловленного альдегидными группами, образующимися в результате окисления первичной спиртовой группы⁶⁴.

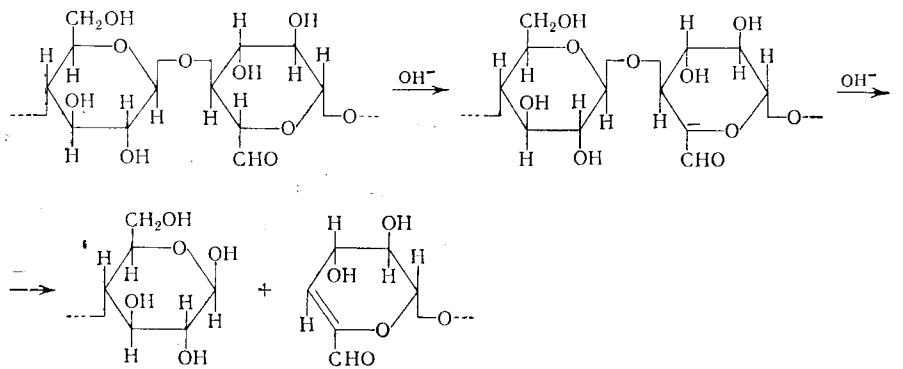
Указание о влиянии кетонных групп на устойчивость целлюлозы, окисленной бихроматом, имеется в работе Меллера¹³. Каверзнева и Кисть⁶⁵ показали, что присутствие значительного количества кетонных групп в целлюлозе, окисленной двуокисью азота, является главной причиной ее деструкции в щелочной среде.

Преобладающее влияние карбонильных групп на деструкцию окисленной целлюлозы в щелочной среде видно также из того факта, что неустойчивые к действию щелочей окисленные целлюлозы превращаются в устойчивые при восстановлении боргидридом натрия в слабо-щелочной среде, т. е. в условиях, когда альдегидные группы превращаются в спиртовые^{61–63, 66}. Устойчивость окисленных целлюлоз значительно повышается и в случае окисления карбонильных групп до карбоксильных^{13, 62}.

а Механизмы реакции деструкции окисленных целлюлоз

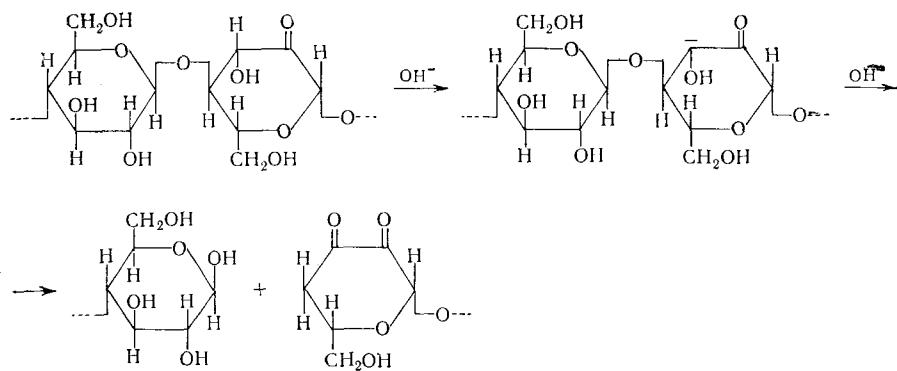
Для объяснения щелочной деструкции окисленных целлюлоз предложено несколько механизмов реакций^{58, 64, 67, 68}, но исследования деструкции окисленных целлюлоз, а также моносахаридов и дисахаридов и их производных, проведенные в последние годы, показали, что в тех случаях, когда в β -положении к гликозидной связи имеется карбонильная группа, деструкция протекает главным образом по механизму Испелла⁶⁹.

Впервые это предположение высказали Хаскинс и Хогсед⁵⁹, которые дают следующую схему щелочной деструкции целлюлозы, имеющей в своем составе элементарные звенья с альдегидной группой при $C_{(6)}$:

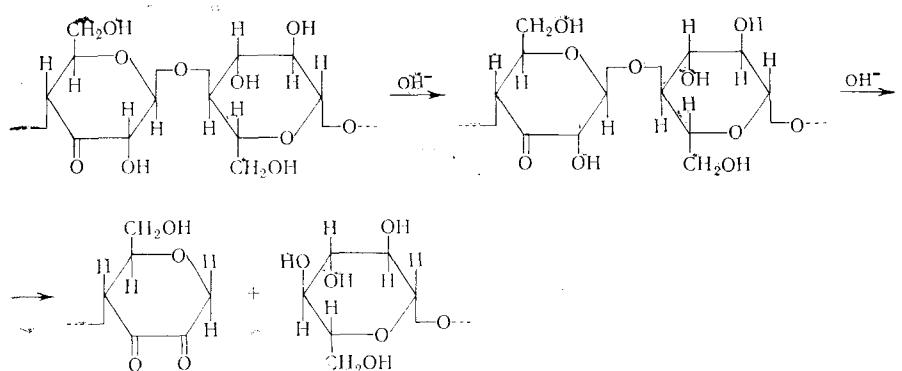


В случае окисления спиртовой группы при $C_{(2)}$ элементарного звена целлюлозы разрыв глюкозидной связи при действии щелочи будет прохо-

дить по схеме:

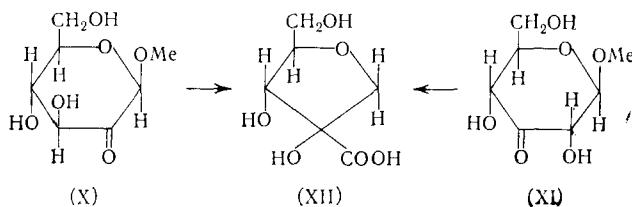


При действии щелочи на целлюлозу, содержащую элементарные звенья с кетогруппой при $C_{(3)}$, реакция должна протекать по схеме:

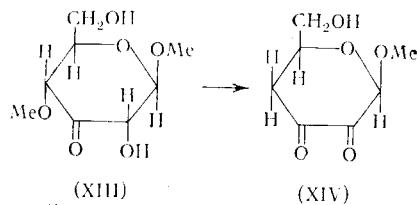


Позже, при исследовании действия щелочи на модельные соединения с кетогруппой при $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ атомах — β -метил-*D*-арабино-гексопиранозидулозу (X) и β -метил-*D*-рибо-гексопиранозидулозу-3 (XI) — было показано⁷⁰, что эти соединения быстро отщепляют метоксигруппу при действии слабых растворов NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комнатной температуре.

Конечным продуктом в обоих случаях является одно и то же соединение (XII), откуда следует, что промежуточный продукт в обоих реакциях одинаков:



Для того, чтобы определить протекает ли при щелочной обработке целлюлозы, имеющей глюкозные звенья с кетогруппой у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$, элиминирование у глюкозидного углеродного атома или у атома $C_{(4)}$ была исследована щелочная деструкция 4-О-метил- β -метил-*D*-рибо-гексопиранозидулозы-3 (XIII)⁷¹



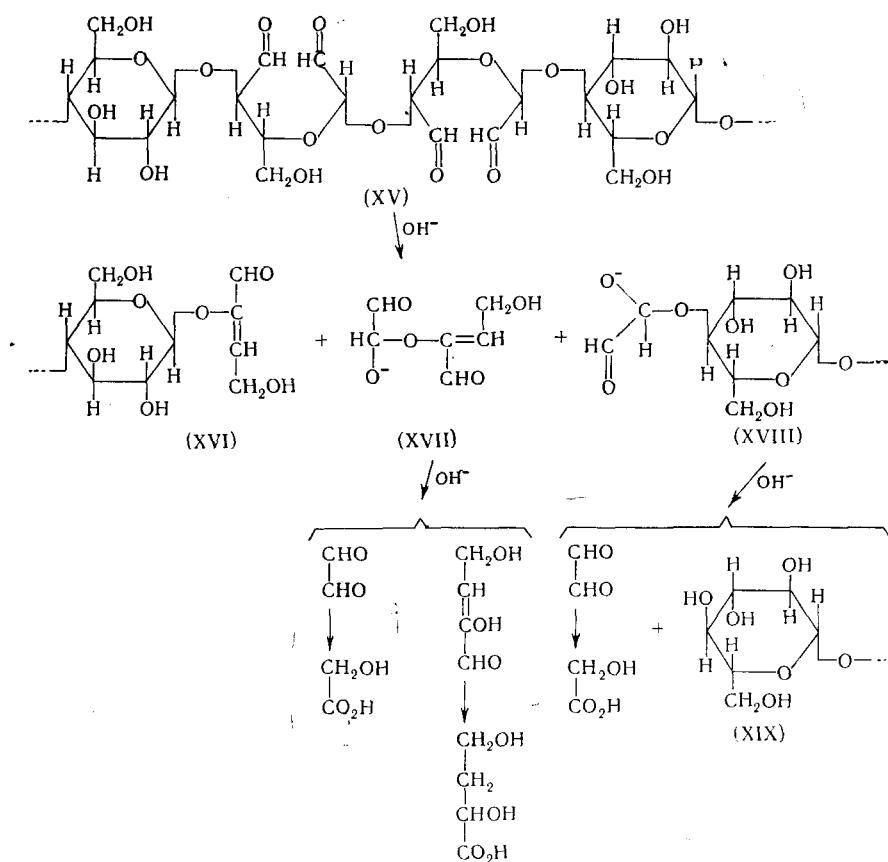
Это соединение деструктировалось почти в 5 раз быстрее, чем β -метил-*D*-рибо-гексопиранозидулоза-3 (XI). В качестве основного промежуточного продукта выделено 4-дезоксиоединение (XIV), на основании чего автор делает заключение, что при щелочной деструкции окисленной целлюлозы этого типа разрываются главным образом связи между $C_{(4)}$ атомом глюкозных единиц и кислородом гликозидных связей.

Изучение влияния различного положения карбонильных групп в окисленном глюкозном звене, было проведено на модельных соединениях — 4-О-метил- β -метил-*D*-арабиногексониранозидулозе, 4-О-метил- β -метил-*D*-рибо-гексониранозидулозе-3 и 4-О-метил-6-аль- β -метил-*D*-глюкопиранозиде. Оказалось, что наиболее лабильна гликозидная связь в соединениях, содержащих 2- и 3-карбонильные группы. Более устойчива эта связь в соединениях, содержащих альдегидную группу в положении 6⁷¹.

О'Мара и Ричардс⁶⁹ на основании исследований начальных и конечных продуктов щелочной деструкции окисленной периодатом целлюлозы, пришли к выводу, что главным образом деструкция протекает по β -алкоксикарбонильному механизму Исбелла. Главными продуктами реакции при обработке периодатной оксицеллюлозы раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ являются гликоловая и α , γ -диоксимасляная кислоты, причем отношение количества гликоловой к количеству α , γ -диоксимасляной кислоты уменьшается с увеличением степени окисления целлюлозы. Авторы приводят следующую схему деструкции периодатноокисленной целлюлозы (см. схему 1, стр. 751).

Начальными продуктами реакции расщепления являются три продукта (XVI), (XVII), (XVIII). Продукт (XVI) довольно устойчив к дальнейшему действию щелочи. Продукты (XVII) и (XVIII) являются полуацеталами глиоксала и быстро расщепляются известковой водой при комнатной температуре. Продукт (XVII) дает эквивалентные количества гликолевой и α, γ -диоксимасляной кислот, продукт (XVIII) — гликолевую кислоту и нормальную невосстанавливющую концевую глюкозную единицу (XIX). Возможность такого распада подтверждается результатами работ по изучению свойств полуацеталей глиоксала⁶⁹ и изучению щелочного распада модельных соединений⁷². Соотношение количеств гликолевой и α, γ -диоксимасляной кислот для препаратов целлюлоз разной степени окисления также подтверждает это направление реакции, так как только продукт (XVII), который образуется при высокой степени окисления целлюлозы, является источником образования α, γ -диоксимасляной кислоты.

Схема 1



III. ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

В предыдущих частях обзора выделены и рассмотрены вопросы щелочной деструкции целлюлозы и оксицеллюлоз. В данной части изложены литературные данные об одновременном протекании окислительной и щелочной деструкции целлюлозы.

Окисление целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде может происходить как в гетерогенных, так и в гомогенных условиях. Особенно распространены процессы гетерогенного окисления целлюлозы, которые имеют место как при выделении и переработке целлюлозы, так и при эксплуатации изделий из нее. В обзоре рассматриваются только вопросы гетерогенного окисления целлюлозы.

По поводу окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде опубликовано большое число работ. Большинство из них относится к исследованию процесса окисления целлюлозы в условиях предсозревания при производстве вискозного волокна.

Вначале мы приведем экспериментальные данные, полученные различными исследователями при изучении процесса окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде, а затем представления о химических превращениях макромолекулы целлюлозы и предполагаемые схемы реакций окисления.

1. Характеристика процесса окисления целлюлозы

В литературе имеются экспериментальные данные, характеризующие процесс автоокисления целлюлозы в щелочной среде по скорости поглощения кислорода, по изменению с. п. и функциональных групп целлюлозы, по химическому составу полученной целлюлозы и низкомолекулярных продуктов распада. При рассмотрении этих данных прежде всего обращает на себя внимание факт, что скорость и некоторые закономерности процесса окисления целлюлозы в значительной степени зависят от того, подвергается ли окислению целлюлоза, отжатая от избытка щелочи, или окисление проводится путем пропускания кислорода через раствор едкого натра, в котором суспендирована целлюлоза. В дальнейшем для краткости первый процесс мы будем называть окислением «щелочной целлюлозы», а второй — окислением «сuspензии целлюлозы». При обсуждении процесса автоокисления щелочной целлюлозы не будет указываться концентрация щелочи в том случае, если для пропитки применялись 18—20%-ные растворы едкого натра. При окислении супензии целлюлозы реакция протекает медленнее, чем при окислении щелочной целлюлозы.

Необходимо отметить трудности сопоставления результатов исследований, проведенных различными авторами, вследствие того, что для исследования применялись различные препараты целлюлозы, которые различались не только тем, что были получены из различных видов природного сырья, но и по методам выделения и очистки, а также вследствие различных методов определения функциональных групп и с. п. целлюлозы. Различные методы часто дают различные результаты. Мы не будем рассматривать недостатки методов определения функциональных групп целлюлозы, приведем только литературу по этому вопросу.

Критическое рассмотрение способов определения функциональных групп целлюлозы имеется в монографиях^{3, 73, 74}. Сравнение результатов анализа карбонильных групп с использованием различных методов провели Ситола⁷⁵, Штроле⁷⁶, Гани и Самуэльсон⁷⁷; различных методов определения медных чисел целлюлозы — Бетге и Невел⁷⁸. Сравнение медных чисел с содержанием карбонильных групп, определяемых боргидридным методом, имеется в работе⁷⁹. Определения карбоксильных групп различными методами проведено в работах^{80, 81}.

а. Поглощение кислорода

Основной величиной, характеризующей скорость автоокисления целлюлозы, является скорость поглощения кислорода. Однако следует иметь в виду, что поглощаемый кислород расходуется не только на процессы первичного окисления макромолекул целлюлозы, но и на окисление вторичных низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов, образующихся в результате окислительно-щелочной деструкции.

Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении щелочной целлюлозы состоят из трех частей: в первый период окисления скорость поглощения изменяется, затем устанавливается постоянной и в третий период наблюдается ее понижение^{82—84}.

Для каждого данного вида целлюлозы первоначальная скорость поглощения кислорода при окислении щелочной целлюлозы пропорциональна медному числу регенерированной целлюлозы. Однаковую зависимость первоначальной скорости поглощения кислорода от медного числа целлюлозы показали отбеленная гипохлоритом хлопковая целлюлоза, гидроцеллюлоза, полученная из хлопковой целлюлозы, и различные древесные целлюлозы. Первоначальная скорость поглощения кислорода не-

риодатно-окисленной целлюлозой примерно в два раза ниже скорости окисления хлопковой целлюлозы и других целлюлоз, имеющих такие же медные числа, как и периодатно-окисленная целлюлоза. Пониженну первоначальную скорость поглощения кислорода наблюдали также для целлюлозы, предварительно подвергнутой окислению молекулярным кислородом в щелочной среде. В том случае, если окисление было прервано в период постоянной скорости поглощения кислорода и регенерированная целлюлоза вновь подвергнута окислению, то скорость поглощения кислорода была очень низкой, гораздо ниже устойчивой скорости поглощения кислорода, несмотря на то, что регенерированная целлюлоза имела высокое медное число. Авторы объясняют эти явления тем, что, по-видимому, не все, а только часть восстанавливающих групп целлюлозы способна инициировать ее окисление⁸⁴.

В некоторых случаях в первый период процесса окисления протекает автокаталитически, т. е. скорость поглощения кислорода увеличивается с увеличением продолжительности окисления. Автокаталитически протекает окисление очищенной хлопковой целлюлозы, имеющей низкую восстанавливающую способность. В других случаях скорость поглощения кислорода постепенно уменьшается. Это наблюдали при окислении древесных целлюлоз, обладающих более высокой восстанавливающей способностью⁸⁴. Иногда скорость поглощения кислорода устанавливается постоянной с самого начала окисления, как это наблюдали⁸² при окислении очищенной щелочной буровой целлюлозы.

Во второй период окисления щелочных целлюлоз на стадии устойчивой скорости поглощения кислорода, в случае проведения реакции в одинаковых условиях, скорость поглощения кислорода примерно одинакова для различных целлюлоз, несмотря на их различную восстанавливающую способность⁸⁴. По данным⁸⁴, постоянная скорость поглощения кислорода сохраняется до тех пор, пока общее количество поглощенного кислорода составит $\sim 0,6$ атома кислорода на ангидроглюкозное звено целлюлозы.

При увеличении концентрации щелочи скорость поглощения кислорода щелочной целлюлозой увеличивается, проходит через максимум и при дальнейшем увеличении концентрации щелочи уменьшается. Вельтцин и Тобель⁸⁵ наблюдали максимальную скорость поглощения кислорода при концентрации пропитывающей щелочи $6,5\text{ N}$ для хлопковой целлюлозы и $8,5\text{ N}$ для гидратцеллюлозы, регенерированной из медноаммиачного раствора, а Девидсон⁸³ наблюдал максимальную скорость поглощения кислорода для хлопковой целлюлозы при применении 10 N раствора едкого натра. Максимальная скорость поглощения кислорода для древесных целлюлоз имеет место при концентрации пропитывающей щелочи $10\text{--}12,5\text{ N}$ ⁸⁴.

С изменением концентрации щелочи изменяется не только скорость, но и характер кинетических кривых поглощения кислорода при окислении одного и того же препарата целлюлозы. При окислении как щелочной целлюлозы, так и суспензии целлюлозы при концентрации щелочи ниже 8 N начальная скорость поглощения кислорода выше устойчивой скорости, а при концентрации щелочи выше 8 N начальная скорость поглощения кислорода ниже устойчивой скорости^{84, 86}.

В отличие от окисления щелочной целлюлозы при окислении суспензии целлюлозы с увеличением концентрации щелочи скорость поглощения кислорода увеличивается непрерывно⁸⁶.

При повышении температуры реакции скорость поглощения кислорода увеличивается⁸³⁻⁸⁵. По данным Девидсона⁸³, при повышении температуры окисления щелочной хлопковой целлюлозы с 20 до 40° скорость

поглощения кислорода увеличивается примерно в 9 раз. Энтистил с сотр.⁸⁴ подсчитали энергию активации для реакции окисления древесной сульфитной щелочной целлюлозы при температуре от 5 до 80° для периода окисления с устойчивой скоростью поглощения кислорода. Энергия активации составляет ~ 21 ккал/моль. Это соответствует примерно трехкратному увеличению скорости реакции при повышении температуры на 10°.

Увеличение давления кислорода вызывает увеличение скорости поглощения кислорода. Эту зависимость наблюдали при давлении кислорода от 25 до 700 мм рт. ст. При более высоких концентрациях щелочи наблюдается большая зависимость скорости поглощения кислорода от давления^{84, 86}.

Соли различных металлов, присутствующие в целлюлозе в низких концентрациях, оказывают заметное катализитическое действие на скорость окисления целлюлозы. Соли железа⁸⁷, меди⁸³, никеля⁸³, кобальта⁸⁸ и марганца при концентрации марганца 0,002% (к целлюлозе)^{87, 88} являются положительными катализаторами. Наибольшее влияние оказывают соли кобальта, далее следуют соли марганца, железа, никеля⁸⁸, меди⁸⁹. Соли золота и серебра являются ингибиторами. Ингибиторами являются также соли марганца при концентрации марганца $> 0,05\%$ ⁸⁸.

Соли металлов как катализаторов, так и ингибиторов окисления, почти не оказывают влияния на начальную скорость поглощения кислорода, но изменяют ее в последующие ступени реакции⁸⁸.

Прибавление веществ, образующих свободные радикалы, вызывает увеличение первоначальной скорости поглощения кислорода⁸⁸.

Прибавление к пропитывающей щелочи типичных антиокислителей в количестве 0,1% заметно снижает устойчивую скорость поглощения кислорода. Наибольшую активность показали 1,4-нафтохинон и магниевая соль дифениламин-4-сульфоновой кислоты⁸⁸. Эти антиокислители не оказывали влияния на начальную скорость поглощения кислорода.

Прибавление к пропитывающей щелочи веществ, способных автокисляться, таких, как глюкоза, формальдегид, гидросульфит натрия и др. увеличивает начальную скорость поглощения кислорода⁸⁸.

Отмечено, что при прерывании окисления путем удаления кислорода из сферы реакции скорость поглощения кислорода при возобновлении окисления устанавливается точно такой же, как перед пребыванием окисления^{82, 83}.

б. Изменение с. п. целлюлозы при окислении в щелочной среде

Как правило, с. п. целлюлозы в начале процесса окисления снижается резко, но затем скорость деполимеризации уменьшается^{84, 90–93}. Показано^{94–96}, что большая скорость деполимеризации в начальный период наблюдается у целлюлоз со сравнительно большим содержанием карбонильных групп и соответственно большими медными числами (по Бреди 0,58–1,04). У целлюлоз, характеризующихся малым содержанием карбонильных групп (медные числа по Бреди 0,10–0,18), скорость деполимеризации в течение 24 час. оставалась постоянной. Уменьшение содержания карбонильных групп в древесных целлюлозах путем восстановления боргидридом натрия лишь незначительно уменьшает скорость деполимеризации целлюлозы в первый период окисления, в последующий период окисления скорости деполимеризации восстановленной и невосстановленной целлюлозы сближаются. При этом для целлюлоз, в которых восстановлены карбонильные группы, скорость деполимеризации остается постоянной⁹⁴.

Показано⁸⁴, что имеется хорошее согласие между начальной скоростью поглощения кислорода щелочными древесными целлюлозами и скоростью понижения вязкости, а также одинаковое отношение между изменением вязкости и количеством поглощенного кислорода щелочной хлопковой целлюлозой с различной восстановливающей способностью.

Шульц и Мертес провели сопоставление полученных ими кинетических данных по поглощению кислорода и изменению с. п. при окислении щелочной целлюлозы при 20°⁸². Они наблюдали быстрое падение с. п. в начале окисления щелочной хлопковой целлюлозы с последующим замедлением реакции деполимеризации.

Примерно после 15 час. устанавливалась постоянная скорость деполимеризации. Скорость поглощения кислорода становилась постоянной через 100 час. от начала окисления. При окислении в тех же условиях буковой целлюлозы постоянная скорость деполимеризации устанавливалась с самого начала окисления.

Скорость деполимеризации целлюлозы при окислении зависит от концентрации едкого натра. При низких концентрациях щелочи целлюлоза деполимеризуется очень медленно. Так, например, при окислении супензии целлюлозы в 1 и 2%-ном растворе едкого натра при 40° почти не происходит изменения с. п. целлюлозы⁹⁷ и очень незначительно изменяется с. п. при окислении при 85—86°⁹⁸.

При окислении как щелочной целлюлозы, так и супензии целлюлозы при 50° в течение 2 часов не происходит изменения с. п. при концентрации раствора щелочи до 80 г/л. При увеличении концентрации едкого натра скорость деполимеризации целлюлозы по данным одних исследователей проходит через максимум^{86, 99, 100}, другие исследователи наблюдают непрерывное увеличение скорости деполимеризации^{83, 89}. Причины противоречий неясны.

При повышении температуры скорость деполимеризации целлюлозы повышается^{99, 101, 102}. Было высказано предположение, что механизм деструкции целлюлозы при различных температурах окисления щелочной целлюлозы (25 и 50°), по-видимому, одинаков, различие наблюдается лишь в скоростях деструкции¹⁰³.

Отмечалось, что положительный катализ окисления щелочной целлюлозы соединениями переходных металлов или свободными радикалами сопровождается увеличением степени деполимеризации целлюлозы при данном поглощении кислорода^{83, 88}. В присутствии серебра и органических антиокислителей степень деполимеризации при данном поглощении кислорода снижается^{83, 88}.

Введение перекиси водорода значительно ускоряет скорость деполимеризации целлюлозы при окислении молекулярным кислородом как щелочной целлюлозы^{104—106}, так и супензии целлюлозы¹⁰⁷. С повышением концентрации перекиси водорода скорость деполимеризации увеличивается.

Добавки сульфида натрия¹⁰⁴, гипохлорита натрия^{104, 108} и персульфата аммония (в количестве 1—8%) к целлюлозе¹⁰⁴ ускоряют деполимеризацию щелочной целлюлозы.

Прибавление к пропитывающей щелочи (в количестве 1%) веществ, способных автоокисляться, таких, как глюкоза и гидросульфит натрия, мало влияет на скорость деполимеризации целлюлозы.

в. Изменение функциональных групп при окислении целлюлозы

Важной характеристикой процесса окисления целлюлозы является образование в макромолекулах целлюлозы карбонильных и карбоксильных групп.

При окислении щелочной целлюлозы молекулярным кислородом восстанавливающая способность целлюлозы, характеризуемая медными числами, по данным Девидсона⁸³ и Энтистла с сотр.⁸⁴, непрерывно повышается при увеличении продолжительности окисления. По данным других авторов^{81, 94, 109}, восстанавливающая способность целлюлозы увеличивается лишь в первые часы окисления, а затем почти не изменяется. Отмечено, что при данном поглощении кислорода содержание альдегидных групп выше при более высоких концентрациях щелочи и в присутствии положительных катализаторов окисления^{83, 88}. При окислении суспензии целлюлозы наблюдали лишь незначительное изменение медных чисел⁹⁷.

При окислении щелочной целлюлозы образуются как альдегидные, так и кетонные группы⁷⁷.

Следует заметить, что вообще восстанавливающая способность целлюлозы, наблюдаемая в процессе окисления, невелика. Это не удивительно, так как карбонильные группы целлюлозы в щелочной среде подвергаются дальнейшему окислению или другим превращениям, описанным ранее.

Содержание карбоксильных групп постепенно увеличивается при увеличении продолжительности окисления^{81, 84, 88, 109, 110}. Было замечено, что при данном поглощении кислорода содержание карбоксильных групп выше в случае окисления в присутствии кобальта⁸⁸.

При окислении щелочной целлюлозы молекулярным кислородом образуются перекиси^{84, 99, 111}. Количество образующихся перекисей понижается в присутствии следов солей металлов, катализирующих окисление (Co, Mn), а также металлов, ингибирующих окисление (Ag). В присутствии $6 \cdot 10^{-1}\%$ Co или $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ Ag вообще не удавалось обнаружить перекисей^{84, 88}.

г. Химический состав продуктов, образующихся при окислительно-щелочной деструкции целлюлозы

Рассмотрение изменения функциональных групп и с. п. во время окисления целлюлозы молекулярным кислородом еще не дает возможности составить точное представление о химических превращениях молекулы целлюлозы. Правда, данные о том, что незначительное количество поглощенного кислорода вызывает значительное изменение с. п. целлюлозы, указывают на то, что окисление протекает по всей длине молекулы целлюлозы, а не только на ее концах. Высказывались соображения о том, что окислительная атака кислорода будет преимущественно осуществляться у углеродных атомов, несущих наиболее ионизированные гидроксильные группы, т. е. у второго углеродного атома элементарного звена целлюлозы⁸⁴. Однако более точное представление о схеме реакций может быть получено только на основании изучения строения продуктов окисления как низкомолекулярных, переходящих в раствор, так и высокомолекулярных, остающихся в твердой фазе.

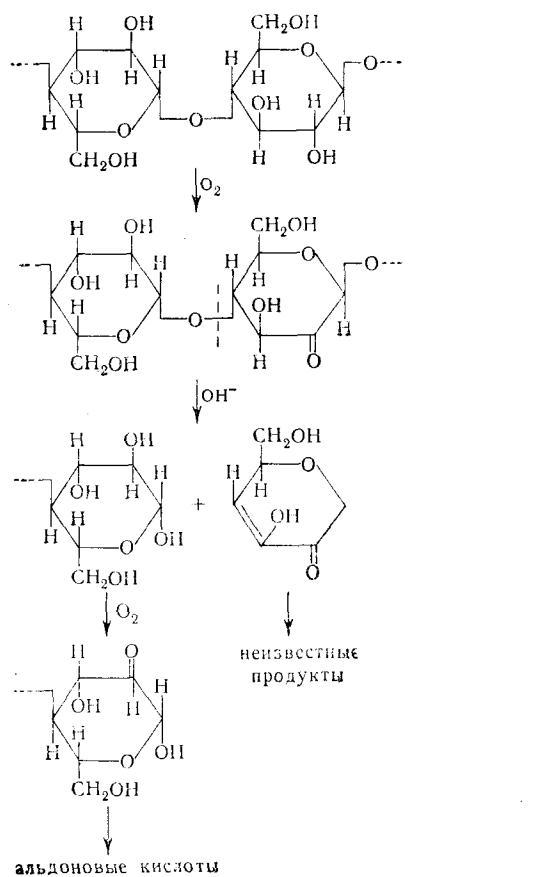
Химический состав целлюлозы, образующейся при окислении ее молекулярным кислородом в щелочной среде, зависит от условий окисления. При окислении гидратцеллюлозы, суспендированной в 1%-ном растворе едкого натра, кислородом воздуха при 100° в составе окисленной целлюлозы была найдена эритроновая кислота, других кислот обнаружено не было¹¹². При окислении щелочной целлюлозы при 33° в состав окисленной целлюлозы входила арабоновая кислота, в меньшем количестве — эритроновая и манноновая кислоты. Были обнаружены также незначительные количества глюкозовой и рибоновой кислот¹¹³.

Высказано предположение о способах образования эритроновой кислоты при окислении¹¹². Согласно этому предположению схема основной реакции окисления включает окисление вторичных спиртовых групп при C₍₂₎ и C₍₃₎ до кетогрупп, с последующим окислением до дикарбоновой кислоты, которая, в свою очередь, окисляется в угольный эфир. В результате омыления угольного эфира в щелочной среде макромолекула целлюлозы разрывается и на конце одной вновь образовавшейся молекулы целлюлозы образуется остаток эритроновой кислоты, на конце другой молекулы — невосстанавливющая ангидроглюкозная единица¹¹².

Иная схема реакций предложена для окислительной деструкции щелочной целлюлозы¹¹³. Авторы нашли, что окисленная целлюлоза содержит в виде концевых звеньев арабоновую, эритроновую, манноновую, глюконовую и рибоновую кислоты примерно в таком же соотношении, в каком они образуются при окислении в подобных условиях глюкозы и целлобиозы¹¹⁴. На основании этого наблюдения предположено, что концевые единицы альдоновых кислот образовались в результате окисления концевых восстанавливающих глюкозных звеньев целлюлозы.

Авторы¹¹³ приводят следующую схему окислительно-щелочной деструкции целлюлозы (см. схему 2):

Схема 2

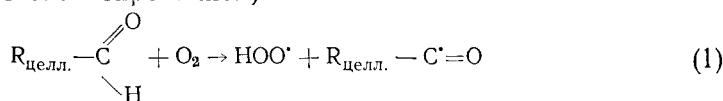


2. Механизм окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде

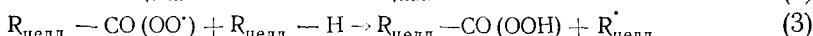
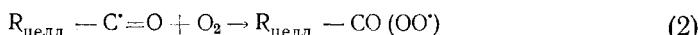
а. Радикально-цепной механизм окисления целлюлозы

В последние два десятилетия исследователи начали работать над выяснением механизма окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде. В 1949 г. были опубликованы первые статьи по этому вопросу Энтистилом, Коулом и Вудингом^{84, 88}. На основании кинетических данных по поглощению кислорода при окислении щелочной целлюлозы молекулярным кислородом, наблюдений каталитического действия ионов переходных металлов, ингибирования серебром и органическими антиокислителями, увеличения начальной скорости окисления при добавлении веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов, и взаимосвязи начальной скорости окисления с содержанием восстановливающих групп авторы предложили радикально-цепной механизм окисления щелочной целлюлозы, аналогичный механизму автоокисления олефиновых углеводородов. Этот механизм включает следующие ступени:

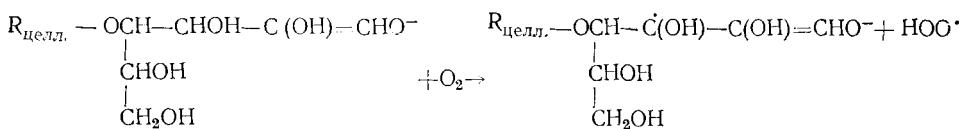
Инициирование цепи. Реакция автоокисления щелочной целлюлозы начинается вследствие отрыва активного атома водорода молекулярным кислородом. В целлюлозе активным является водород альдегидной группы (возможно енолизированной):



Образующийся радикал целлюлозы реагирует далее следующим образом:

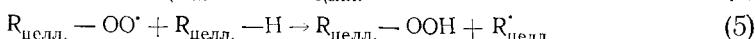


Энтистил с сотр. высказали предположение о том, что аллильный водород в енолизированном концевом восстанавливающем звене целлюлозы должен быть особенно лабильным и может отрываться молекулярным кислородом:

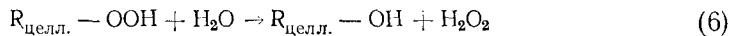


Авторы⁸⁴ полагают, что ионизация гидроксильных групп целлюлозы облегчает окисление. Присутствие ионизированной гидроксильной группы у атома углерода, соединенного с водородом, может сильно поляризовать C—H-связь, ослабляя ее. Окислительная атака неизмененной элементарной единицы целлюлозы происходит, по-видимому, у углеродного атома, который имеет наиболее ионизированную гидроксильную группу, и, следовательно, в первую очередь, у второго углеродного атома ангидроглюкозной единицы.

Развитие цепи. Последующее окисление целлюлозы протекает чередованием реакции (4) и (5), причем гидроперекисный радикал отрывает атом водорода от углеродного атома элементарного звена целлюлозы:



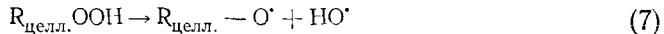
Образующиеся гидроперекиси в щелочной среде обычно гидролизуются с образованием перекиси водорода:



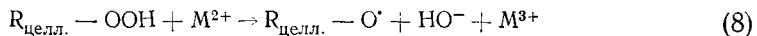
После гидролиза гидроперекисей, образовавшихся у второго, третьего или шестого углеродного атома элементарного звена целлюлозы образуются гидратные формы кетона или альдегида, которые тотчас теряют воду, давая кето- или альдегид-целлюлозу.

Если гидроперекись образовалась у четвертого или пятого углеродного атома элементарного звена целлюлозы, то в результате гидролиза образуются полуацетали, которые быстро гидролизуются с разрывом молекулы целлюлозы. При гидролизе гидроперекиси у первого углеродного атома образуются ортоэфиры, которые в щелочной среде также быстро гидролизуются с разрывом цепи.

Образующиеся гидроперекиси могут подвергаться также гомолитическому разложению, образуя свободный радикал на целлюлозе и свободный гидроксильный радикал, разветвляя таким образом цепь:



Процесс гомолитического разложения гидроперекисей ускоряется в присутствии катализитически активных металлов:



Таким образом, катализитическое действие металлов подчеркивает радикальный цепной характер реакции, хотя реакция окисления может протекать в их отсутствие. В отсутствие ионов переходных металлов гидроперекись целлюлозы будет в основном разлагаться с выделением перекиси водорода по реакции (6).

Обрыв цепи. Он может вызываться ассоциацией радикалов или реакцией радикалов с примесями.

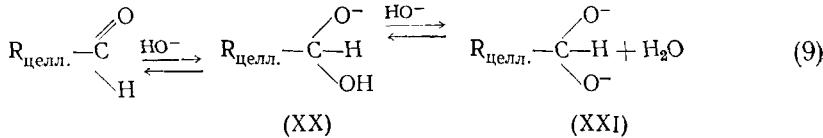
Авторы⁸⁴ считают, что реакционные цепи могут быть относительно короткими на основе известного положения о том, что спирты и углеводы могут быть активными ингибиторами цепных реакций.

Веским доводом в пользу образования свободных радикалов в макромолекуле целлюлозы при окислении щелочной целлюлозы служит наблюдаемое Шурцем явление образования привитого сополимера при действии стирола на систему автоокисляющейся щелочной целлюлозы. Гомополимер при этом не образуется. Но период жизни радикалов, особенно при повышенной температуре, очень невелик. Долгоживущими группами, инициирующими привитую сополимеризацию после прекращения процесса окисления, по мнению автора, являются перекисные группы целлюлозы, которые при нагревании дают свободные радикалы¹¹⁵. Однако попытки обнаружить свободные радикалы методом ЭПР, предпринятые Моттором¹¹⁶, не увенчались успехом. Определение количества гидроксильных радикалов химическим методом, основанном на превращении бензола в фенол, показало, что гидроксильные радикалы практически отсутствуют.

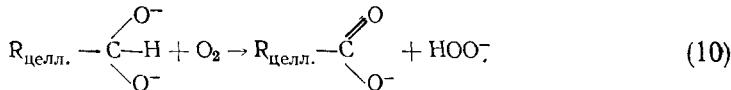
б. Ионный механизм окисления целлюлозы

Основываясь на полученных им данных об отсутствии гидроксильных радикалов, Моттор¹¹⁶ полагает, что автоокисление щелочной целлюлозы протекает по ионному механизму.

Процесс автоокисления щелочной целлюлозы Моттор предstawляет следующим образом: вначале кислород реагирует с восстанавливающими функциональными группами целлюлозы, вероятно, с альдегидными. Альдегидные группы в щелочной среде ведут себя как кислоты Льюиса и образуют анионы (XX) и (XXI):



Эти анионы способны отдавать гидридный ион молекуле кислорода, в результате чего образуется пергидроксильный ион (ионизированная перекись водорода):



Образовавшийся пергидроксильный ион окисляет целлюлозу. Способность перекиси водорода окислять целлюлозу — хорошо известный факт^{105, 117, 118}. Кляйнерт показал, что изменения, происходящие при окислении щелочной целлюлозы, аналогичны изменениям, происходящим при окислении целлюлозы перекисью водорода в 18%-ном едком натре¹⁰⁵.

в. Ионно-радикальный цепной механизм окисления целлюлозы

Мак-Дональд¹⁰⁷ объединил две точки зрения на механизм автоокисления щелочной целлюлозы и предложил механизм, начальные ступени которого протекают по ионному механизму, а последующие — по радикальному.

Основываясь на данных Моттора об отсутствии гидроксильных и пергидроксильных радикалов при автоокислении щелочной целлюлозы, на данных других исследователей о влиянии ионов переходных металлов на образование перекиси водорода и падение вязкости целлюлозы, а также на собственных данных по ингибиции автоокисления щелочной целлюлозы серой и по количеству образующейся перекиси водорода во время автоокисления целлюлозы, сuspendedированной в растворе едкого натра¹⁰⁷, Мак-Дональд считает, что в начале процесса, когда происходит окисление восстанавливающих групп целлюлозы, перекись водорода может образоваться только по ионному механизму, предложенному Моттором (реакция 9 и 10). Образовавшаяся перекись водорода должна действовать на целлюлозу с образованием свободных радикалов целлюлозы при участии металлических катализаторов, но без образования радикалов гидроксила или пергидроксила. Автор считает, что целлюлозные радикалы образуются в результате отрыва от целлюлозы атома водорода комплексами ионов перекиси водорода с ионами трехвалентного железа. Эти комплексы были описаны Кремером при изучении разложения перекиси водорода солями трехвалентного железа¹¹⁹.

Целлюлозные радикалы реагируют далее по цепному механизму, предложенному Энтистлом с сотр. (см. реакции 4, 5, 6 на стр. 758, 759).

Продукты окисления $\text{R}_{\text{целл.}}\text{OH}$ подвергаются дальнейшим превращениям, описанным ранее.

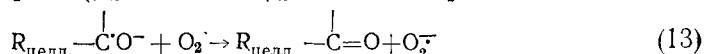
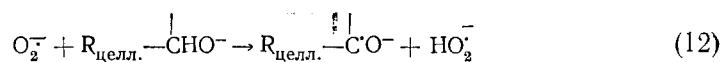
Несколько иной механизм окисления целлюлозы в щелочной среде предложили Михи и Неал⁸⁶. На основе полученных ими кинетических данных по поглощению кислорода целлюлозой, сuspendedированной в растворе едкого натра, а также данных других исследователей по автоокислению щелочной целлюлозы, глюкозы и α -кетола Михи и Неал считают невозможным прямое инициирование автоокисления радикалами, образующимися при реакции восстановливающих групп целлюлозы с кислородом. Они полагают, что инициирование окисления производится мономерными радикалами, образующимися при разложении гидроперекисей. В начале процесса гидроперекиси образуются при участии восстановливающих групп целлюлозы. Важную роль в разложении гидроперекисей играют ионы переходных металлов. Затем окисление протекает так же, как большинство реакций автоокисления. За образованием радикала целлюлозы следует поглощение кислорода с образованием соответствующего перекисного радикала. Этот радикал должен быть крайне неустойчивым вследствие способности гидроперекиси быстро гидролизоваться в щелочных растворах, а также вследствие нестабильности соединений, содержащих перекисную и гидроксильную группу при одном углеродном атоме. Поэтому можно ожидать, что этот радикал будет быстро распадаться, давая радикал HO_2^- и карбонильную группу. В щелочных условиях реакции радикал HO_2^- будет почти полностью диссоциирован на радикальный ион O_2^- . Известно, что гидроперекисный радикал HO_2^- гораздо менее реакционноспособен, чем гидроксильный радикал HO^\cdot ¹²⁰. Ионизированная форма гидроперекисного радикала, по-видимому, еще более слабый окисляющий агент. Но авторы считают, что радикальный ион O_2^- все же способен окислять ионизированную в сильно щелочной среде молекулу целлюлозы.

Авторы дают следующую схему окисления целлюлозы:

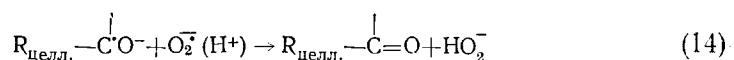
1. Инициирование цепи:



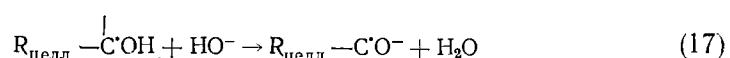
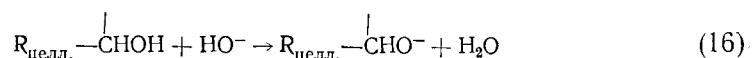
2. Развитие цепи:



3. Обрыв цепи:

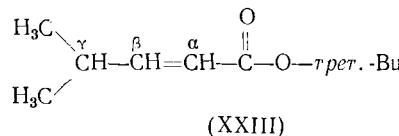
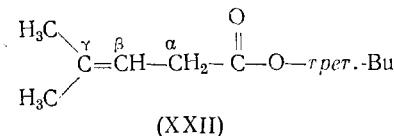


Ионизация гидроксильных групп целлюлозы или радикала целлюлозы происходит согласно схеме:

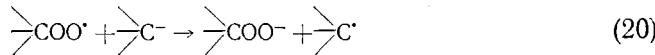


Таким образом, до настоящего времени нет единой точки зрения на механизм окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде, так же как ее нет на механизм окисления многих низкомолекулярных соединений в аналогичных условиях. Можно полагать, что помимо рассмотренных возможных механизмов окисления определенную роль в этих процессах играют реакции карбанионов, образующихся при дейст-

вии щелочи. Основанием для такого предположения могут служить данные по окислению эфиров и кетонов в щелочной среде, в результате которого образуются α -оксиперекиси^{121, 122}. Еще более наглядно эта возможность демонстрируется результатами окисления изомерных эфиров



(XXII) и (XXIII), которые в щелочной среде дают значительное количество α -окисленных продуктов, а при истинном свободно-радикальном окислении в бензольном растворе — только γ -гидроперекиси¹²³. Один из возможных механизмов окисления с участием карбанионов демонстрируется следующей схемой^{124–127}:



По сравнению с классическим свободно-радикальным механизмом окисления, в котором инициирование происходит за счет отрыва атома водорода от окисляемого соединения (см., например, уравнение (1) на стр. 758), в этом случае инициирование происходит путем переноса электрона по уравнению (18). Если принять такой механизм, то можно объяснить большую легкость окисления в присутствии щелочей по сравнению с окислением в нейтральных средах.

Возможен также другой механизм окисления карбанионов:



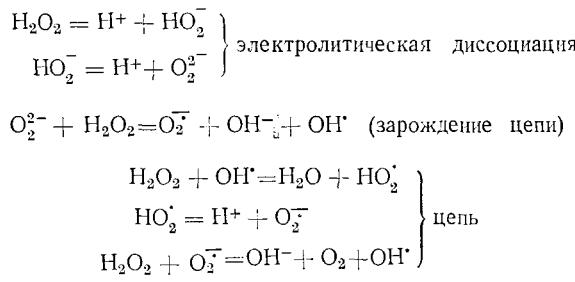
Однако есть основания считать, что этот процесс маловероятен¹²⁸.

Каков бы ни был механизм окисления, результатом его всегда является образование в качестве промежуточных продуктов гидроперекисей (или гидроперекисных радикалов).

В щелочной среде гидроперекиси гидролизуются с образованием перекиси водорода, которая может окислять целлюлозу. Дополнительным подтверждением этому служат полученные Мюллером⁹⁹ данные о том, что в отсутствие воды при окислении щелочной целлюлозы молекулярным кислородом совершенно не изменяется с. п. целлюлозы, а при недостаточном количестве воды с. п. изменяется с меньшей скоростью по сравнению с окислением целлюлозы в присутствии достаточного количества воды. В отсутствие воды, по-видимому, замедляется не только скорость образования гидроперекисей вследствие уменьшения степени ионизации гидроксильных групп целлюлозы, но и прекращается образование перекиси водорода вследствие невозможности гидролиза гидроперекисей в безводных условиях.

К сожалению, механизм окисления перекисью водорода в щелочной среде до настоящего времени точно не установлен. Большинство исследователей являются сторонниками радикального механизма реакции. Они считают, что при окислении перекисью водорода активным агентом окисления являются гидроксильные радикалы, образующиеся в результате разложения перекиси водорода в щелочной среде. Казарловский и Нейдинг¹²⁹ полагают, что распад перекиси водорода в щелочных рас-

творах вызывается реакцией между продуктами ее электролитической диссоциации и недиссоциированными молекулами перекиси водорода, и приводят следующую схему разложения перекиси водорода:



Однако некоторые исследователи придерживаются другой точки зрения на механизм окисляющего действия перекиси водорода, заключающейся в том, что активным агентом окисления является анион HO_2^- ¹³⁰⁻¹³².

Дальнейшие исследования по механизму окислительно-щелочного распада целлюлозы под действием молекулярного кислорода в различных средах, надо полагать, позволят установить фактический механизм этих процессов.

IV. ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЩЕЛОЧНУЮ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНУЮ ЕЕ ДЕСТРУКЦИЮ

Реакционная способность целлюлозы, так же как и других биополимеров, в сильной степени зависит от ее надмолекулярной структуры. Можно полагать, что упорядоченные «кристаллические» участки целлюлозы должны быть менее реакционноспособны по сравнению с более легко доступными для химических реагентов неупорядоченными «аморфными» участками. Влияние структуры может сказываться как на скорости деполимеризации, так и на характере протекающих при этом процессов, меняя относительную реакционную способность атомов и групп элементарного звена.

Данные по влиянию надмолекулярной структуры на щелочную деструкцию немногочисленны, но согласуются с высказанной точкой зрения. Так, Меллер¹³³ отмечал влияние структуры целлюлозного волокна на скорость изменений, происходящих с восстанавливающим концом, и высказывал предположение^{4, 133} о роли внутри- и межмолекулярных водородных связей в реакционной способности целлюлоз.

Кольбран и Девидсон¹² показали, что устойчивость к действию горячих разбавленных щелочей гидроцеллюлоз, полученных из мерсеризованной хлопковой целлюлозы, выше, чем устойчивость гидроцеллюлозы из немерсеризованной хлопковой целлюлозы, при условии их одинаковой восстанавливающей способности. Нерастворившаяся в щелочи целлюлоза имела значительно более низкие медные числа и содержала большее количество карбоксильных групп в случае деструкции гидроцеллюлоз, полученных из мерсеризованной целлюлозы, по сравнению с деструкцией гидроцеллюлоз из немерсеризованной целлюлозы. Наблюданное различие авторы объясняют влиянием надмолекулярной структуры на реакции стабилизации. Структура целлюлозы II, по-видимому, способствует реакции стабилизации. О большей устойчивости целлюлозы II к действию горячих разбавленных щелочей свидетельствуют также данные, полученные Мэчеллом и Ричардсом¹³⁴, об увеличении стабильности

гидроцеллюлозы к действию 0,5 N раствора NaOH при 100° после предварительной обработки гидроцеллюлозы 5 N NaOH и данные¹³⁵ об увеличении устойчивости к действию горячих разбавленных щелочей небеленой сульфитной массы в результате ее мерсеризации.

Набухание и «декристаллизация» целлюлозы вызывает понижение ее устойчивости к действию горячих разбавленных щелочей¹³³.

Мэчилл и Ричардс¹³⁴ и Кольбран и Девидсон¹² наблюдали, что в остатке, устойчивом к дальнейшей деструкции, полученному при обработке гидроцеллюлозы горячей разбавленной щелочью, только некоторые молекулы содержат в качестве концевого звена метасахариновую кислоту. Авторы полагают, что реакция деструкции останавливается не только в случае превращения конечного восстановливающего звена целлюлозы в остаток метасахариновой кислоты, но и в том случае, когда реагирующий конец молекулы достигнет недоступных (кристаллических) областей целлюлозного волокна. Рихтценхайн, Линдгрен, Абрахамсон и Холмберг¹⁰ наблюдали, что рентгенограммы и кривые распределения степени полимеризации гидроцеллюлозы существенно не различаются до и после действия на нее горячей разбавленной щелочи. Это сходство авторы объясняют разрушением лишь той части материала, которая находится в неупорядоченных областях и на поверхности упорядоченных областей целлюлозы.

Опубликовано очень немного работ, в которых приводятся данные о влиянии надмолекулярной структуры целлюлозы на процесс окисления ее молекулярным кислородом в щелочной среде.

Однако имеющиеся данные позволяют сделать вывод, что в этом случае более реакционноспособны менее упорядоченные участки целлюлозы. Так, скорость окисления щелочной целлюлозы значительно увеличивается, если целлюлоза была предварительно подвергнута набуханию в щелочи^{83, 99}.

При этом рентгенограммы целлюлозы, окисленной после набухания, имеют вид, характерный для гидратцеллюлозы, тогда как целлюлоза, окисленная без предварительного набухания, дает интерференционную картину, не отличающуюся от нативной⁹⁹. Очевидно, предварительное набухание приводит к увеличению доли аморфных участков в надмолекулярной структуре. С этим процессом, возможно, связано, как это предполагал Брассар¹⁰⁰, увеличение скорости окисления щелочной целлюлозы при увеличении концентрации едкого натра (см. стр. 755).

Недавно¹³⁶ было исследовано влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на окислительную ее деструкцию при действии молекулярного кислорода на целлюлозу, сuspendedированную в 1%-ном растворе едкого натра при 100°. Авторы наблюдали резкое различие в скорости окисления природной хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы. После восстановления карбонильных групп гидратцеллюлоза деструктировалась с большой скоростью, в то время как природная хлопковая целлюлоза деструктировалась незначительно. Как известно, структура гидратцеллюлозы отличается от структуры природной хлопковой целлюлозы типом упаковки молекул в упорядоченных («кристаллических») участках целлюлозы, размером плотноупакованных участков и степенью упорядоченности (кристалличности) целлюлозы. Было исследовано влияние этих элементов структуры на скорость окислительно-щелочной деструкции.

Авторы показали, что плотно упакованные участки нативной хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы, выделенные из них путем гидролиза, после восстановления карбонильных групп в них с одинаковой скоростью подвергаются окислительно-щелочной деструкции. Таким образом, раз-

личие в скоростях окисления природной хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы может быть объяснено только различной степенью упорядоченности их. Исследование окисления препаратов целлюлозы с различной степенью упорядоченности подтвердили это. В этом плане целесообразно указать, что окисление целлюлозы протекает и в отсутствие карбонильных групп¹³⁶. При этом особенно интенсивно окисляется гидратцеллюлоза, которая, по данным рентгеноструктурного анализа, обладала меньшей степенью упорядоченности. На основе полученных экспериментальных данных авторы сделали вывод, что инициирование окислительного процесса может быть осуществлено не только карбонильными, но и гидроксильными группами, расположенными в неупорядоченных областях.

Отсутствие изменения с. п. при окислении гидроцеллюлоз, полученных как из природной хлопковой целлюлозы, так и из гидратцеллюлозы, означает, по мнению авторов¹³⁶, что окислительно-щелочная деструкция гидроцеллюлоз протекает только с концов макромолекул и на поверхности упорядоченных участков.

Из рассмотренных литературных данных видно, что процессы деструкции молекулы целлюлозы и окисленных целлюлоз подробно изучены, в то время как механизмы реакций окисления целлюлозы молекулярным кислородом в щелочной среде освещены еще недостаточно. Эти процессы являются важнейшими в технологии целлюлозы и других полисахаридов и для управления ими необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Маят, О. П. Голова, Усп. химии, **28**, 1114 (1959).
2. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочкин, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибаев, Химия углеводородов, «Химия», М., 1967, стр. 97.
3. Успехи химии целлюлозы и крахмала, ред. Дж. Хонимец, ИЛ, М., 1962.
4. A. Meller, Holzforschung, **14**, 78, 129 (1960).
5. J. C. Speck, Adv. in Carbohydrate Chem., **13**, 63 (1958).
6. J. C. Sowden, Там же, **12**, 35 (1957).
7. R. L. Whistler, J. N. Be Miller, Там же, **13**, 289 (1958).
8. C. E. Ballow, Там же, **9**, 59 (1954).
9. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1957**, 4500.
10. H. Richtzenhein, B. O. Lindgren, B. A. Abrahamsson, K. Holmberg, Svensk Papperstidn, **57**, 363 (1954).
11. G. F. Davidson, J. Text. Inst., **25**, T174 (1934).
12. R. L. Colbran, G. F. Davidson, Там же, **52**, 140T (1961).
13. A. Meller, Tappi, **34**, 171 (1951); **35**, 72 (1952).
14. A. Meller, Svensk Papperstidn., **65**, 307 (1962).
15. A. Meller, Tappi, **45**, 481 (1962).
16. A. Meller, Там же, **36**, 366 (1953); **46**, 317 (1963).
17. A. Meller, Svensk Papperstidn., **65**, 629 (1962).
18. R. E. Reeves, W. M. Schwartz, J. E. Giddens, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1383 (1946).
19. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1960**, 1924.
20. H. S. Isbell, J. Res. Natl. Bur. Stand., **32**, 54 (1944); Ann. Rev. Biochem., **12**, 205 (1943).
21. B. Helferich, H. Luttmann, Ann., **541**, 1 (1939).
22. B. Helferich, M. Hase, Там же, **554**, 261 (1943).
23. G. N. Richards, H. H. Sephton, J. Chem. Soc., **1957**, 4492.
24. Ch. Degani, M. Halmann, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1313 (1968).
25. J. C. Sowden, D. J. Kuennen, Там же, **75**, 2788 (1953).
26. J. Kenner, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1954**, 278.
27. J. Kenner, G. N. Richards, Там же, **1955**, 1810.
28. J. C. Sowden, M. G. Blair, D. J. Kuennen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6450 (1957).
29. W. M. Corbett, J. Kenner, J. Chem. Soc., **1955**, 1431.
30. W. M. Corbett, J. Kenner, Там же, **1954**, 3274.
31. R. L. Whistler, J. N. Be Miller, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3705 (1960).
32. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1960**, 1932.

33. B. Lindberg, O. Theander, J. E. Uddergrård, Svensk Papperstidn., **69**, 360 (1966).
34. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1960**, 1938.
35. G. Machell, G. N. Richards, H. H. Sephton, Chem. a. Ind., **1957**, 467.
36. Lobry de Bruyna, Alberda van Ekenstein, Rec. trav. chim., **14**, 195 (1895); **15**, 93 (1896).
37. R. N. Rowell, P. J. Somers, S. A. Baker, M. Stacey, Carbohydrate Res., **11**, 17 (1969).
38. W. M. Corbett, J. Kenner, J. Chem. Soc., **1954**, 3281.
39. A. Feast, B. Lindberg, O. Theander, Acta chem. Scand., **19**, 1127 (1965).
40. G. O. Aspinall, C. T. Greenwood, R. J. Sturgeon, J. Chem. Soc., **1961**, 3667.
41. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. II, М., 1963, стр. 234.
42. O. Samuelson, A. Wennberg, Svensk Papperstidn., **57**, 827 (1954).
43. D. A. Clibbens, A. Geake, B. P. Ridge, J. Text. Inst., **18**, T277 (1927).
44. H. Richtzenhein, B. A. Abrahamsson, Svensk Papperstidn., **57**, 538 (1954).
45. B. Lindberg, Там же, **59**, 531 (1956).
46. R. L. Colbran, G. F. Davidson, Shirley Inst. Mem., **33**, № 7, 71 (1960).
47. D. W. Haas, B. F. Hrutfiord, K. V. Sarkany, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 587 (1967).
48. O. Samuelson, G. Grangard, K. Jonsson, K. Schramm, Svensk Papperstidn., **56**, 779 (1953).
49. W. M. Corbett, G. N. Richards, Там же, **60**, 791 (1957).
50. K. Brooks, N. Thompson, Tappi, **49**, 362 (1966).
51. E. Dryselius, B. Lindberg, O. Theander, Acta chem. Scand., **11**, 663 (1956).
52. B. Lindberg, Chem. Age, **75**, 495 (1956).
53. J. Janson, B. Lindberg, Acta chem. Scand., **13**, 138 (1959).
54. E. Dryselius, B. Lindberg, O. Theander, Там же, **12**, 340 (1958).
55. G. F. Davidson, J. Textile Inst., **29**, T195 (1938).
56. G. F. Davidson, Там же, **32**, T109 (1941).
57. H. Staudinger, A. W. Sohn, J. für prakt. Chem., **155** (2), 177 (1940).
58. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, Усп. химии, **13**, 281 (1944).
59. J. F. Haskins, H. J. Hogset, J. Org. Chem., **15**, 1264 (1950).
60. E. L. Jackson, C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2049 (1937); **60**, 989 (1938).
61. N. E. Virkola, Paperi ja Puu, **40**, 367 (1958).
62. A. Meller, Chem. a. Ind., **1953**, 1204.
63. F. S. Head, J. Text. Inst., **46**, T400, T584 (1955).
64. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 603.
65. Е. Д. Каверзнева, С. А. Кисть, Там же, **1956**, 604.
66. A. Meller, Tappi, **38**, 682 (1955).
67. W. L. Evans, M. P. Benoy, J. Am. Chem. Soc., **52**, 294 (1930).
68. E. Pacsu, Text. Res. J., **15**, 354 (1945).
69. D. O'Meara, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1958**, 4504.
70. O. Theander, Acta Chem. Scand., **12**, 1887, 1897 (1958).
71. O. Theander, Tappi, **48**, 105 (1965).
72. D. O'Meara, G. N. Richards, J. Chem. Soc., **1958**, 1204.
73. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 300.
74. А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким, Э. Л. Аким, Н. Л. Коссович, И. З. Емельянова, Практические работы по химии древесины и целлюлозы, «Лесная промышленность», М., 1965 г.
75. H. Sihtola, Faserforschung und Textiltechnik, **13**, 304 (1962).
76. U. Strole, Makromol. Chem., **20**, 19 (1956).
77. I. Gunn, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., **69**, 391 (1966).
78. P. O. Bethge, T. P. Nevell, Там же, **67**, 37 (1964).
79. S. Lidman-Safwat, O. Theander, Там же, **61**, 42 (1958).
80. C. Jayme, K. Neuschüffer, Papier, **9**, 143 (1955).
81. F. Alvang, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., **60**, 31 (1957).
82. G. V. Schulz, F. Mertes, Papier, **13**, 469 (1959).
83. G. F. Davidson, J. Text. Inst., **23**, T95 (1932).
84. D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Text. Res. J., **19**, 527 (1949).
85. W. Weltzichen, G. zum Tobel, Ber., **60**, 2024 (1927).
86. R. I. C. Michie, S. M. Neale, J. Polymer Sci. Part A., **2**, 2063 (1964).
87. F. E. Bartell, H. Cowling, Ind. Eng. Chem., **34**, 607 (1942).
88. D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Text. Res. J., **19**, 609 (1949).
89. R. I. C. Michie, S. M. Neale, J. Polymer Sci., **2**, 225 (1964).
90. E. Heuser, M. Schuster, Cellulosechemie, **7**, 17 (1926).

91. А. С. Шпитальный, Ж. прикл. хим., **13**, 447 (1940).
92. A. Lottermoser, G. Wulfsch, Koll. Ztschr., **83**, 180 (1938).
93. С. М. Липатов, Е. Я. Винецкая, Ж. прикл. хим., **3**, 1097 (1930).
94. А. Г. Яшунская, Е. М. Коновалова, Химич. волокна, **1961**, № 6, 24.
95. А. Г. Яшунская, Е. М. Коновалова, Там же, **1964**, № 5, 32.
96. Hiroshi Sōbue, Tokumi Koshisawa, J. Soc. Text. a. cell. Ind. Japan, **12**, 672 (1956).
97. T. N. Kleinert, Text. Rundschau, **15**, 55 (1960).
98. О. П. Голова, Н. С. Маят, Е. А. Андриевская, Высокомолек. соед., **2**, 337 (1960).
99. H. G. Müller, Text. Rundschau, **13**, 67 (1958).
100. H. J. Brassard, Papier, **13**, 245 (1959).
101. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд. АН СССР, 1962, стр. 255.
102. Н. А. Купцан, М. П. Васильев, Е. Л. Татевосян, Т. П. Макарова, Химич. волокна, **1968**, № 6, 33.
103. М. М. Чоциева, Ю. В. Бресткин, Ж. прикл. хим., **39**, 2354 (1966).
104. Е. М. Могилевский, М. А. Гинзберг, Р. А. Хургина, Химич. волокна, **1965**, № 1, 54.
105. T. N. Kleinert, Text. Rundschau, **14**, 249 (1959).
106. T. N. Kleinert, Pulp. and Paper Mag., Canada, **57**, No. 1, 91, 102 (1956).
107. D. M. MacDanald, Tappi, **48**, 708 (1965).
108. T. N. Kleinert, Pulp and Paper Mag. Canada, **56**, 208 (1955).
109. I. Guenne, O. Samuelson, L. Thede, Svensk Papperstidn., **71**, 161 (1968).
110. H. Weber, E. Husemann, J. prakt. Chem., **161**, 20 (1942).
111. T. N. Kleinert, F. Sieber, Holzforschung, **9**, 15 (1955).
112. Н. С. Маят, О. П. Голова, И. И. Николаева, Высокомол. соед., **6**, 1693 (1964).
113. O. Samuelson, L. Thede, Tappi, **52**, 99 (1969).
114. O. Samuelson, L. Thede, Acta chem. Scand., **22**, 1913 (1968).
115. I. Schurz, Papier, **18**, 437 (1964); Химия и технол. полимеров, **1965**, № 6, 51.
116. J. A. Mottot, Tappi, **46**, 586 (1963).
117. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, З. И. Кузнецова, ДАН, **86**, 301 (1952).
118. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 374.
119. M. L. Kremet, Trans. Faraday Soc., **59**, 2535 (1963).
120. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 51.
121. M. Avgamoff, Y. Sprinzak, Proc. Chem. Soc., **1962**, 150.
122. H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis, A. F. Bickel, Proc. Chem. Soc., **1962**, 279.
123. H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis, A. F. Bickel, Tetrahedron Letters, **21**, 1383 (1963).
124. G. A. Russel, E. G. Janzen, H. D. Becker, F. J. Smentowski, J. Am. Chem Soc., **84**, 2652 (1962).
125. G. A. Russel, E. G. Janzen, Там же, **84**, 4153 (1962).
126. G. A. Russel, A. J. Moye, K. Nagpal, Там же, **84**, 4154 (1962).
127. G. A. Russel, E. G. Janzen, E. T. Strom, Там же, **84**, 4155 (1962).
128. W. von Doering, R. M. Haines, Там же, **76**, 482 (1954).
129. И. А. Казарновский, А. Б. Нейдинг, ДАН, **86**, 717 (1952).
130. С. А. Binton, E. S. Halberstadt, A. J. Everett, G. J. Minkoff, Nature, **161**, 172 (1948).
131. С. А. Binton, G. J. Minkoff, J. Chem. Soc., **1949**, 665.
132. С. А. Binton, Nature, **163**, 444 (1949).
133. A. Meller, J. Polymer Sci., **51**, 99 (1961).
134. G. Machell, G. N. Richards, Tappi, **41**, 12 (1958).
135. W. M. Corbett, J. Kidd, Там же, **41**, 137 (1958).
136. О. П. Голова, Н. И. Носова, Е. А. Андриевская, Л. А. Волкова, Высокомол. соед., **7**, 1619 (1965).