

關於近代纖維化學的幾個問題 (續)

З. А. Роговин

在纖維素大分子基本環節中伯醇基和仲醇基相對的反應能力

闡明這些問題是有巨大意義的。關於纖維素酯化反應更深的研究，及製得的纖維素衍生物，特別是它的酯類的化學相似性和性質的研究。在酯化和取代反應中，纖維素大分子中那一種醇基、伯醇基還是仲醇基更活潑？這個問題的提法在邏輯上是不正確的，因此對它可以不回答。通常認為，伯醇基更活潑些，在各種酯化反應中，它們首先起反應^[60,61]。正如以下將證明的，對某些酯化反應這個假設是正確的，但它沒有普遍的意義，以及在很多情況下與事實不符合。

必須考慮到，在很多情況下，結構的不同種類的影響，因而在分子間互相作用不同強度的影響，超過伯醇基和仲醇基反應能力不同的影響。在大分子或環節的定向程度較小的纖維區段內的情況下，開始時，所有基本環節的三個醇基均起了反應，在它們之間的距離較大，以及相應的在分子間互相作用的強度較小。例如，在溫和條件下，在多相介質中，不經預先膨脹的纖維素的乙酰化，實現了這些酯化反應進行的條件。在這種條件下，得到的低級酯化的纖維素乙酸酯，部分溶解於氯仿中^[57]。這表明，個別的大分子實際上完全被乙酰化。相應的數據列如表 4。

表 4 在多相介質中，酯化的低級乙酰化纖維素製品在氯仿中的溶解度

在不溶產物中，乙酰基的百分數		在氯仿中的溶解度 (按物質重量的 %)	在溶解部分，乙酰基的百分數
氯仿提取之前	提取之後		
7.1	1.1	11.3	43.0
17.6	2.9	37.2	43.8
26.6	7.0	58.9	44.3
23.1	3.9	49.1	44.1

關於低級乙酰化的纖維素乙酸酯在氯仿中的溶解度，在前一些時候已得到相似的數據^[60]。

這個結論為在偏光顯微鏡中，部分乙酰化纖維素製品的研究所證實；這種部分乙酰化纖維素製品是在酸催化劑存在下，多相介質中，由乾燥的纖維素酯化而得。纖維的某些區段內含有三乙酰纖維素，而另外的纖維區段，纖維素卻沒有被乙酰化。假若採用外層處理過的(Инклюдированная*)纖維素作為原料來乙酰化，則低級酯化的製品在氯仿中的溶解度降低下來，以及在某些區段纖維的折光指數的差數大大減小了。因此，對外層處理過的纖維素，結構對於酯化過程的影響大大地變小，而伯、仲醇基不同的反應能力對於乙酰基分佈的比例有着主要的影響。例如，外層處理過的纖維素(棉花和苧麻)在溫和條件下(乙醇和吡啶的混合物，在 60°)乙酰化，已確定：一個醇基乙酰化較快(1 天)；第二個基要 9 天；第三個基很慢(27 天)^[57]。

除了乙酰化外，其他的反應如水合作用，用 D₂O 的置換，硝化作用** 到現在還沒有進行在天然和外層處理過的纖維素製品中進行取代或加成反應條件比較的研究。這些反應的研究，

* 原文 Инклюдированная, 未查到確切的譯意，譯文可能不當，請注意，下同——譯者註。

** 此處係指硝酸酯化作用，下同——譯者註。

對纖維素分子各種官能團在各種加成和取代反應中比較反應能力的研究具有重大的意義。

爲了測定在酯化過程中，纖維素大分子的不同的醇基相對的活潑性擬定了各種方法，這些方法是以在沒有完全酯化的纖維素製品中，測定游離的伯、仲醇基(未被酯化的)對比的量爲基礎。大多數這些方法以測定游離的伯醇基爲基礎。屬於這些方法的是：三苯甲基化作用；甲苯磺酰化(Тозилирование)繼以碘取代位於伯醇基上的甲苯磺酰基；硝化繼以碘取代在伯醇基上被引入的 $\text{ONO}_2^{[62]}$ 。這些方法不完全是選擇的。例如，雖然在三苯甲基化的條件下，伯醇基酯化快得多(15—50 倍)，但是在另外一種情況下，假若這種基團(伯醇基)的量不多，仲醇基也能部分地起了三苯甲基化作用^[63]。在甲苯磺酰化之後，繼以碘取代甲苯磺酰基，位於仲醇基^[64]上的甲苯磺酰基，有時可以用碘化鈉與之作用^[64]。在很多情況下，在伯醇基上的甲苯磺酰基，不完全被碘取代^[65]。但是上述副反應進行的可能性，對所得結果改變不大。因此，這些方法可以應用於在沒有完全被酯化的纖維素製品中，游離伯醇基的測定，並採用三苯甲基化作用的方法更加合理些。

測定游離仲醇基含量的方法，特別是分別測定在 2 和 3 位醇基的方法是不大可靠的。最近幾年工作的結果證明，在部分酯化的纖維素中，藉與 HIO_4 互相作用，測定仲醇基(磷二醇基)的總含量，在大多數情況下是不十分可靠的。在一定條件下，高碘酸不僅使處於隣位的兩個仲醇基氧化，而且正如使纖維素酯皂化一樣，在很多情況下使纖維素醚皂化。正如在適當的標本所證明的^[66]：沒有含有游離醇基的 2, 3, 4, 6-四甲基纖維素製品，以及在沒有含有磷二醇基的 2, 3, 6-三甲基纖維素和 2, 4, 6-三甲基纖維素製品，在高碘酸鹽作用的條件下，只有在高碘酸使甲氧基消失時，才能够被氧化。

現時尚沒有分別測定在 2 和 3 位游離仲醇基的方法。Timmel^[52]採用了他自己研究出的新方法，企圖分別測定在 2 和 3 位游離的仲醇基。但是，所得結果，特別是在 3 位游離仲醇基的測定，尚且不能認爲是有充分根據的。

關於纖維素大分子的伯醇基和仲醇基的相對反應能力測定的問題，在各種酯化和取代反應中，種種條件下進行的過程，到現在還沒有進行系統的研究。很多學者所得到的結果，對研究個別的纖維素酯類結構上、在說明某些部分問題時，往往不相一致，從而不能用來建立這些問題的基本規律。同時，還缺乏在單相和多相介質中，纖維素酯化過程相平行的研究。

在纖維素酯的製備方面，伯醇基更活潑些(假若製品結構的影響不超過醇基不同的反應能力)。對於纖維素乙酰化的過程，特別是在單相介質中，溶於乙酸中^[67]的纖維素二乙酸酯的繼

表 5 纖維素二乙酸酯繼續乙酰化的條件，對於伯醇基和仲醇基*乙酰化速度對比關係的影響

原 來 產 物 的 乙 酰 化			乙 酰 化 的 條 件		伯醇基和仲醇基 乙酰化速度的對 比關係
乙酰基的百分數	對一個基本環節，游離醇基的量		催 化 劑	溫 度 °C	
	伯 醇 基	仲 醇 基			
37.7	0.36	0.39	無	100	4:1
33.4	0.46	0.67	無	100	7:1
33.2	0.58	0.57	無	20	16:1
33.4	0.46	0.67	無	20	10:1
33.2	0.58	0.57	HClO ₄	20	2.5:1
33.2	0.58	0.57	H ₂ SO ₄	20	2.5:1
33.4	0.57	0.57	ZnCl ₂	20	5.0:1

* 乙酰的量是對一個基本環節用 1 克分子。

續乙酰化問題研究的最詳細^[67]。以乙酰氯或乙酐進行乙酰化，應用三苯甲基化法測定在纖維素乙酸酯中游離伯醇基的量。所得結果非常明顯地表明：在這些條件下，伯醇基進行的過程比仲醇基乙酰化快些，並且決定於乙酰化的過程，伯醇基和仲醇基酯化速度的對比在很大範圍內變化着——從 2.5:1 到 16:1。相應的實驗數據列如表 5。

從表 5 的數據看到，在單相介質中，酯化反應進行的愈慢，伯醇基和仲醇基反應能力的差數愈大。例如，用乙酐酰化，在沒有催化劑，在 20° 時，酯化時間 2000—2200 小時的條件下，伯醇基乙酰化的速度比仲醇基乙酰化的速度大到 16 倍。在同樣條件下，有催化劑存在時，反應的時間總共 1 小時，而伯醇基酯化的速度祇有仲醇基酯化速度的 2.5 倍。

用作乙酰化和皂化的催化劑的性質，對於纖維素二乙酸酯製品中伯醇基和仲醇基散佈的性質，具有巨大的影響。相應的實驗數據列如表 6。

表 6 在乙酰化和皂化時，所用催化劑的性質，對於在纖維素二乙酸酯製品中游離伯、仲醇基對比關係的影響

進 行 反 應 的 條 件	乙 酰 基 的 百 分 數	游 離 醇 基 的 總 數 (就一個基本環節而言)	伯 醇 基 的 量 (羥基總數的百分比)
有少量 H_2SO_4 時，乙酰化和水解	40.4	0.48	33
有少量 H_2SO_4 時，乙酰化和水解	31.6	1.27	25
昇高 H_2SO_4 的量，進行乙酰化	41.4	0.38	60
用 $ZnCl_2 + HCl$ 乙酰化和水解	40.0	0.52	28

因此，伯醇基和仲醇基酯化速度的對比，不僅決定於酯化所用試劑的性質，而且決定於進行反應的條件，特別是催化劑的性質及反應的絕對速度。這種情況，就必須考慮到關於纖維素大分子的伯醇基和仲醇基相對反應能力的研究。

關於伯醇基乙酰化巨大速度的數據，同時也由簡單的脂肪族伯醇和仲醇乙酰化速度的研究得到的結果所證明。已證明^[68]：在沒有催化劑存在時，伯醇（丙醇、丁醇）乙酰化的速度為相應的仲醇乙酰化速度的 4 倍。

值得指出：假若纖維素分子中，伯醇基乙酰化的速度大於仲醇基，則其逆反應的進行（纖

表 7 關於伯醇基和仲醇基乙酰化反應和乙酰基皂化*反應活化能的值

	伯 醇 基		仲 醇 基	
	乙 酰 化	皂 化	乙 酰 化	皂 化
	無 催 化 劑			
ϵ 千卡/克分子	11.0±1.3	14.3±1.4	24.6±1.0	20.6±0.4
ΔH (25°) 千卡/克分子	10.4	13.7	24.0	20.0
ΔS (25°) 千卡/克分子	-49.9	-39.2	-18.7	-24.1
ΔF (25°) 千卡/克分子	25.2	25.4	35.7	27.2
	有 催 化 劑			
ϵ	10.3±1.8	16.1±5.8	13.4±0.6	8.5±0.2
ΔH	9.7	15.5	12.6	7.9
ΔS	-47.4	-20.6	-46.2	-54.9
ΔF	23.8	24.3	26.6	25.3

* ϵ ——活化能 ΔH ——活化熱 ΔS ——活化熵 ΔF ——自由能。

纖維素三乙酸酯的皂化),仲醇基的皂化速度大於伯醇基的皂化速度。這個驟然看來出乎意外的事實,是由於纖維素三乙酸酯的皂化,必須考慮到同時進行着兩個過程——醇基的繼續乙酰化和乙酰基的皂化。正如 Hiller^[49]證明的,對伯醇基來說平衡向酯化方面移動,對仲醇基來說平衡向皂化方面移動。Hiller 所得到的數據,關於用 94—97% 乙酸在有或沒有催化劑存在時,處理纖維素二乙酸酯的條件下,伯醇基和仲醇基的皂化和乙酰化反應的活化能,以及這些反應其他熱力學的特徵數據列如表 7。

在表 7 中所列的結果具有重大的意義,從它們可以看到下列幾點:

1. 伯醇基乙酰化反應的活化能低於仲醇基。這些區別,特別顯著的是在沒有催化劑存在下緩慢進行的過程中。

2. 伯醇基乙酰化反應的活化能低於同一個基團皂化的活化能。

3. 對於仲醇基,觀察到相反的對比關係,因此反應是酯化的羥基向皂化方面移動。

在表 7 中所列關於纖維素大分子的醇基乙酰化反應活化能的值,與對簡單醇類相似的反應的活化能值相符合。

與伯醇基相比較,仲醇基皂化速度巨大速度的數據,也為其他學者的工作所證實。例如,按照 Malm 及其共同工作者們的數據^[69,70],在部分皂化的纖維素乙酸酯中,當乙酰基含量從 44 降低到 30.2% 時,伯醇基對游離醇基總數的比從 70 下降到 25%。十分重要的是:這種很大的對比關係的改變,決定於皂化混合物中水的百分數。增大皂化混合物中水含量的百分比,在同等程度酯化的纖維素二乙酸酯製品中,伯醇基的含量增大。按照這些學者的數據,皂化時,皂化溫度或催化劑性質的變化,不影響在纖維素二乙酸酯製品中伯醇基和仲醇基對比關係的變化。

在皂化混合物中,水百分數的含量對於伯醇基和仲醇基對比關係變化的影響,是由於:在皂化混合物中,不多量水的條件下,乙酸與更活潑的伯醇基作用,產生了附加的酯化反應,從而它們相應的量減小了^[72]。假若纖維素三乙酸酯的部分皂化的過程在其他的介質中進行,在這些介質中(乙二醇二醚、丙酮、乙二醇單甲醚)附加的酯化反應不可能發生,則在皂化混合物中,相當增大水含量的條件下(從 2 到 20%),僅僅使反應加快,而不改變伯醇基和仲醇基的對比關係。

具有重大意義的是:在同等程度酯化的纖維素二乙酸酯製品中,建立游離伯醇基和仲醇基的對比關係,和纖維素二乙酸酯濃溶液被結構化(粘度)間的相互關係。已知^[73]纖維素三乙酸酯皂化的混合物中,水含量愈大,則濃度相同的溶液的粘度愈高。這大約是由於:游離伯醇基的存在,在溶液中大分子締合的可能性增大,從而相應的升高結構化的程度和濃溶液的粘度。

在纖維素二乙酸酯中伯醇基和仲醇基對比關係近似的測定,可藉助於此二乙酸酯比旋光度^[73]的測定而求得。在同等程度酯化的條件下,這些製品比旋光度的值,隨着游離伯醇基的含量,強烈地改變着,伯醇基的量愈大,比旋光度的值愈小。例如,在二乙酸酯的製品中,含有 39.9% 的乙酰基,在 22% 伯醇基(從游離羥基的總數)存在時,具有比旋光度(-1.7°);在 40% 游離伯醇基存在時,比旋光度改變為(-9.4°);以及在 50% 游離伯醇基時,為(-13.4°)。顯然,這種測定部分酯化的纖維素製品的化學不均性的快速的方法,在進一步的處理之後,對於上述製品的組成和性質詳細的特徵,具有重大的意義。

在文獻中沒有關於得到其他類型的纖維素酯類(硝酸酯、硫酸酯以及黃原酸酯的生成)的

醇基比較反應能力系統的研究。在這方面,進一步的研究是具有巨大的意義。

參 考 文 獻

- [1] Детальной по этому вопросу см. З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 11—103.
- [2] З. А. Роговин, Высокомолекулярные соединения, 1949, № 9, стр. 1.
- [3] F. Zapf, Makromol. Chem., 1953, 10, 71.
- [4] H. Haas, J. prakt. Chem., 1942, 161, 113.
- [5] H. Haas, Makromol. Chem., 1949, 2, 217.
- [6] F. Zapf, Makromol. Chem., 1953, 10, 35.
- [7] A. W. Sohn, Makromol. Chem., 1950, 4, 222.
- [8] A. W. Sohn, Ber., 1949, 82, 230.
- [9] Reichenstein, Oppenauer, Helv. Chim. Acta, 1933, 16, 988.
- [10] E. Husemann, O. H. Weber, J. prakt. Chem., 1942, 159, 334.
- [11] H. Staudinger, E. Husemann, Naturwiss., 1941, 29, 534.
- [12] K. Meyer, Mell. Textilber., 1952, 33, 485.
- [13] K. Hess, E. Steuer, Ber., 1940, 73, 669.
- [14] E. Pacsu, J. Pol. Sci., 1947, 2, 565; E. Pacsu, L. A. Hiller, Text. Res., 1946, 16, 243.
- [15] А. А. Стрелихеев, ДАН, 1949, 67, 471.
- [16] З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 19—25; З. А. Роговин, Высокомолекулярные соединения, 1949, № 9, стр. 6.
- [17] P. G. Metha, E. Pacsu, Text. Res., 1949, 19, 625.
- [18] З. А. Роговин, Высокомолекулярные соединения, 1949, № 11, 76.
- [19] R. E. Reeves, L. W. Mazzino, R. Hoffpueener, Text. Res., 1949, 21, 79.
- [20] Janes, Wilhani, Hilbert, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3667.
- [21] П. П. Шорыгин, Химия углеводов, ГХТИ, 1938, стр. 67.
- [22] З. А. Роговин, статья в сборнике «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1949, стр. 165.
- [23] З. А. Роговин, Л. И. Кондрачук, Р. А. Малахов, ЖПХ, 1950, 23, 418.
- [24] З. А. Роговин, В. П. Киселева, Ю. А. Рымашевская, Сообщение о научных работах членов ВХО им. Менделеева, 1951, № 1, 17.
- [25] З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ю. А. Рымашевская, Статья в сборнике «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1952, стр. 148.
- [26] B. Vollmert, Makromol. Chem., 1950, 5, 120.
- [27] Е. Д. Каверзиева, ДАН, 1949, 68, 865; T. P. Nevell, J. Text., Inst., 1951, 42, № 3, T 92.
- [28] Battenberg, Berg, Ber., 1953, 86, 640.
- [29] Segall, Purves, Canad. J. Chem., 1952, 30, 860.
- [30] D. Entwistle, E. H. Cole, N. S. Wooding, Text, Res., 1949, 19, 527, 619.
- [31] А. А. Конкин, Г. С. Смирнова, З. А. Роговин, Труды МТИ, 1954, 13, стр. 99—106.
- [32] Heyns, Craefe, Ber., 1953, 86, 649.
- [33] З. А. Роговин, Ю. А. Рымашевская, ЖПХ, 1953, 26, 191.
- [34] З. А. Роговин, А. Г. Яшунская, Н. А. Шорыгина, ЖПХ, 1949, 22, 865; З. А. Роговин, М. Г. Трейвас, Н. Н. Шорыгина, ЖПХ, 1949, 22, 1214; R. E. Reeves, Ing. Eng. Chem., 1943, 35, 1281; R. E. Reeves, F. F. Darby, Text. Res., 1950, 20, 182.
- [35] Л. М. Виноградова, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Труды МТИ, 1954, 13, стр. 87—89.
- [36] В. И. Шарков, статья в сборнике «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1952, стр. 139.
- [37] А. А. Конкин, Р. А. Крылова, З. А. Роговин, Колл. ж., 1953, 15, 246.
- [38] G. V. Schulz, E. Husemann, Z. phys. Chem., 1942, 52, 1; Z. Naturforsch., 1946, 1, 268; E. Husemann, Makromol. Chem., 1947, 1, 140.
- [39] З. А. Роговин, Высокомолекулярные соединения, 1949, № 9, стр. 11.
- [40] E. Husemann, M. Goeke, Makromol. Chem., 1949, 4, 194.
- [41] G. V. Schulz, Kommerling, Makromol. Chem., 1952, 9, 25.
- [42] R. E. Reeves, B. I. Barrett, L. W. Mazzeno, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4491.
- [43] Clark, Gillespie, J. Am. Chem. Soc., 1930, 50, 2084.
- [44] A. L. Bernoulli, M. Schenk, F. Hagenbach, Helv. Chim. Acta, 1930, 13, 534.

- [45] Л. М. Виноградова, А. А. Конкин, З. А. Роговин, ЖПХ, 1954, **27**, № 12.
- [46] T. Lieser, A. Hackel, Ann., 1934, **511**, 128.
- [47] З. А. Роговин, М. А. Гинзберг, Обмен техническим опытом, Сб. 2 «Искусств. волокно», Гизлегпром, 1952, стр. 52.
- [48] З. А. Роговин, М. Я. Иоффе, ЖПХ, 1939, **12**, 1863.
- [49] L. A. Hiller, J. Pol. Sci., 1953, **10**, 385.
- [50] П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, ЖОХ, 1936, **6**, 1632.
- [51] См., например, Schramek, Alfrey, Faserforsch und Textiltechnik, 1953, **4**, 229.
- [52] T. E. Timmel, Studies in Cellulose Reactions, Stockholm, 1950, стр. 38.
- [53] В. И. Шарков, Г. Д. Парамонова, М. Н. Кликашова, ЖПХ, 1948, **21**, 1073.
- [54] W. E. Roseveare, Ind. Eng. Chem., 1952, **44**, 168.
- [55] З. А. Роговин, Н. В. Шулятикова, Д. И. Мандельбаум, Колл. ж., 1952, **14**, 456.
- [56] Н. В. Шулятикова, О. М. Олевская, Научно-исследовательские труды ВНИИВ, Гизлегпром, 1951, стр. 32.
- [57] H. Staudinger, K. H. Bergin, M. Staudinger, Makromol. Chem., 1953, **9**, 148.
- [58] В. Н. Никитин, ЖФХ, 1949, **23**, 775.
- [59] J. M. Sugihara, M. L. Wolfson, J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 3509; З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 171; Т. Е. Timmel «Svensk. Pappers Tindings», 1953, **56**, 483.
- [60] K. Hess, G. W. Schulze, Ann., 1927, **456**, 55; K. Kanamuru, Helv. Chem. Acta, 1934, **17**, 1463.
- [61] H. Staudinger, W. Dohle, Makromol. Chem., 1953, **9**, 188.
- [62] З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 395; Т. Е. Timmel, Studies on Cellulose Reactions, Stockholm, 1950.
- [63] W. M. Neuron, G. D. Hiatt, C. R. Fordyce, J. Am. Chem. Soc., 1943, **65**, 2449; J. Hoyemann, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 168.
- [64] Hocket, Fletcher, Schiffeld, Goepf, J. Am. Chem. Soc., 1946, **68**, 927; Tipson, Clapp, Criting, J. org. Chem., 1947, **12**, 133.
- [65] P. A. Leven, R. S. Tipson, J. Biol. Chem., 1938, **102**, 317; Ridform, Boyle, Brit. Plast., 1948, **20**, 63; G. I. Malm, J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 2740.
- [66] G. D. Creville, D. H. Notthcote, J. Chem. Soc., 1952, 1945.
- [67] G. I. Malm, L. I. Tange, B. C. Laird, G. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1952, **75**, 80.
- [68] Ping, Sapiro, Linstead, Newitt, J. Chem. Soc., **1938**, 784.
- [69] G. I. Malm, L. I. Tange, B. C. Laird, J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 2740.
- [70] G. I. Malm, L. I. Tange, B. C. Laird, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 2674.
- [71] З. А. Роговин, М. Я. Иоффе, ЖОХ, 1937, **16**, 2167.
- [72] G. I. Malm, L. I. Tange, B. C. Laird, J. Am. Chem. Soc., 1952, **74**, 4105.
- [73] G. Malm, L. J. Tange, B. C. Laird, J. Am. Chem. Soc., 1952, **74**, 4105.