

纖維素大分子內弱鏈節的化學性質

В. И. Иванов

З. И. Кузнецова

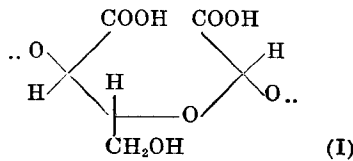
第一報 纖維素大分子內羧基對葡萄糖配醣鍵穩定性的影響

現代對纖維素大分子化學結構詳細的研究，給予很大的重視^[1]。因為現在知道的纖維素大分子化學結構^[2, 3]不能夠解釋纖維素的某些性質。譬如在同一時間，酸性介質中水解常數是不相同的，這項工作雖是近代實用上許多問題所引起，但尚未使人滿意，因為缺乏詳細說明纖維素大分子的化學結構。

在這方面所進行的許多研究，可以見到，纖維素大分子的連接，除了 β -配醣鍵的基本鏈節外，還有較多對酸、碱作用的弱鏈節。這些弱鏈節的化學性質一般尚未確定。纖維素大分子形成弱鏈節的解釋。第一，生物結構。第二，纖維素與其伴生物分離過程中引起的，因不可避免會發生氧化反應^[5, 6]。纖維素在碱性介質中水解作用的穩定性減弱，是與原在 2, 3 和 6 碳原子上存在

羧基有關。

纖維素大分子對酸性介質中水解作用的穩定性減弱與生成五個碳原子的單元^[5]，或者在 Джексона 和 Гудсона^[9]工作的基礎上，與纖維素大分子中存在類型(I)^[6]的結構單元有關。



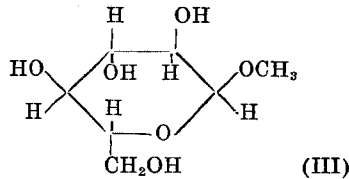
(I)

氧化纖維素分子中生成這樣的結構單元(I)除了其他研究者證實外，我們的工作也證實了。詳細研究纖維素大分子在酸性介質裏，葡萄糖基中 C₂ 和 C₃ 上形成羧基對配醯鍵穩定性的影響，文獻上是沒有的。

上述工作已提出了比較的結果，就是比較在酸性介質中結構型式(I)的氧化纖維素和未氧化纖維素水解作用的速度，結構(I)化合物的水解比普通配醯鍵的化合物要快 50~60 倍。

實驗部分

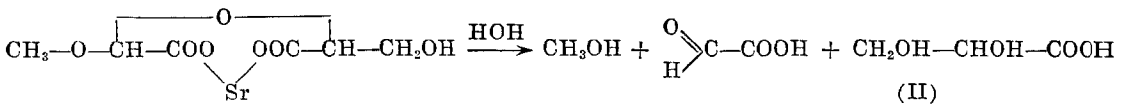
我們以 D'-甲氧基-D-羥甲基二葡萄糖酸的銣鹽*(II)作為氧化纖維素的模型物，採用 α-甲基葡萄糖配醯物(III)作為未氧化纖維素的模型物：



(III)

在 1N HCl 水溶液裏溫度是 60° 和 80°C 條件下，我們研究了(II)和(III)的水解作用。依照由於水解分裂時生成醛基的數量、來判斷 α-甲基葡萄糖配醯物的水解程度，用碘量法 pH = 11^[10] 測定之。

化合物(II)的水解如下所示：



(II)

表 1 D'-甲氧基-D-羥甲基二葡萄糖酸的銣鹽(0.4% 溶液)和 α-甲基葡萄糖配醯物(2% 溶液)在 60°C 下用 1N HCl 水解

D'-甲氧基-D-羥甲基二葡萄糖酸銣鹽			α-甲基葡萄糖配醯物			K 銣鹽
水解時間 (秒)	水解度%	$K \cdot 10^{-4}$ (秒 ⁻¹)	水解時間 (小時)	水解度%	$K \cdot 10^{-6}$ (秒 ⁻¹)	Kα-甲基 葡萄糖配醯物
600	13.09	2.415	2	2.87	3.227	79
1200	21.70	2.040	4	3.42	2.405	
1800	34.15	2.322	6	4.78	2.381	
3600	56.48	2.322	8	5.96	2.135	
			10	7.408	2.143	

相對平均值 $K = 2.27 \cdot 10^{-4}$ 秒⁻¹

相對平均值 $K = 2.85 \cdot 10^{-6}$ 秒⁻¹

已經分離出熔點為 191°C，具 2, 4-硝基苯肼的乙醛酸衍生物，證實了化合物(II)的水解圖式，依生成乙醛酸的數量來判斷水解程度，使用碘量法^[11]來測定，我們這裏所獲得的數據表明了 D'-甲氧基-D-羥基二葡萄糖酸銣鹽的水解比 α-甲基葡萄糖配醯物(表 1, 2)快得多(超過 50 倍)。

* 原文 D'-метоксис-D-гидроксиметилдигликолевой кислоты 未查到其確切有機命名，請注意——譯者註。

表 2 *D'*-甲氧基-*D*-羥甲基二葡萄糖酸鉍鹽(0.4% 溶液)和 α -甲基葡萄糖配醣物
(2% 溶液)在 80°C 下用 1N HCl 水解

<i>D'</i> -甲氧基- <i>D</i> -羥甲基二葡萄糖酸鉍鹽			α -甲基葡萄糖配醣物			<i>K</i> 鉍 鹽
水解時間 (秒)	水解度 %	$K \cdot 10^{-3}$ (秒 ⁻¹)	水解時間 (小時)	水解度 %	$K \cdot 10^{-5}$ (秒 ⁻¹)	<i>K</i> α -甲基 葡萄糖配醣物
150	22.54	1.704	1	9.49	2.440	57
300	39.15	1.656	2	17.06	2.610	
450	41.77	1.201	3	22.81	2.310	
600	56.87	1.402	4	25.42	2.040	
900	66.76	1.100	5	35.72	2.440	
			6	42.02	2.520	

相對平均值 $K = 1.412 \cdot 10^{-3}$ 秒⁻¹

相對平均值 $K = 2.46 \cdot 10^{-5}$ 秒⁻¹

結 論

1. 上述研究化合物 *D'*-甲氧基-*D*-羥甲基二葡萄糖酸鉍鹽(II)和 α -甲基葡萄糖配醣物(III)的例子, 確證了在酸性介質中羧基(COOH)能使縮醛鍵的穩定性大大削弱。
2. 在 2, 3 碳原子上的二元羧基, 能使酸性介質中纖維素大分子葡萄糖配醣鍵嚴重地削弱。

參 考 文 獻

- [1] В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 358.
- [2] I. Freudenberg, G. Blomquist, Ber., **68**, 2070 (1935).
- [3] W. Howorth, The Constitution of Sugars, London, 1929.
- [4] G. Schulz, M. Marx, Das Papier 7, 338 (1953).
- [5] A. Sharpless, Proc. Roy. Soc. London, 225 A, 478 (1954)
- [6] В. И. Иванов, Ж. бум. пром., № 12, 5 (1954).
- [7] В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим., **13**, 4, 281 (1944).
- [8] З. И. Кузнецова, Е. Д. Каверзнева и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 655.
- [9] E. Jackson and S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., **58**, 378 (1936); **59**, 994 (1937).
- [10] А. Н. Белозерский и Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951.
- [11] R. Whistler, E. Linke, and S. Kazeniac, J. Am. Chem. Soc., **78**, No. 18, 4704 (1956).

[劉仁慶譯自 Известия Академии наук СССР, ОХН, 1958 年第 5 期]