



Title	三硝酸セルロースの結晶構造に関する研究（第4報）：三硝酸セルロース分子鎖の骨格形態
Author(s)	林, 治助; Hayashi, Jisuke; 今井, 清 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 65, 97-107
Issue Date	1972-12-16
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41093">https://hdl.handle.net/2115/41093</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	65_97-108.pdf



# 三硝酸セルロースの結晶構造に関する研究 (第4報)

—— 三硝酸セルロース分子鎖の骨格形態 ——

林 治助\* 今井 清\* 渡辺 貞良\*

(昭和47年4月28日受理)

## Studies of the crystal structure of cellulose trinitrate IV

Skeleton conformation of the cellulose trinitrate molecule

Sadayashi WATANABE Jisuke HAYASHI Kiyoshi IMAI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Hokkaido University

### Abstract

All skeleton conformations of the cellulose trinitrate molecule satisfying the existence of a 5-fold screw axis with a fiber period of 25.75 Å were studied by means of calculation.

Chains C1, 2B, B3 or half-boat form glucose residues with various internal rotation angles were examined, since it is possible that glucose residues in the chain of cellulose transform C1 to 2B, B3 or half-boat form during nitration.

Among these, stable molecular conformations with their respective bridge oxygen angles between 108–120° and with no intramolecular steric hindrance were studied.

As a result, it was clarified that only molecular configurations with half-boat glucose residues, in which the rotation angle was 60° or about 300°, were stable, when the molecule has a  $5_2$  screw structure and the screw sense is right handed in a direction from  $C_4$  to  $C_1$ .

And also it was clarified that the chain inevitably changes from the  $2_1$  screw structure in cellulose to the  $5_2$  screw structure in cellulose trinitrate, when the glucose residues in the chain change from the C1 form to the half-boat form.

### 1. 緒 言

従来、三硝酸セルロースの結晶構造に関しては、その単位胞が知られているのみであったが<sup>1),2)</sup>、著者らは前報において初めてその分子鎖形態を報告した<sup>3)</sup>。すなわち三硝酸セルロースは近似的に5回らせん構造をとることを明らかにし、このらせん構造と繊維周期を満足させる分子鎖形態を検討した結果、これらの条件を満足させるためには分子鎖中のピラノース環はセルロースにおけるイス型から、半舟型または舟型に転換していなければならないことを報告した。

前報においては、酸素橋酸素の結合角を109.5°の正四面体角に仮定してピラノース環を連結し、これらを5回らせん構造をとるように配置させた。このとき示す繊維周期が実測値とどの程度に合致するかによって分子鎖モデルの可否を判定した。

\* 応用化学科第四講座

しかしエーテル結合の酸素結合角は、糖類においてもその種類によって  $108^\circ$  から  $120^\circ$  位まであり、かなり異なった値が報告されている<sup>4)</sup>。またセルロース II のモデルと考えられる  $\beta$  セロビオースの酸素橋酸素の結合角は Jaco-bson 等<sup>5)</sup> が  $117.5^\circ$ 、Shirley 等<sup>6)</sup> が  $116.1^\circ$  と報告している。酸素橋酸素の結合角は分子鎖形態の決定に特に大きな影響を与えるので、これを正四面体角または他の一定の角度に固定して分子鎖形態を論ずるのは危険が大きいことがわかった。

そこで本報告では最も信頼できる情報としての繊維周期をまず満足させ、かつ 5 回らせん構造をとるあらゆる分子鎖形態を求めた。そしてこの分子鎖が前述の妥当な範囲の酸素橋酸素結合角をもつか否かを検討した。ピラノース環の相互配置が定まると、環に直結する原子の相対配置も定まり、鎖の基本形態が得られる。これを分子鎖の骨格形態とよぶことにする。これら骨格分子の中には硝酸基の配置を考えるまでもなく、骨格分子鎖自身の内で立体障害を起こすものがあり、まずこれらを除外しなければならない。硬いピラノース環が特殊ならせん構造をとるために存在可能な骨格形態は非常に限定されるはずである。硝酸基を除外した構造、すなわち骨格形状をまずとりあげて考える意義はここにある。

前報では分子模型による定性的検討に止めたが、本報では可能性のある全ての形態の分子鎖について、各種の原子間距離を算出し立体障害<sup>\*1</sup>の有無を組織的に検討した。このようにして妥当な酸素橋酸素結合角をもち、分子鎖内の立体障害も起こさない分子鎖形態を前述のあらゆる形態の中から選び出そうとするものである。

また前報では環の対称性をよくし計算を簡単にするためピラノース環内の C-O 結合長に限り C-C 標準結合長の  $1.54 \text{ \AA}$  を用いて計算した。しかし本報においては環内の C-O 結合長もその標準結合長の  $1.43 \text{ \AA}$  に修正して用いた。このことにより前報では一応可能性が考えられた舟型ピラノース環による分子鎖形態が否定されることになった。このように本報は三硝酸セルロースの分子鎖形態を前報に引き続きさらに詳細に検討せんとしたものである。

## 2. 三硝酸セルロースにおけるピラノース環の環形

セルロースにおけるピラノース環は、C1 イス型であることが知られている。従来セルロース誘導体の分子構造を考える場合、そのピラノース環についても無条件に C1 イス型を想定してきた。しかし三硝酸セルロースのように繊維周期についてセルロースにおける  $10.3 \text{ \AA}$  から  $25.75 \text{ \AA}$  へ、またらせん構造も 2 回から 5 回へ大きな変化をしているものについては、ピラノース環の環形にも変化が予想される。ピラノース環の安定な環形としてイス型の他に舟型を考える必要があるであろう。

最近シクロヘキサンやその他の 6 員環化合物において、2 つの舟型の中間的形である半舟型が舟型よりもむしろ安定な形として存在することが知られている<sup>7)</sup>。従ってピラノース環についても、半舟型が安定に存在し得るものと考えられる。セルロースにおける C1 型グルコース残基では、図 1 に示すように隣接する C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> の水酸基はゴーシュ配置にあり、立体的に接近している。これが硝化により硝酸基に代わると、そのバルキー性のために立体障害を起こし易く、二つの硝酸基をその -N<sub>2</sub>O 平面がともに分子鎖軸にほぼ垂直になるようにおいた場合のみ、かろうじて立体的に納めることが可能となる。しかしこの場合二つの硝酸基は極性の向きをほとんど同じにして上下に重ならなければならない。この結果、硝酸基は互いに大きく反発し、イス型環におけるゴーシュ配置に止まることができずトランス配置に転換すると考えるのが自然であろう。もしこの転換が起これば、図 1 に示すごとく環がひねられてイス型から舟型または半舟型に転換

\*1 原子間距離が vander waals 半径の和より大きい場合を、立体障害なしとする。

する。図1 a)は、C1 イス型環のC<sub>3</sub>が持ち上げられO<sub>3</sub>およびC<sub>3</sub>が軸となる舟型、すなわちB3型になった場合である。また同図 c)はイス型環のC<sub>2</sub>が押し下げられ、C<sub>5</sub>およびC<sub>2</sub>が軸となる舟型、すなわち2B型になった場合である。同図 b)に示すようにC<sub>3</sub>がやや持ち上げられると同時に、C<sub>2</sub>がやや押し下げられると2BとB3型の中間の半舟型となる。2BまたはB3の舟型は、この転換においてC<sub>2</sub>またはC<sub>3</sub>が一方向的に動いたときの両極限の形である。転換はC<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>位の硝酸基の相互反発により生じたものと考え、C<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>が互いに反対方向に動いた半舟型への転換が最も自然のように思われる。

以上三硝酸セルロースにおけるピラノース環の環形は、硝酸基の立体配置から考え、2BまたはB3の舟型および両舟型の中間の半舟型が有力である。しかしセルロースのピラノース環形と同じだという意味ではC1 イス型も可能性がある。そこでこの4種の環形について解析を行なうことにした。

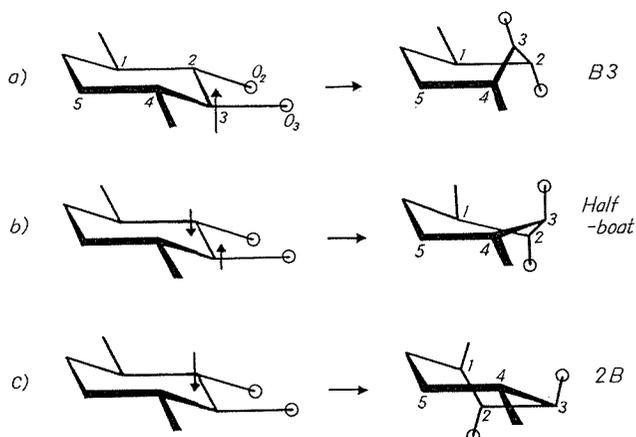


図1 C1型グルコース残基から a) B3型, b) 半舟型, c) 2B型 への転移 (透視図)

### 3. 解析方法

#### 3.1 解析方針

図2はC1 イス型グルコース残基の骨格原子の形態を示したものである。三硝酸セルロースではグルコース残基はエステル化されており、グルコース残基骨格としてしか存在しないのであるが、以下簡略のためこれをグルコース残基とよぶ。

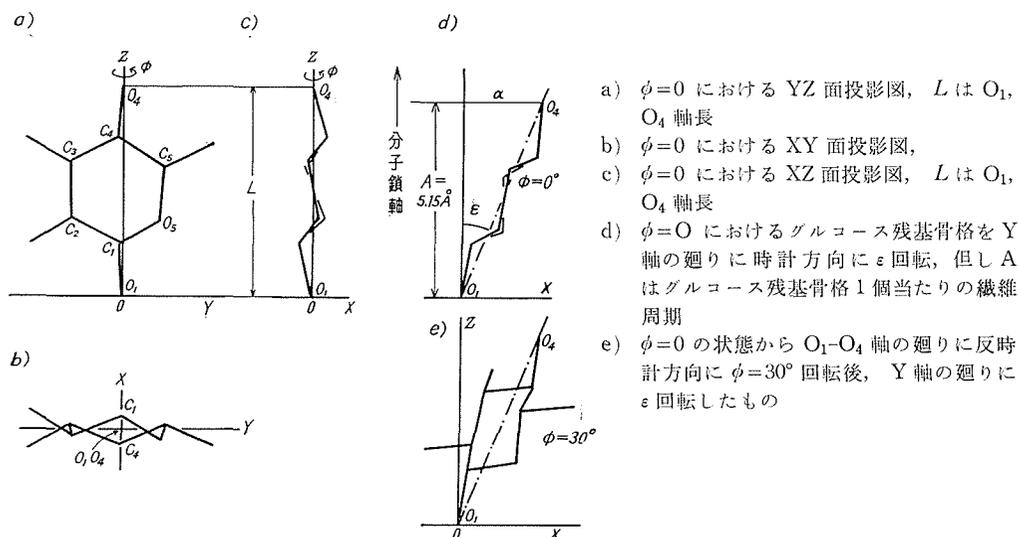


図2 C1 イス型グルコース残基骨格

前報に述べた通り三硝酸セルロースは  $25.75 \text{ \AA}$  の繊維周期をもち<sup>\*2</sup> 周期的に5個のグルコース残基を含む、従ってグルコース残基あたりの繊維軸方向長さ  $A$  は  $5.15 \text{ \AA}$  となる。ピラノース環の環形が定まると環に直結している原子の相対位置も固定するので、酸素橋酸素である  $O_1$  および  $O_4$  間の距離  $L$  も一定となる (図 2 c)。  $L$  の繊維軸方向の長さが  $5.15 \text{ \AA}$  でなければならないから  $O_1-O_4$  は繊維軸に対し一定の傾き  $\varepsilon$  をもつことになる (図 2 d)。従って繊維軸方向からみた  $O_1-O_4$  距離  $\alpha$  は  $\alpha = L \sin \varepsilon$  となる。

図 3 は  $5_1$  および  $5_2$  らせん構造における酸素橋酸素の相対配置を示したものである。図中の番号は下から数えた酸素橋酸素の番号である。1 および 2 番目の酸素は下から1番目のグルコース残基の  $O_1$  および  $O_4$  であり、2 および 3 番目の酸素は2番目のグルコース残基の  $O_1$  および  $O_4$  である。すなわち酸素橋酸素を結ぶ線はグルコース残基の  $O_1O_4$  軸を意味する。図 3 a) は左まわり  $5_1$  構造、b) は左まわり  $5_2$  構造である。繊維軸方向からの投影は a) では  $\alpha$  を一辺とする五角形 b) では  $\alpha$  を一辺とする星型となる。

a), b) の他に逆方向にまわる右まわり  $5_1$  及び  $5_2$  構造があるので計4種類のらせん構造が存在する。ここで左まわりとはグルコース残基の  $O_4$  側から  $O_1$  を見て反時計まわりを指し、時計まわりを右まわりとよぶことにする。

酸素橋酸素のとりうる配置はそのらせん形式に従い、上記の4種類に限定される。しかしこの酸素の位置が定まっても、グルコース残基を酸素橋酸素と結ぶ軸、すなわち  $O_1-O_4$  軸のまわりに回転することにより、分子鎖形態の多様性が生じる。ただし繊維周期内の5つのグルコース残基は、分子鎖が5回らせん構造をとるという条件から各々が異なる独自の回転をすることは許されず、いずれも一定の回転方向と回転角をもつものでなければならない。従って4種のらせん構造についてグルコース残基の形態と回転角  $\phi$  が定めれば分子形態は一義的に定まることになる。

### 3.2 原子座標の算出法

C-C および C-O の原子間距離をそれぞれ  $1.54 \text{ \AA}$  および  $1.43 \text{ \AA}$  とし、環内原子の結合角を正四面体角として、 $C_1$  イス型、2B および B3 舟型、2B と B3 の中間の半舟型の4種のグルコース残基を組み立てる。このグルコース残基を  $O_1$  が原点に、 $O_4$  が原点の真上Z軸上にあり、環の平均平面がX軸にほぼ平行になるように置いて、これを基準位置とする。C1 イス型の場合は Jones<sup>9)</sup> の示した原子座標をそのまま用いた。図 2 a), b), c) に示した投影図はこの基準位置におけるものである。

\*2 三硝酸セルロースの繊維周期は、最初 Naray-Szabó によって  $25.48 \pm 0.5 \text{ \AA}$  が与えられた。この値は Hess らによって  $25.48 \pm 0.14 \text{ \AA}$  に訂正された。著者らは子午線干渉を自記式でトレースして、精確な面間隔を測定し、繊維周期として  $25.75 \pm 0.10 \text{ \AA}$  を得た。

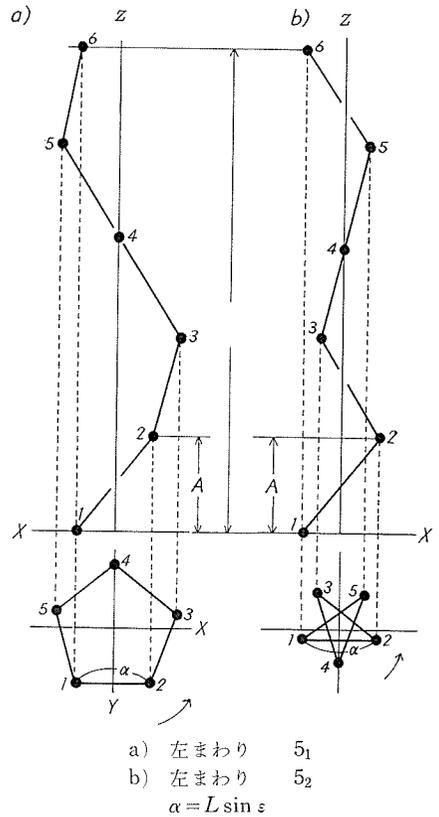


図 3 5回らせんのとり方による酸素橋酸素の配置

表1はB3および半舟型の基準位置における原子座標を計算によって求めたものである。この基準位置を $\phi=0$ の場合とする。

表1 グルコース残基内の原子の基準座標

(単位: Å)

原子	半舟型			B3		
	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
C <sub>1</sub>	0.6371	-0.3990	1.2164	-0.0661	0.2168	1.4120
C <sub>2</sub>	0.7537	0.8141	2.1569	0.2588	-1.0960	2.1487
C <sub>3</sub>	-0.5302	0.9368	2.9986	1.4212	-0.8592	3.1307
C <sub>4</sub>	-0.6504	-0.2832	3.9308	1.0879	0.3433	4.0286
C <sub>5</sub>	-0.0169	-1.5031	3.2686	0.7071	1.5517	3.1651
C <sub>6</sub>	-0.7781	-2.7750	3.6170	1.6069	2.7490	3.5233
O <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	1.8801	0.6638	3.0249	-0.8928	-1.5406	3.0755
O <sub>3</sub>	-1.6659	0.9872	2.1308	2.5159	-0.5707	2.5141
O <sub>4</sub>	0	0	5.1723	0	0	4.8992
O <sub>5</sub>	-0.1398	-1.4193	1.8490	0.8820	1.2201	1.7850
H <sub>1</sub>	-1.6140	-0.7776	0.9997	—	—	—
H <sub>2</sub>	0.8879	1.7048	1.5794	—	—	—
H <sub>3</sub>	-0.4879	1.8309	3.5851	—	—	—
H <sub>4</sub>	-1.6834	-0.4950	4.1094	—	—	—
H <sub>5</sub>	1.0783	1.4379	3.3887	—	—	—

このグルコース残基をO<sub>1</sub>-O<sub>4</sub>軸のまわりに、反時計方向(O<sub>4</sub>からO<sub>1</sub>を見通したとき)に $\phi^\circ$ 回転させる。しかる後にY軸のまわりに角 $\varepsilon^\circ$ 回転させる。図2d)は $\phi=0$ の場合またe)は $\phi=30^\circ$ の場合を示してある。

これで第1グルコース残基内の各原子の座標が決まり、以下第2グルコース残基はらせん軸のまわりに第1グルコース残基を回転させ、らせん軸にそって平行移動させて求めることができる。

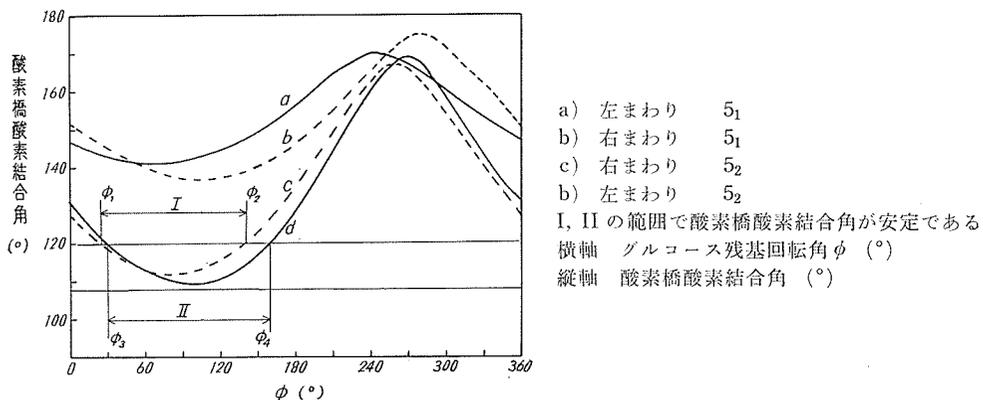


図4 C1イソ型グルコース残基を用いた5回らせん分子鎖形態におけるグルコース残基回転角と酸素橋酸素結合角との関係

#### 4. C1 イス型グルコース残基よりなる 5 回らせん分子鎖形態の検討

C1 イス型グルコース残基を用いる場合、 $L=5.53 \text{ \AA}$ 、 $\varepsilon=21^\circ 25'$ 、 $\alpha=2.02 \text{ \AA}$ である。従って酸素橋酸素の結合角は $\phi$ の函数として表わされる。図4にこの計算結果を示す。

図5はイス型グルコース残基よりなる右まわり $5_2$ 構造のグルコシッド結合のまわりの状態を示したものである。矢印で結んだのは、隣接グルコース残基間で立体障害を起こすおそれのある原子の組み合わせである。ここで原子記号にダッシュを付したのは隣りのグルコース残基に属する原子を意味する。

これらの原子間距離も $\phi$ のみの函数となる。この距離が両原子の van der waals 半径の和より大であれば立体障害の可能性は起こらないであろう。酸素橋酸素結合角と立体障害の観点から各らせん形態の可能性を検討する。

(a) 左まわり $5_1$ ; 酸素橋酸素結合角 $\beta$ は最小値でも $141^\circ$ であり、いかなる $\phi$ においても前述の妥当な $\beta$ の範囲( $108\sim 120^\circ$ )よりも著しく大きすぎ、このような分子鎖形態をとる可能性は少ないであろう。

(b) 右まわり $5_1$ ;  $\beta$ の最小値は $137^\circ$ であり、右まわり $5_1$ と同様可能性は少ない。

(c) 右まわり $5_2$ ;  $\phi$ が $30\sim 160^\circ$ の範囲において $\beta$ は妥当な範囲の値を示す。図6に右まわり $5_2$ のとき最も接近の可能性がある。 $C_6-O_2'$ および $O_3-H_1'$ の原子間距離を $\phi$ の函数として示してある。O子およびH原子の van der waals 半径の和は $2.6 \text{ \AA}$ 、C原子およびO原子の van der waals 半径の和は $3.4 \text{ \AA}$ であるから、 $C_6-O_2'$ および $O_3-H_1'$ がともにその van der waals

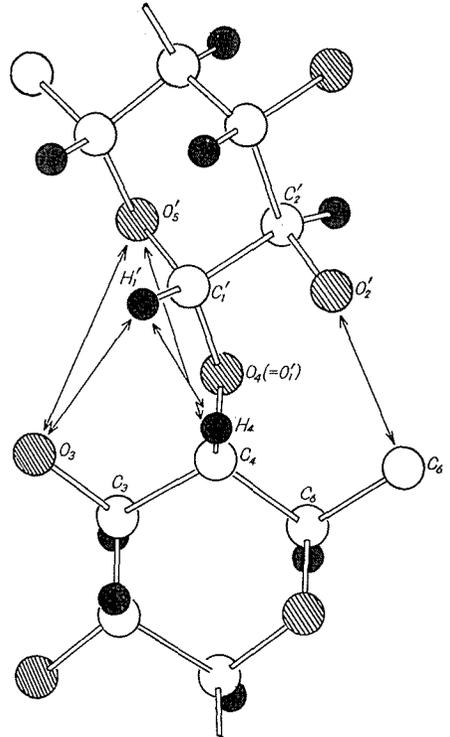


図5 分子鎖内の立体障害の可能性 (C1 イス型グルコース残基, 右まわり $5_2$   $\phi=0^\circ$ の例)

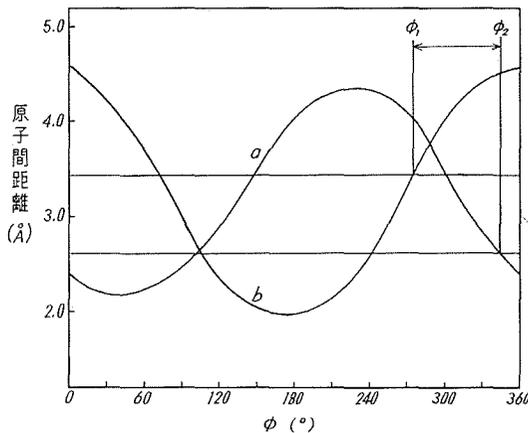


図6 C1 イス型グルコース残基を用いた右まわり $5_2$ らせん構造の分子鎖内の近接原子間距離

- a)  $O_3-H_1'$  間距離  
 b)  $C_6-O_2'$  間距離  
 a' O-H van der waals 距離  
 b' C-O "  
 $\phi_1\phi_2$  間で分子鎖内の立体障害がない  
 横軸 グルコース残基回転角  $\phi$  ( $^\circ$ )  
 縦軸 原子間距離 ( $\text{\AA}$ )

距離より大きい値をとるのは、 $\phi=275\sim 345^\circ$ の間だけである。従って酸素橋酸素結合角が安定でかつ立体障害の可能性がない $\phi$ は存在しない。

(d) 左まわり $5_2$ ;  $\phi$ が $30\sim 130^\circ$ の範囲において $\beta$ は妥当な範囲の値を示す。図7に左まわり $5_2$ のときの $O_3-O_5'$ ,  $O_6-O_2'$ および $C_4-O_5'$ の原子間距離を示してある。O-Oのvan der waals距離を $2.8\text{ \AA}$ とすると、 $\phi=270\sim 285^\circ$ の間だけである。従ってこのらせん形態の可能性も少ない。

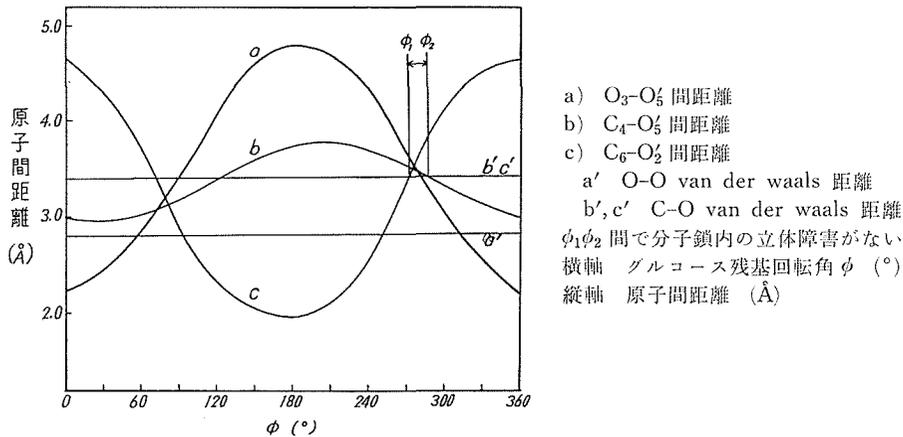


図7 C1 イス型グルコース残基を用いた左まわり $5_2$ らせんの分子鎖内における近接原子間距離

以上の結果、グルコース残基がイス型をとる限り、いずれのらせん形態も可能性が少ないことがわかった。

## 5. 2B および B3 舟型グルコース残基による分子鎖形態

2B および B3 舟型グルコース残基の $O_1-O_4$ 距離 $L$ はいずれも $4.90\text{ \AA}$ である。これはグルコース残基あたりの繊維周期 $5.15\text{ \AA}$ よりも短い。従ってO- $O_4$ 軸を垂直に立てても5個のグルコース残基で $24.5\text{ \AA}$ にしかならず、三硝酸セルロースの繊維周期 $25.75\text{ \AA}$ に比べ $1.25\text{ \AA}$ も短い。従ってらせん構造の形態を考えるまでもなく、三硝酸セルロースのグルコース残基が2BまたはB3舟型をとる可能性はない。前報においては半舟型のほかに2B, およびB3舟型による分子鎖形態も可能性があることを報告した。前報ではピラノース環内のC-O結合長を簡便化のためにC-C結合長と同じ $1.54\text{ \AA}$ としたため、グルコース残基の $O_1-O_4$ 距離が $5.16\text{ \AA}$ となった。そして右まわり $5_1$ のとき $O_1-O_4$ 軸がほとんど垂直になり、かろうじて繊維周期を満足することができたのである。今回の精密な計算の結果、舟型グルコース残基の可能性はないことがわかった。

## 6. 半舟型グルコース残基による分子鎖形態

2B と B3 の中間の半舟型グルコース残基を用い、右まわり $5_1$ および $5_2$ , 左まわり $5_1$ および $5_2$ の4種のらせん構造を組立て、各形態につき $\phi$ に対する酸素橋酸素の結合角を計算した。この場合 $L=5.17\text{ \AA}$ ,  $\epsilon=21^\circ 41'$ ,  $\alpha=20.04\text{ \AA}$ である。この結果を図8に示した。図9は半舟型グルコース残基右まわり $5_2$ 構造におけるグルコシッド結合のまわりの状態を示した。矢印で結んだ原子は図5の場合同様、立体障害を起こすおそれのある原子の組み合わせである。イス型の場合、問題になった $C_5-O_2'$ や $O_3-H_1'$ の距離が広がる反面、 $C_6-H_1'$ や $H_3-O_5'$ 等が立体障害を起こす可能

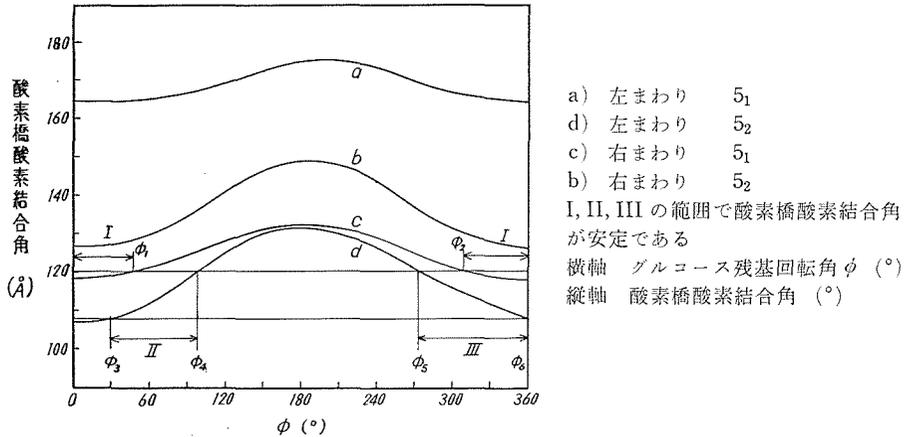


図8 半舟型グルコース残基を用いた分子鎖におグルコース残基回転角と酸素橋酸素結合角の関係

性が出てくる。図10は半舟型右まわり $5_1$ および $5_2$ 構造における $C_6-H_1'$ の原子間距離を $\phi$ に対して示したものである。また図11は半舟型右まわり $5_2$ 構造について $H_3-O_5'$ および $H_4-H_1'$ の原子間距離を $\phi$ に対して示したものである。

(a) 左まわり $5_1$ ；この場合の酸素橋酸素結合角は図8(a)に示すごとく、最小値でも $164^\circ$ と著しく大きく、この構造が存在する可能性はほとんどない。

(d) 右まわり $5_1$ ；この場合の酸素橋酸素結合角 $\beta$ は図8(c)に示すごとく $\phi$ が約 $50^\circ$ 以下、または約 $310^\circ$ 以上で $\beta$ の妥当な範囲 $108\sim 120^\circ$ 内の値を示す。しかし図10(b)に見られるように $C_6-H_1'$ 距離は全ての $\phi$ にわたってその van der waals 距離 $3.2 \text{ \AA}$ よりも短く、特に $\beta$ が妥当な値を示す $\phi$ の付近で最も短くなる。従ってこの構造も存在する可能性はほとんどない。

(c) 左まわり $5_2$ ；この場合の酸素橋酸素結合角を図8(b)に示した。結合角は最小値でも $127^\circ$ であり、 $\phi$ の全域で $120^\circ$ よりも大きい値を示す。従ってこの構造も存在の可能性はほとんどない。

(b) 右まわり $5_2$ ；この場合は $\phi$ が $30\sim 100^\circ$ および $275\sim 360^\circ$ の範囲において酸素橋酸素の結合角は $108\sim 120^\circ$ の妥当な値を示す。図10(a)および図11(a)に示すように $C_6-H_1'$ および $H_3-O_5'$ の距離も $\phi$ の全域でその van der waals 距離より大で立体障害のおそれはない。

しかし $H_4-H_1'$ の距離は $\phi=180^\circ$ 前後を除いていずれもその van der waals 距離 $2.4 \text{ \AA}$ より小さく、酸素橋の結合角からその存在の可能性が考えられる $\phi < 10^\circ$ または $\phi > 260^\circ$ では $2.1 \text{ \AA}$ 以下である。

著者らは、さきにセルロースIおよびIIの分子鎖形態についても検討を行なったが、考え得る全ての分子鎖形態において、 $H_4-H_1'$ の原子間距離が van der waals 距離以上になる形態は存在

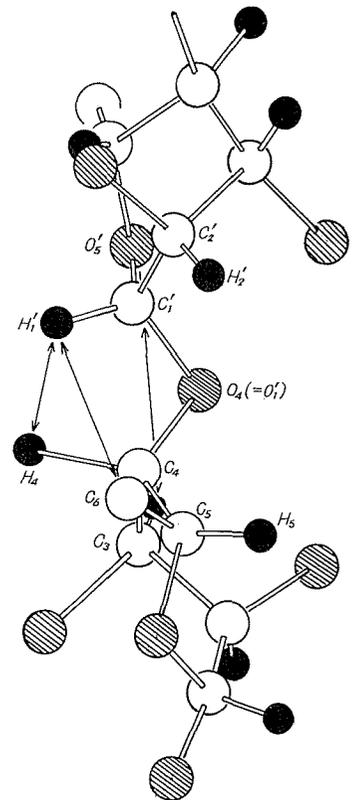


図9 分子鎖内の立体障害の可能性(半舟型グルコース残基、右まわり $5_2$   $\phi=0$ の例)

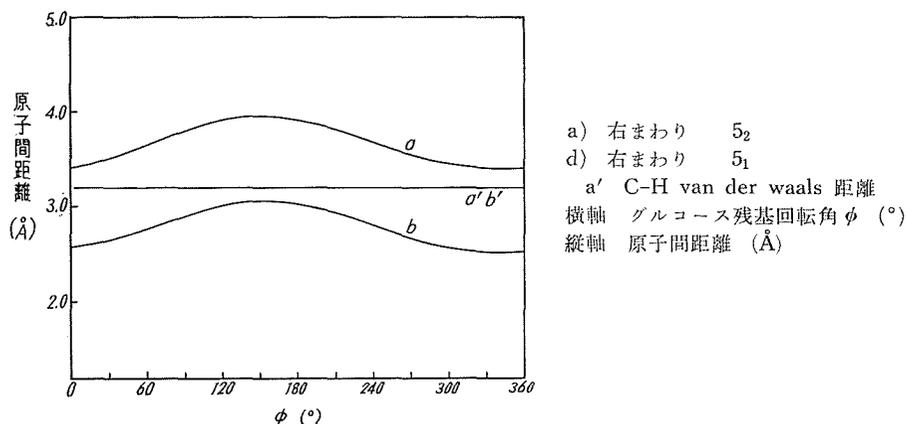


図10 半舟型グルコース残基を用いた分子鎖内の  $C_6-H_1$  間距離

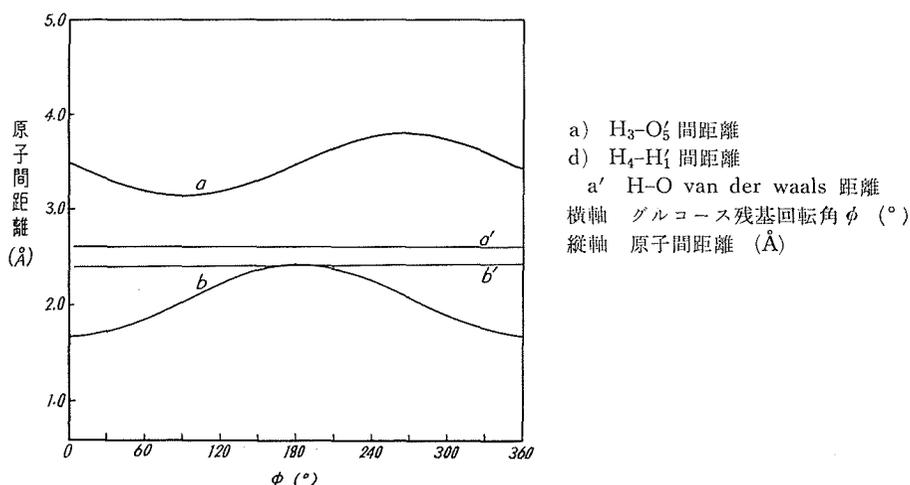


図11 半舟型グルコース残基を用いた右まわり  $5_2$  らせん分子鎖内の近接原子間距離

しない事を知った。また著者らは多くの情報から、セルロースとして最も可能性があると考えられる形態の  $H_4-H_1'$  距離は  $1.9 \text{ Å}$  前後であり、酸素橋の結合角は約  $110^\circ$  であることを知った。

三硝酸セルロースについても  $1.9 \text{ Å}$  前後の  $H_4-H_1'$  距離が許されるならば、右まわり  $5_2$  構造で  $\phi$  が  $60^\circ$  または  $300^\circ$  前後が可能性のある形態となる。

$\phi$  が  $60^\circ$  前後では酸素橋の結合角は  $110^\circ$  位であり、 $\phi$  が  $300^\circ$  前後ならば結合角は  $116^\circ$  位になる。すなわち  $\phi$  が  $60^\circ$  前後の分子鎖では酸素橋酸素の結合角がセルロースの場合とほとんど同じということになる。

以上の結果から半舟型グルコース残基よりなる三硝酸セルロースの分子鎖形態は、次の場合にのみ立体的に可能である。すなわち右まわり  $5_2$  らせん構造で  $\phi$  が  $60^\circ$  または  $300^\circ$  付近の場合であり、特に  $\phi$  が  $60^\circ$  付近の場合に存在の可能性が最も強いと考えられる。

## 7. 分子鎖の2回らせん構造から5回らせん構造への転換

今まで三硝酸セルロースの分子鎖骨格形態を繊維周期と5回らせん構造を満足する形態につ

いて、組織的に解析してきた。しかしまた三硝酸セルロースの分子鎖は2回らせん構造のセルロースの分子鎖から合理的に転換できるものでなければならないので、この観点からの検討を行った。

図12(a)は $\phi=0$ のときのイス型ピラノース環と酸素橋酸素を繊維軸方向から見た図であり、b)は $2_1$ らせんにおける連続するピラノース環の投影図である。

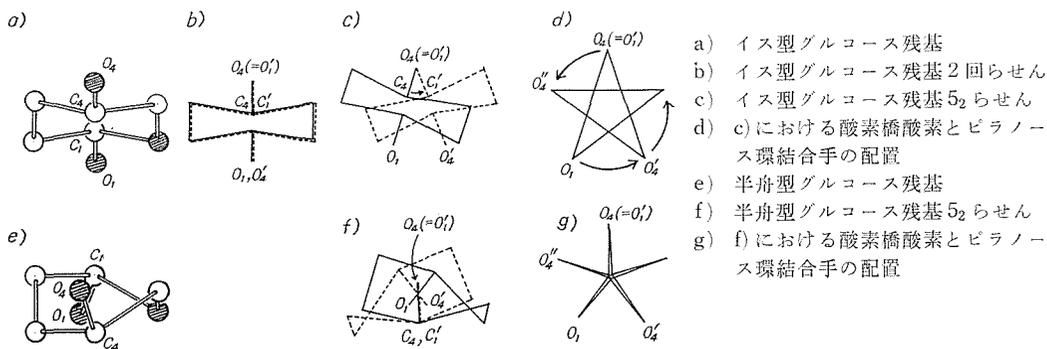


図12 イス型グルコース残基2回らせんから、イス型および半舟型 $5_2$ らせんへの変化

分子鎖がイス型グルコース残基のまま2回らせん構造から $5_2$ らせんに転換するためには、図12(c)に示すごとく、 $\overline{C_4O_4}$ と $\overline{O_1C_1}$ が今までの相対的配置から $36^\circ$ 回転しなければならない。 $5_1$ らせんに転換するためには $108^\circ$ 回転しなければならないことになる。しかし正確に $36^\circ$ あるいは $108^\circ$ 回転しなければならない必然性は何もない。

図12(e)は半舟型ピラノース環と酸素橋酸素を繊維方向から見た図である。 $\overline{C_4O_4}$ 、 $\overline{C_1O_1}$ はイス型の場合は平行であったが、この場合には $4\pi/5=144^\circ$ に非常に近い角度で交わっている。このためにC1型 $2_1$ らせん構造(c)図から、半舟型 $5_2$ らせん構造(f)図およびg)図へ変わるとき、 $\overline{C_4O_4}$ と $\overline{C_1O_1}$ の相対的配置はほとんど変化しない。すなわちC1イス型 $2_1$ らせんから酸素橋酸素のまわりにほとんど回転することなしに、必然的に半舟型 $5_2$ らせんへと変化することになる。このことをさらによく示すためこの様子を図13に示した。

セルロースの2回らせん構造では $O_5'$ 、 $C_2'$ 、 $C_3'$ および $C_5'$ を含む面は次のグルコシッド結合における $O_5'$ 、 $C_2'$ 、 $C_3'$ および $C_5'$ を含む面を $\pi$ だけらせん軸のまわりに回転せしめた関係にある。これが環が半舟型になったことにより $O_5'$ 、 $C_2'$ 、 $C_3'$ および $C_5'$ 面は $O_5'$ 、 $C_2'$ 、 $C_3'$ および $C_5'$ 面をらせん軸のまわりに、右まわり $4\pi/5$ 回転した位置にくる。このために環がイス型から半舟型に転換すれば分子鎖は自動的に右まわり5回らせん2回ヘリックス( $5_2$ )構造に転換せざるを得ない。

セルロースが硝化によって2回らせん構造から5回という奇数次の一見つながりのないようならせん構造に転換

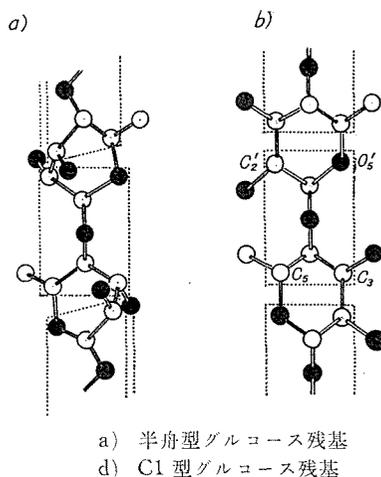


図13 グルコース残基がC1型から半舟型に変わったときの分子鎖の変化

する理由がこれで非常によく説明がつく。2回らせん構造からの転換において酸素橋酸素の結合角がセルロースのそれと変わらないとすると、繊維周期も自動的に定まる。この値は三硝酸セルロースの実測繊維周期  $25.75 \text{ \AA}$  にほぼ一致する。

分子鎖形態の立体的存在の可能性という機械的計算の結果から、最も可能性の高いものとして選び出された半舟型ピラノース環、右まわり  $5_2$  構造が硝化によるセルロース構造の最も自然な変化という見地から予想された構造と完全に一致したわけである。赤外の結果も硝化によってピラノース環の形態が大きく変化したことを示している。

計算の結果ではこの分子鎖の  $\phi$  は  $60^\circ$  または  $300^\circ$  付近である。現在セルロース I の分子鎖形態として最も信頼度の高い Jones のモデルでは  $\phi=34^\circ$  である<sup>9)</sup>。これのピラノース環を半舟型に転換すると大略  $\phi$  が  $60^\circ$  の半舟型  $5_2$  構造が得られることがわかった。

この場合グルコース環は  $C_3$  と  $O_5$  が接近する側に bent することになる。前報では  $C_6$  と  $O_2$  が接近する方向に bent させたが、これは  $\phi=300^\circ$  に近い形態である。別報に述べたように硝酸セルロースの結晶構造が出発セルロース原料の結晶構造と密接な関係をもつことがわかった。

従ってセルロース分子と同じ方向に bent する  $\phi=60^\circ$  の方がより可能性が大きいものと考えられる。

以上の結果より三硝酸セルロース I の分子鎖骨格は 2B と B3 の中間半舟型ピラノース環をもち近似的右まわり  $5_2$  らせん構造で  $\phi=60^\circ$  のものが最も可能性が大きいと考えられる。

この構造を図 14 に示した。これは bent の方向と  $\phi$  の値を前報のものから修正したものである。

三硝酸セルロース I が完全な 5回らせん構造でないことはその子午線干渉<sup>\*3</sup> から明らかであるが、骨格に多少のひずみを与え硝酸基を 5回らせん構造からかたよらせることにより、子午線干渉強度を満足させ得る。これについては別に報告したいと考える。

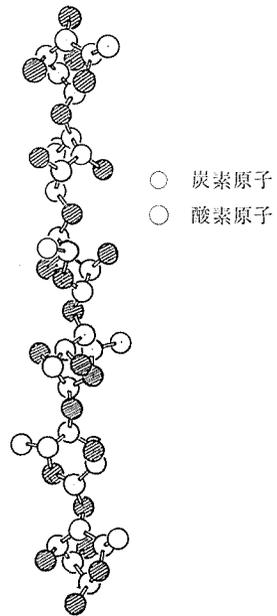


図 14 三硝酸セルロース分子類の骨格形態 (半舟型グルコース残基  $\phi=60^\circ$  右まわり  $5_2$  らせん)

#### 引用文献

- 1) Mathiev: Compt. rend, 200 (1935), p. 143. Textile Institute, 41 (1950), p. 381.
- 2) 石原: 工業化学雑誌, 59 (1936), p. 119.
- 3) S. Watanabe, J. Hayashi and K. Imai: J. Poly. Sci, C 23 (1968), p. 809.
- 4) C. A. Beevers, W. Cochran: Proc. Roy. Soc, A 190 (1947), p. 257.  
Y. Okaya: Acta. Cryst, 17 (1964), p. 1276.
- 5) R. A. Jacobson, J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb: Acta. Cryst, 14 (1961), p. 606.
- 6) S. C. Shirley, G. A. Jeffreg: Acta. Cryst, B 24 (1968), p. 830.
- 7) L. F. Fieser: Advanced Organic Chemistry (1961), Reinhold Publishing co, New York.
- 8) D. W. Jones: J. Poly, Sci, 32 (1958), p. 371.
- 9) D. W. Jones: J. Poly. Sci, 42 (1960), p. 173.

\*3 三硝酸セルロースの子午線干渉は、 $5n$  次の関係にあるものがほとんどであるが、これらの他に (070) と (030) が存在する。