



Title	セルローストリアセテートIの結晶構造
Author(s)	高井, 光男; 渡辺, 秀明; 林, 治助 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 82, 93-108
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41385
Type	departmental bulletin paper
File Information	82_93-108.pdf



セルローストリアセテート I の結晶構造

高 井 光 男* 渡 辺 秀 明**
林 治 助* 渡 辺 貞 良***

(昭和 51 年 6 月 30 日受理)

A Study of Crystal Structure of Cellulose Triacetate I

Mitsuo TAKAI, Hideaki WATANABE, Jisuke HAYASHI
and Sadayoshi WATANABE

(Received June 30, 1976)

Abstract

The crystal structure of cellulose triacetate (TAC) I was studied by x-ray analysis by reference to the result of the crystal structures of cellulose and tetra-O-acetyl glucopyranosyl bromide and of polarized infrared spectra of TAC I. The reliability index of the obtained structure was 0.116. In the structure, methyl groups came in contact with adjacent carbonyl groups on neighbouring chain molecules at the van der Waals radii. The molecules formed a sheet like structure in (101) plane as in cellulose by the van der Waals attractive forces. The figure of TAC I was similar to that of cellulose II, however, an arrangement of chains in the sheet structure for TAC I was rather similar to that for cellulose I. The similar arrangement for TAC I and cellulose I might be related to the close relationship in transfer reactions between them. And weak bonds between the sheet explained experimental results in which recrystallization and decrystallization of TAC I was easily obtained.

1. 結 論

TAC I および II の単位格子および結晶構造については、最初、Hess ら¹⁾によって繊維周期が決定され、その後、Dulmage²⁾によって TAC II の単位格子の決定、空間群および結晶構造の考察が行なわれた。しかし、Dulmage の与えた単位格子の理論密度に問題があるとして Sprague ら³⁾は、TAC I および TAC II について新たに単位格子を提出した。その後、Manley⁴⁾が TAC II の単結晶調製に成功したとして、その X 線回折、電子線回折を測定し、単結晶の形態などについて解析した結果、Dulmage の単位格子および結晶構造と良い一致が見られることを報告した。Patel⁵⁾もニトロメタン単独溶液から Manley 同様の形態の単結晶を得ている。しかし、最近 Kuppel, Bittiger, Husemann^{6,7)} それに Chanzy⁸⁾ らは Manley や Patel の得た単結晶はニトロメタンを結晶内にとり込んだニトロメタンコンプレックス単結晶であると判定した。

* 応用化学科第四講座

** 帝人 (株)

*** 北大名誉教授

1953年, Dulmage⁹⁾は, 雑誌“Nature”で, これまでに報告された TAC II の面間隔測定値を使って, その単位格子や空間群を決めることはできないとして, 繊維軸配向が良好で, かつ高度の二軸配向性を持つ TAC II フィルム試料を調製し, その X 線回折結果より単位格子および空間群の考察を試みた。それによると, 単位格子定数は, $a=24.5 \text{ \AA}$, $b=11.56 \text{ \AA}$, $c=10.43 \text{ \AA}$ (繊維軸) の斜方晶系で, 単位格子内にセロビオース残基単位で TAC II 分子が 4 個含まれるとした。また, 消滅則から空間群は, 斜方晶系の $P2_12_12_1$ に類似したため斜方晶の $P2_1$ であると結論した。これは繊維軸 (c 軸) 方向に 2 回ら旋軸を持つ構造である。その後, 1957 年, Dulmage²⁾はさらに TAC II 分子鎖の相互配置 (ab 面投影図だけ) について詳しく報告した。それによると, 単位格子中に含まれる 4 個の TAC II 分子鎖は, 繊維軸 (c 軸) 方向の 2 回ら旋軸により関係づけられた 2 本ずつの組に分かれている。また, 組をなした鎖のグルコース残基の向きは互いに平行で, その平均平面は a 軸に対して約 45° 傾いている。さらに, 第 1 級アセチル基の半分はグルコース平均平面に対しシャープに折れ曲がった形態をとるものとしている。

翌年の 1958 年, Sprague ら³⁾は TAC I および II の単位格子について言及している。TAC II について, Dulmage の提出した単位格子では理論密度が 1.295 g/cc であるが, これは実測された高結晶性 TAC II の密度 1.315 g/cc よりも小さいことから Dulmage 単位格子に検討の余地があるとして, 次のような単位格子を提出した。

単斜晶系 $a = 25.8 \text{ \AA}$, $b = 10.5 \text{ \AA}$ (繊維軸), $c = 11.45 \text{ \AA}$, $\beta = 66.4^\circ$

単位格子中のセロビオース残基単位の TAC II 分子数は Dulmage と同じ 4 個で, 理論密度は 1.348 g/cc であり, これは実測値より大きく妥当なものであるとした。さらに Sprague らは, TAC I の単位格子についても, 次のような数値を提出した。

単斜晶系 $a = 22.6 \text{ \AA}$, $b = 10.5 \text{ \AA}$ (繊維軸), $c = 11.8 \text{ \AA}$, $\beta = 79^\circ$

しかし, 彼はこれら TAC I および TAC II の単位格子による各干渉の指数付けも, また, 空間群の検討も行っていない。Sprague 単位格子の大きさ, および形が Dulmage 単位格子と類似しているところから推察すると, Dulmage の提出した分子鎖の相互配置をやや歪ませた構造を考えているものと思われる。ただし, Sprague は面間隔測定値を与える場合, 3 次層線 $3.52 \text{ \AA}$ の干渉を III_0 と記述しているところから, 3 次子午線干渉の存在を考えていると思われる。従って, Sprague 単位格子は繊維軸方向に 2 回ら旋軸を持たないものとなる。

その後, Rånby¹⁰⁾, Manley⁴⁾, Patel⁵⁾ によって TAC II の単結晶が発見されるに至り, Dulmage 単位格子を支持する結果を報告した。Manley は重合度 100~300 の TAC II 熱ニトロメタン熱-ブタノール稀薄溶液 (0.002~0.005%) から, 約 $180\sim200 \text{ \AA}$ 厚さを持つ正方形に近い板状単結晶を得た。さらに, 単結晶の形態が Dulmage 単位格子の形と関係づけられること, また, 単結晶の成長面が (210) 面と一致することなどを認めた。Patel⁵⁾ もニトロメタン単独溶液からフィルム成型法により同様の形態の単結晶を得ており, Manley とほぼ同様の結論を得ている。しかし, 最近, Kuppel, Bittenger, Husenmann^{6,7)}, それに Chanzy⁸⁾ らは Manley らの得た単結晶は溶媒として用いたニトロメタンを結晶内にとり込んだ, ニトロメタンコンプレックスの単結晶であると断定した。特に Chanzy は Manley の得た電子線回折図で得られた各スポットは Dulmage 単位格子で指数付けできないと指摘した。さらに, 最近 Chanzy は重合度約 60 の TAC ジベンジルエーテル・n-テトラデカン (3:7) 混合稀薄溶液から 245°C で結晶成長することにより溶媒を含まない厚さ $120 \text{ \AA}$ 前後の菱形の単結晶調整に成功した¹¹⁾。この単結晶形態はポリエチレンなど合成高分子単結晶で観察される普遍的な habit と近似したものである。電子線回折の結果から,

Chanzy は Dulmage 単位格子による指数付けおよび空間群の検討を行なった。それによると菱形対角線は直交し長軸が a 軸、短軸が b 軸に相当すること、(110) 面を結晶成長面とすることが確認された。また、(110) 面を双晶面としたラス形の双晶形成もあることを指摘した。一方、空間群については、斜方晶系の $P2_1$ または $P2_12_12_1$ のどちらかで、電子線回折スポットの内 (300), (500) および (010), (020), (030) の解釈の仕方で異なるとしている。しかしながら、現在までのところ Chanzy は分子ならびに結晶構造などの詳細について報告していない。

著者ら¹²⁾ は、平板カメラ、円筒カメラ、ワイゼンベルグカメラ、およびデフラクトメーター法によって、高度に結晶化させた TAC I および TAC II の X 線回折を行ない、従来の文献に報告されていない多くの新しい干渉点を得た。TAC II の各干渉の面間隔測定値については Dulmage の報告したものと良い一致を見たが、彼の与えた単位格子内の分子鎖パッキングについて計算強度と実測強度の大きな相違が見られた。また、TAC I と II に関して、今までに得られた実験事実を総合して考えると、Dulmage の TAC II 結晶構造には不自然な点が多く検討の余地を残している。そこで、著者らはセルロースの分子ならびに結晶構造に関する研究で得た情報^{13,14)} を基にセロビオース残基に対してベント・ツイスト型の骨格形態を、さらに結晶構造についてはセルロースの (101) 面シート状パッキング構造を基本としたセルロース-like な構造を考慮して解析を行なった。また、TAC 分子鎖中のアセチル基の配置についてはモデル化合物単結晶 (tetra-O-acetyl glucopyranosyl bromide) の構造解析結果¹⁵⁾ および TAC の偏光赤外吸収測定の結果¹⁶⁾ から、第 1 級アセチル基は分子鎖にほぼ平行に、第 2 級アセチル基はほぼ垂直に配置して行った。本報ではまず TAC I について報告する。

2. 実験方法

2.1 TAC I 試料の調製

TAC I 試料は次のようにして調製した。精製したラミー (Cell I) を氷酢酸 (浴比 50 倍) に 30°C, 24 時間前処理のため浸漬し、しぼり倍率 3 倍 (対セルロース重量比) で压榨後、無水酢酸 25 容、ベンゼン 75 容、スルホ酢酸触媒 (硫酸量として、対無酢濃度 0.432 N) からなる不均一系酢化混酸 (繊維状酢化混酸) で 30°C, 48 時間酢化反応 (混酸浴比: 100 倍、対セルロース重量比) を行ない繊維状酢化物 (DS=2.95) を得た。この酢化物を安定化処理後、ガラス枠 (30×50 mm) に巻きつけ、220°C, 20 分間シリコンオイル (メチルフェニル系, KF-54) 中で緊張熱処理を行ない結晶化させた。これを結晶性 TAC I 試料として用いた。

2.2 X 線回折法

本実験では平板カメラおよび著者らの研究室で試作したピストルカメラ、市販のワイゼンベルグカメラなどによる写真法、それにデフラクトメーターによる計数法で X 線回折図を測定した。

2.3 写真法

繊維状試料の特徴は、回折を起こす単位 (格子単位または微結晶と考えて良い) が 1 つの共通な軸 (繊維軸と呼ぶ) のまわりで他の二軸をいろいろな方向にむけていることである。したがって、X 線回折図上で繊維軸方向の同一指数を持った干渉群がある 1 つの直線または曲線上にあらわれる。実際、繊維の回折図は、単結晶物質などの回折結晶法写真と同じであり、その特徴は Polanyi の層線にある。繊維の場合、特にこの回折図を“繊維図形”と呼んでいる。撮影フィルムを X 線入射方向に垂直な平面 (平板カメラ) とすれば、層線の回折像は双曲線上 (Fig. 1・A) に、また、繊維軸をとりまく円筒にまけば平行な直線上 (普通の円筒カメラまたは回転結晶法カメラ)

に得られる。さらに、X線入射方向に平行でかつ繊維軸方向と垂直に交わるような円筒にまけば(当研究室で試作したピストルカメラ)楕円に似た曲線上 (Fig. 1・C) に回折像が得られる。このカメラは通常のカメラでは不利な高次層線の反射が測定できる。また、市販ワイゼンベルグカメラを用い繊維軸に垂直な軸のまわりの赤道ワイゼンベルグ写真も撮影可能である。ワイゼンベルグカメラでは繊維軸長が精密に測定でき、繊維軸のまわりの回転X線図でとれない回折の測定にも利用できる。

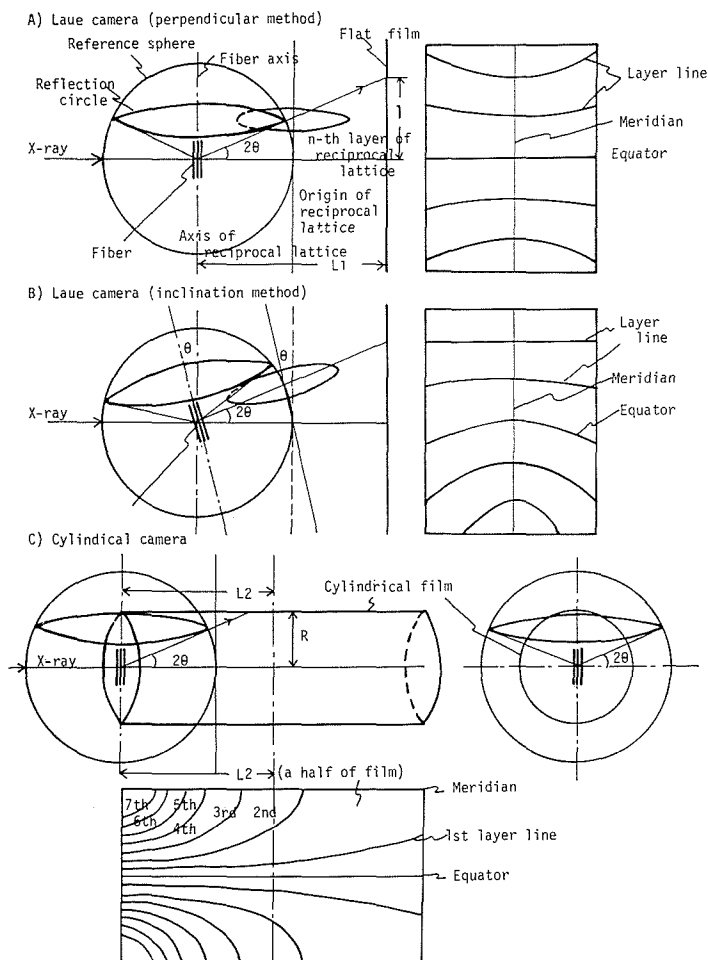


Fig. 1. Geometry of reflection in Laue camera and cylindrical camera.

撮影された写真フィルム上の各干渉点の位置を実測し回折角 (2θ) を平板カメラの場合は (1) 式から、ピストルカメラの場合は (2) 式からそれぞれ求め、次いで (3) 式の Bragg の式より面間隔 (d) を算出した。一方、直径 57.3 mm の市販ワイゼンベルグカメラの場合は、赤道線ワイゼンベルグ写真で中心線からの高さを mm 単位で読んだ数値がそのままブラッグ角 (θ) を与える。

平板カメラ (Fig. 1・A 参照)

$$\tan 2\theta = \frac{l}{L_1} \quad (1)$$

2θ : 回折角 ($^\circ$)

$L1$: カセット恒数 (試料からフィルムまでの距離)

l : フィルム上の X 線直射点から干渉点までの距離)

ピストルカメラ (Fig. 1・C 参照)

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L2} \quad (2)$$

2θ : 回折角 ($^{\circ}$)

$L2$: フィルム上原点から干渉点までの距離

R : カメラ半径 (14.85 mm)

Bragg の式

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3)$$

d : 面間隔 ($\text{\AA}$)

λ : 使用 X 線波長 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{\AA}$)

θ : ブラゲ角

3. 実験結果および考察

3.1 TAC I の平板カメラ, ワイゼンベルグカメラによる面間隔測定および格子定数の決定

Fig. 2 は TAC I の平板カメラ (垂直法) による X 線回折写真である。

全体的に見て、各干渉ともディバイシェラー環方向への広がりが大きく、あまり良く配向した試料とはいえないが、典型的な繊維図形を与えている。また、干渉点の数は TAC II に比べ非常に少なく、赤道線 6 個、1 次層線 2 個、2 次 5 個、3 次 2 個、4 次 1 個の合計 16 個が確認される。赤道干渉については、Sprague らの結果³⁾ とほぼ同じであるが、Hess らが認めた A_1 ($7.72 \text{\AA}$) 干渉は熱処理前の回折図で確かに観察されたが熱処理後の回折図で消滅している。一方、子午線干渉については 2 次と 4 次のほかに 3 次の近くに強い干

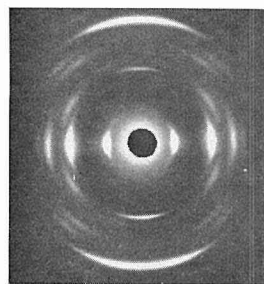
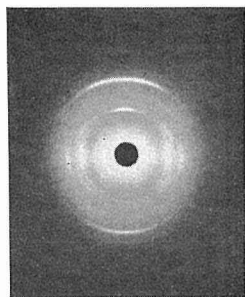
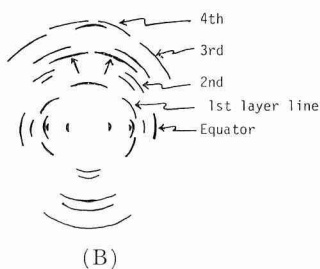


Fig. 2. X-ray photograph of TAC I by perpendicular method with Laue camera.



(A)



(B)

Fig. 3. X-ray photograph and its schemeric diagram of TAC I by inclination method with Laue camera. The photograph was taken in order to confirm that there was the third meridional reflection.

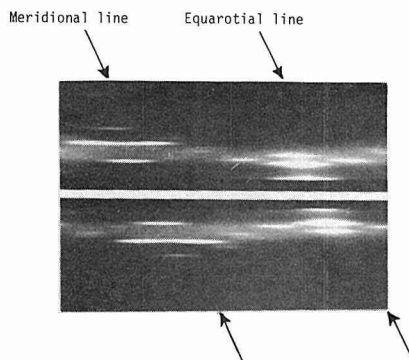


Fig. 4. 0-th Weissenberg photograph of fibrous TAC I. It was taken while the fiber was rotated on the axis been perpendicular to the fiber axis.

渉が観測され、Sprague らはこれを III_0 と呼称し、子午線干渉としている。しかし、著者らは傾斜法 (3 次の子午線干渉が最も強い強度を与える回折条件、すなわち、試料を入射 X 線に対して (030) のブラグ角だけ傾斜する方法) 平板写真により、これが子午線干渉でないことを確認した。Fig. 3・A はこの写真で、Fig. 3・B はこれを模写したものである。3 次の子午線干渉附近 (Fig. 3・B ↑ 印) に注目すると、子午線軸を境にして両側にこの干渉が分離している。もし、真の子午線干渉であるならば、子午線軸上に 1 つの干渉点として与えられるはずである。この他赤道ワイゼンベルグ写真 (Fig. 4) においても、この 3 次層線の干渉は子午線軸を中心に両側に別れている。

Table 1 は TAC I の平板カメラおよびワイゼンベルグカメラ (赤道写真) から実測した各干渉点の面間隔を従来の文献値と比較して示したものである。

Table 1. Interplaner spacing values and relative intensity of X-ray diffractions for TAC I by the photographic method. The observed data were compared with the data in literatures.

	This Paper			Hess, Trogus			Sprague		
	$d(\text{\AA})$		Intensity	No.	$d(\text{\AA})$	Intensity	No.	$d(\text{\AA})$	Intensity
	L.C.	W.C.							
Equator	11.35	—	v. s.	A_0	11.5	v. s.	E_1	11.58	v. s.
				A_1	7.72	m. s.			
	6.19	6.14	w.	A_2	6.09	m. s.			
	5.58	5.58	v. s.	A_3	5.42	v. w.	E_2	5.50	s.
	4.36	4.36	s.	A_4	4.31	m. s.	E_3	4.35	m.
	3.94	3.94	w.	A_5	3.95	s.	E_4	3.98	w.
	3.34	3.34	w.				E_5	3.36	w.
1st layer line							E_6	2.73	w.
	7.73	7.68	w.	I_0	5.27	s.	I_1	7.73	w.
	4.99	4.96	m.				I_2	4.99	m.
2nd layer line	5.23	5.26	s.	II_0	5.18	m. s.	II_0	5.31	s.
	4.75	4.71	w.				II_1	4.75	w.
	3.99	3.97	w.				II_2	3.99	s.
	3.64	3.65	w.				II_3	3.65	m.
	3.13	3.12	w.				II_4	3.14	w.
3rd layer line	3.32	3.36	v. s.	III_0	3.42	v. s.	III_0	3.50	v. s.
	3.03	3.03	m.				III_1	3.03	w.
	2.90	2.90	w.				III_2	2.90	w.
	2.61	2.61	w.				III_3	2.63	w.
4th layer line	2.	2.63	s.	IV_0	2.60	w.	IV_0	2.71	w.
		2.58	m.						
		2.40	w.						
5th layer line		2.08	m.						
		1.97	m.						
6th layer line		1.74	m.						
		1.68	w.						

v.s.=very strong, m.s.=moderately strong, s.=strong, m.=medium, w.=weak,
v.w.=very weak, L.C.=Laue Camera, W.C.=Weissenberg Camera

3.2 ディフラクトメーター反射法による TAC I の赤道線および子午線干渉の解析

Fig. 5 はディフラクトメーター反射法による TAC I の赤道線並びに子午線回折図である。Table 2 は、これら回折図から実測した各干渉の面間隔を従来の文献値とともに示した。また、写真法と同様に Sprague らの結果と良い一致を見た。

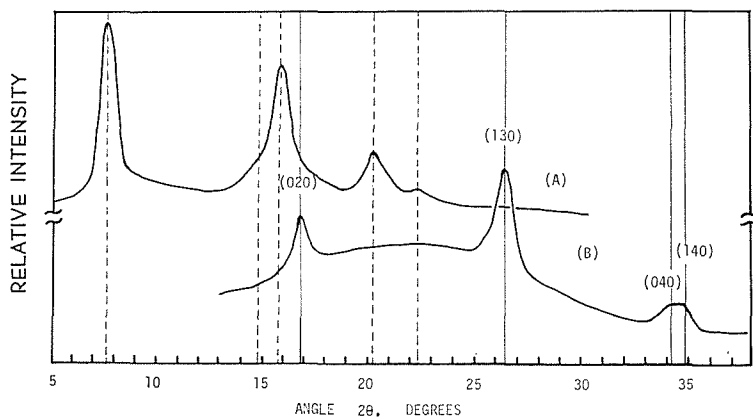


Fig. 5. X-ray diffractograms of TAC I by the reflection method.

(A): Meridional diffractograms

(B): Equatorial diffractograms

Table 2. Interplanar spacing values and relative intensity of equatorial diffractions for TAC I by the reflection method with a diffractometer.

Equator

This paper		Hess, Trogus			Sprague		
d (Å)	Intensity**	No.	d (Å)	Intensity	No.	d (Å)	Intensity
11.56	75	A ₀	11.5	v. s.	E ₁	11.58	v. s.
		A ₁	7.72	m. s.			
6.07	5	A ₂	6.09	m. s.			
5.57	100	A ₃	5.42	v. w.	E ₂	5.50	s.
4.37	35	A ₄	4.31	m. s.	E ₃	4.35	m.
3.97	10	A ₅	3.95	s.	E ₄	3.98	w.
3.36	9				E ₅	3.36	w.
					E ₆	2.73	w.

v. s. = very strong, m. s. = moderately strong, s. = strong, w. = weak, v. w. = very weak

** corrected intensity

Fig. 6 は同じくディフラクトメーター反射法による TAC I の子午線干渉図* である。子午線干渉図によると、傾斜法平板カメラ写真およびワイゼンベルグ写真でも確認されたように、3 次の子午線干渉附近の強い干渉は TAC I では (130) として観測される。それゆえ、子午線干渉として観測されるのは偶数次のものだけに限られている。したがって、TAC I は 2 回ら旋軸を

* 子午線走査は X 線とカウンターを含む平面に試料の繊維軸を平行に配置し、反射法で X 線回折強度を自記記録した。

持っていることが明らかとなった。繊維周期は、実測の結果 $10.5 \text{ \AA}$ であった。Cell I や II の繊維周期が $10.3 \text{ \AA}$ であることを考え合わせると、これらの数値は重要な意味をもっている。すなわち、TAC I の骨格形態は繊維軸方向にわずかに伸ばした程度でセルロースの骨格形態とあまり変わらないものと推定される。次報に述べるように TAC II の繊維周期もまた $10.45 \text{ \AA}$ であり同じことがいえる。Table 3 は実測された TAC I の各干渉点から逆格子法により決定した TAC I の格子定数を従来の文献値と比較して示したものである。

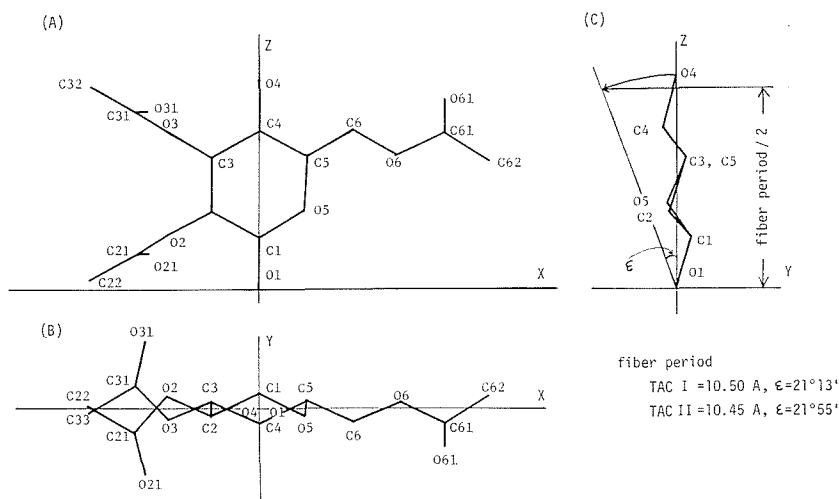


Fig. 6. Projection on the X-Z plane (A) X-Y plane (B) and Y-Z plane (C) of glucose residue unit showed its coordinates at Table 4.

Table 3. Cell constants of cellulose TAC I

	Sprague	This study		Sprague	This study
	Monoclinic	Monoclinic		Monoclinic	Monoclinic
a (Å)	22.6	12.44	No. of CB Unit	4	2
b (fiber axis)	10.5	10.50	d_c (g/cc)	1.39	1.322
c	11.8	13.42	d_0 (g/cc)	—	1.27
β	79°	55.35°	Space group	—	$P2_1$

3.3 TAC の分子鎖形態

グルコピラノース環の形態については、いままでに、 α -グルコースや β -グルコース、これにこれらの誘導体の構造研究によって多く報告されている¹⁷⁻¹⁹⁾。それによると、Sachse-Mohrトランス型のグルコース環が基本となっており、C-C 間結合距離が $1.53 \sim 1.56 \text{ \AA}$ 、C-O 間が $1.40 \sim 1.43 \text{ \AA}$ 、それに各結合角が $104 \sim 105^\circ$ の正四面体角の範囲にある。このようなグルコース環は、ちょうどシクロヘキサン中の炭素原子 1 個を酸素原子で置きかえて得られる形態と等しい。セルロース分子鎖の形態についても X 線回折やコンフォメーション解析等で多くの研究者により検討されているが²⁰⁻²⁶⁾、共通していることは、C1, C4 位の水酸基がトランス型の β -グルコースを 1,4- β グルコシド結合させた直鎖状の形態をもつことと、その分子鎖軸方向が b 軸（繊維軸）に一致していることだけである。また、1,4- β グルコシド結合した酸素橋の結合角は正四面体に近いという仮定をしているものが多い。 α -セロビオース^{19,27)}、 β -セロビオース²⁸⁾、メチル- β -D-マル

トピラシド²⁹⁾, シクロヘキサアミロース³⁰⁾, シュクロース³¹⁾, β -キシリビオースヘキサアセテート³²⁾の単結晶による構造解析結果では, 酸素橋酸素結合角がそれぞれ 115° , 116.7° , 117.6° , 119.1° , 114.6° , 117.9° と正四面体角より大きくなっている。

TAC 分子鎖中の主鎖グルコース骨格について, ここでは従来報告されている標準的な結合距離および結合角(ただし酸素橋酸素結合角を除く)を用いて解析を行なった。一方, バルキーな側鎖アセチル基の主鎖に対する配置関係を何らかの方法で予め知る必要がある。ここでは TAC のモデル化合物, テトラ-*o*-アセチル- α -D-グルコピラノシルブロマイド(アセトブロモグルコース, 以下 ABG と略称する)単結晶の分子構造解析結果¹⁵⁾ および結晶性 TAC I の偏光赤外法による C=O 基の二色性¹⁶⁾ よりアセチル基の配置を決定した。すなわち, C2, C3 位のアセチル基はグルコース環平均平面に対して垂直, C6 位は平行の関係にある。なお, アセチル基中の結合長, 結合角については ABG の解析結果の標準値, C(Me)-C 1.54, C-O 1.43, C=O 1.18 Å, $\angle$ C(Me)-C=O 130° , $\angle$ C(Me)-C-O 110° , $\angle$ O=C-O 120° を用いた。

Table 4 は TAC 構造解析の基礎となるグルコース残基単位(C2, C3, C6 位のアセチル基も含む)の直交座標値である。以下, この座標値を基本として TAC I の分子ならびに結晶構造解析を行なった。Fig. 6 はこの座標値を直交する二軸平面に投影したものである。

Table 4. Coordinates of glucose residue unit employed to analysis the structure of TAC

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O1	0.0	0.0	0.0	O31	-2.9875	1.7608	4.6955
C1	0.0	0.3679	1.3818	C4	0.0	-0.3679	4.2502
C2	-1.2550	-0.1982	2.0718	O4	0.0	0.0	5.6320
O2	-2.4293	0.3263	1.4467	C5	1.2646	0.1969	3.5768
C21	-3.2753	-0.6271	0.8924	C6	2.5196	-0.3692	4.2668
C22	-4.4964	0.0599	0.2534	O6	3.6936	0.1552	3.6417
O21	-3.0009	-1.7625	0.9596	C61	4.8952	-0.2876	4.1828
C3	-1.2550	0.1981	3.5599	C62	6.0784	0.3450	3.4270
O3	-2.4203	-0.3275	4.2008	O61	4.8910	-1.0344	5.0834
C32	-3.2599	0.6252	4.7663	O5	1.2217	-0.2097	2.1857
C31	-4.4716	-0.0631	5.4216				

3.4 TAC I の分子ならびに結晶構造

Table 4 の原子座標は O1, O4 に関して伸び切った形態で, *z* 軸を TAC I 単位格子の繊維軸とすると, O1-O4 間距離が 5.6320 Å であるから, 繊維周期=5.6320×2=11.2640 Å となる(X 線回折の結果から, TAC I は繊維軸方向に 2 回回転軸を持っているので, グルコース環 2 個からなるセロビオース単位を繊維軸方向のくり返し単位と考える)。しかし, これは実測値の 10.50 Å にくらべ約 0.7 Å ほど長い。従って, 実測値の 10.50 Å の繊維周期を満足させるためには, グルコース環単位において O1-O4 間距離が 5.25 (=10.50/2) Å でなければならない。これを満足させるためには Fig. 6・(C) のようにグルコース環全体を *z* 軸に関してベントして(曲げて)やれば良いことになる。このベントの角度(ϵ)は(4)式より一義的に決定され, $21^\circ 13'$ となる。このグルコース環 2 個によって形成される TAC I 骨格はセロビオース残基単位が繊維軸方向のくり返し単位となる。しかし, 1, 4 結合している酸素橋の結合角はグルコース単位全体のこの酸素橋のまわりで

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \cos^{-1}\left(\frac{\text{繊維周期}/2}{z(\text{O}4)-z(\text{O}1)}\right) \\ &= \cos^{-1}\left(\frac{5.25}{5.6320}\right) = 21^\circ 13'\end{aligned}\quad (4)$$

の内部回転によって変わる。これは Table 4 で与えられた各原子がトランス型のグルコース環の形態を保持したままで z 軸のまわりで内部回転角 (ϕ) だけ回転し、さらに、O1-O4 間距離について

繊維周期の半分を満足するだけのベント角 (ε) をとることと等しい。この関係は Table 4

の座標変換式, (5)~(7) 式で与えられる新しい座標 (X, Y, Z) となる。セロビオース単位におけるもう 1 つのグルコース環座標は上式で求めた (グルコース) 環と 2 回ら旋の関係に

$$X = (x \cos \phi - y \sin \phi) \cdot \cos \varepsilon - z \sin \varepsilon \quad (5)$$

$$Y = x \sin \phi + y \cos \phi \quad (6)$$

$$Z = (x \cos \phi - y \sin \phi) \cdot \sin \varepsilon + z \cos \varepsilon \quad (7)$$

あるので容易に求まる。ただし、 ϕ, ε の両者とも時計廻り方向角を負、反対廻りを正とする。実際、構造モデルを用いて種々検討した結果、アセチル基間で立体障害が最も少ないと考えられる内部回転角は $\phi = 30^\circ$ であった。 $\phi = 30^\circ$ における酸素橋酸素の結合角は $120^\circ 02'$ である。 $\phi = 30^\circ, \varepsilon = 21^\circ 13'$ におけるセ

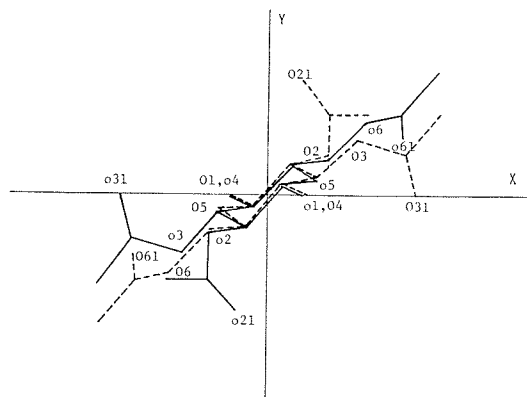


Fig. 7. Chain conformation of cellulose TAC I. projection on the X-Y plane

glucose residue (trans configuration)

C-C: 1.54 Å C-O: 1.43 Å

$\angle \text{C-C-C}$: $109^\circ 28'$ $\angle \text{C-O-C}$: 115.0°

bridge oxygen angle: $120^\circ 02'$

acetyl group (from the conformation of ABG)

C-C: 1.54 Å C-O: 1.39 Å C=O: 1.17 Å

$\angle \text{O-C-O}$: 120.0° $\angle \text{C-C=O}$: 130.0°

$\angle \text{C-C-O}$: 110.0° $\angle \text{C-O-C}$: 115.0°

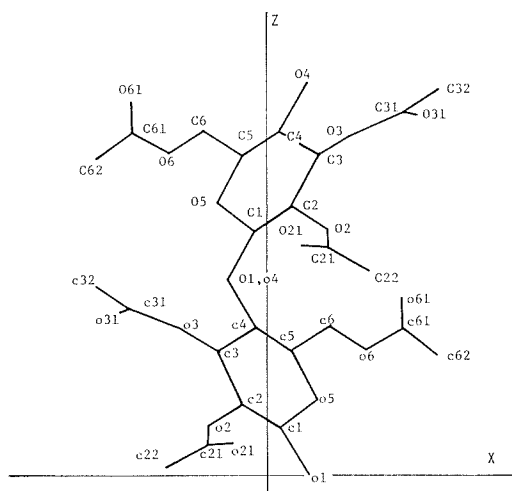


Fig. 8. Chain conformation of cellulose TAC I. projection on the X-Z plane

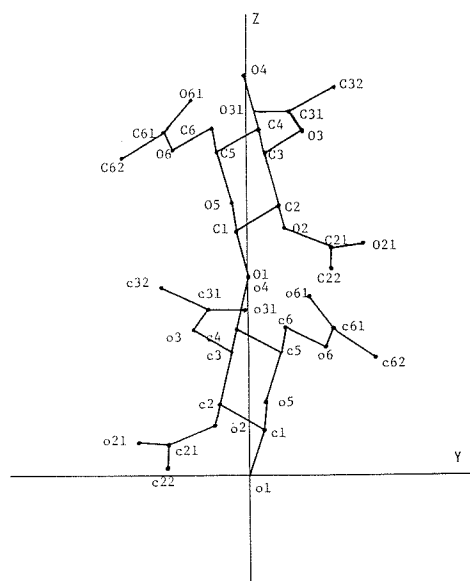


Fig. 9. Chain conformation of cellulose TAC I. projection on the Y-Z plane

ロビオース残基単位の $x-y$, $x-z$, $y-z$ 面への投影図は Fig. 7, 8, 9 にそれぞれ示した。

結晶性高分子物質の X 線回折による回折点数は、一般に低分子単結晶のそれにくらべ極めて少ない。したがって、その少ない回折点の実測強度から構造の詳細を決定することは困難である。それゆえ、他の手段で得られる知見はもとより、あらゆる情報を基にして分子モデルを仮定し試行錯誤的に構造決定を行なうのが通常である。そこで TAC I に関して、今までに得られ構造解析上重要な知見を整理しまとめると次のようになる。

(1) TAC I は天然セルロース (Cell I) の不均一酢化によって得られ易い。

(2) 天然セルロースの (101) 面に関して選択的面配向構造を有するバクテリアセルロースおよびバロニヤセルロースの各酢化物の X 線の解釈より、TAC I の結晶構造はセルロースに類似したシート状パッキング構造を基本とすることが予想される。

(3) TAC I → TAC II への転換は繊維形態を失うことなく可能である。

(4) モデル化合物 (tetra-*o*-acetyl glucopyranosyl bromide) 単結晶の分子ならびに結晶構造解析結果から第 1 級アセチル基はグルコース環にはほぼ平行、第 2 級アセチル基は垂直の配置関係にある。また、結晶構造を支配している分子間力は、隣接分子のメチル基とカルボニル基間のファンデルワールス結合が考えられる。

(5) TAC I の偏光赤外吸収スペクトルから、各アセチル基の分子鎖軸に対する配置関係は (4) のモデル化合物のそれとほぼ同様の結果が得られた。

以上より仮定された TAC I の分子鎖モデルを単位格子点上の corner 鎖と中心部の center 鎖に分け、各々 b 軸 (繊維軸) のまわりで独立に回転させた。各回転毎に赤道干渉の構造因子を計算し実測強度と比較して $a-c$ 面に関して最適のパッキングを決定した。一方、子午線干渉の構造因子計算は corner 鎖の O(1) 原子を原点におき、center 鎖を b 軸に平行に移動して行なった。そして corner 鎖と center 鎖のずれの量、 R -Shift 量をパラメーターとして各構造因子を計算した。また、層線の構造因子計算は、赤道および子午線干渉の構造因子計算で決定された各座標値を基に行なった。なお、温度因子は、等方性の overall 温度因子として、一般の有機化合物での標準値、3.0 を用いた。構造因子は下の (8) 式より求め、(9) 式より計算強度を算出した。その結

$$F(hkl) = \sum_1^N f_n [\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (8)$$

$F(hkl)$: 構造因子 (hkl) : ミラー指数 f_n : n 原子散乱因子
 (x_n, y_n, z_n) : n 原子の分数座標

$$A = \sum_1^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \cdots \cdots \cdots \text{実数部}$$

$$B = \sum_1^N f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \cdots \cdots \cdots \text{虚数部}$$

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = A^2 + B^2 \quad (9)$$

$I(hkl)$: (hkl) 面の強度 $|F(hkl)|$: 構造振幅

果を Table 5 に示した [(10) 式による信頼度因子, $R=0.116$]。実測強度と計算強度がどの程度の一一致をするかは (10) 式で与えられる信頼度因子によって判断される。すなわち、 R が小さな値ほど実測強度と計算強度の良い一致が見られることになる。

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (10)$$

R : 信頼度因子 $|F_o|$: 実測構造振幅 $|F_c|$: 計算構造振幅

Table 5. F_0-F_c table of cellulose TAC I.
 $a=12.44$ Å $b=10.50$ Å (fiber axis) $c=13.43$ Å $\beta=55.35^\circ$

h	k	l	$ F _{\text{obs}}^2$	$ F _{\text{calc}}^2$	h	k	l	$ F _{\text{obs}}^2$	$ F _{\text{calc}}^2$
1	0	1	750	945	3	0	1	100	35
0	0	1	0	1	2	0	$\bar{1}$		
1	0	0	0	0	3	0	3		
1	0	$\bar{1}$	50	10	3	0	0	90	110
0	0	2	1,000	1,000	2	0	4		
2	0	3	350	1,230	0	2	0	360	360
1	0	3			0	4	0	340	320
					0	6	0	200	150

赤道線および子午線干渉の実測強度と計算強度が最も良く一致した結晶構造は Fig. 10 に示した。また、その時の原子座標 (分数座標) は Table 6 にそれぞれ示した。

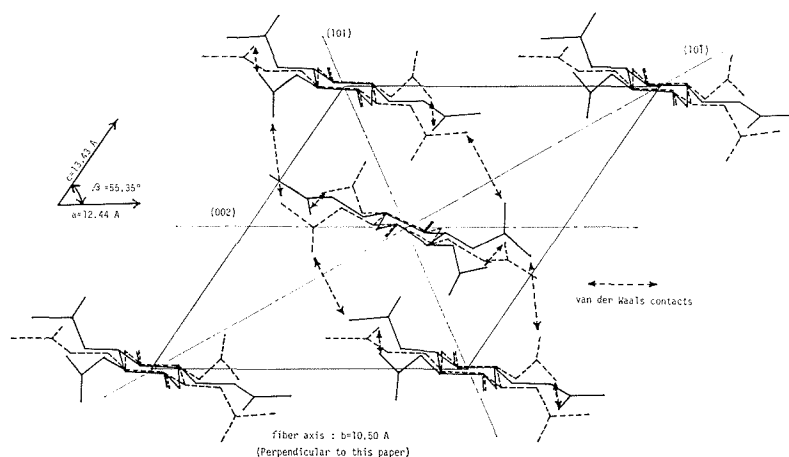


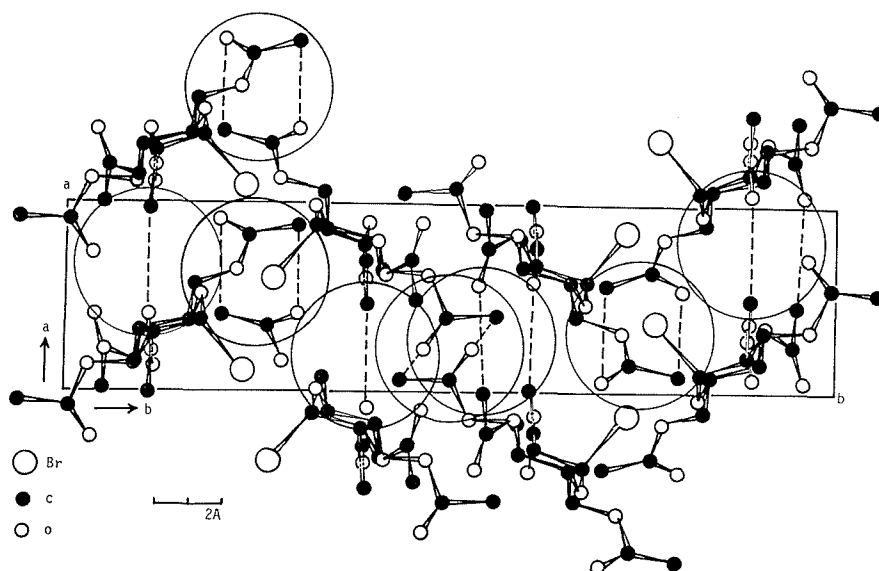
Fig. 10. The crystal structure of cellulose TAC I viewed along the b axis.

TAC I 結晶構造の特徴は、分子鎖間でメチル基とカルボニル基間で数多くのファンデルワールス接合を形成していることである (Fig. 10 参照)。これは TAC のモデル化合物としてその構造解析した ABG の結晶構造の特徴とも一致する。Fig. 11, 12 は ABG の a - b 面、 b - c 面投影の結晶構造を示したものであるが、○印で囲んだ部分がメチル基とカルボニル基のファンデルワールス接合部分である。Fig. 13 は TAC I の結晶構造を概略的に示したものである。この図でセルロースと同様、TAC I でも (101) 面シート状構造を形成していると考えられる。TAC I においては、このシートの表面にファンデルワールス接合部が集中しており、シート間ではそれが少ない。Fig. 14, 15 はそれぞれ Cell I と Cell II の結晶構造概略図を示したものである。これらと TAC I 結晶構造を比較して見ると類似点と相違点がある。Cell I と II において、それぞれの結晶構造を支配しているのは分子内およびシート内分子間、それにシート間に存在する水素結合である。しかし、TAC I では水素結合の替りにシート内におけるメチル基とカルボニル基のファ

Table 6. Fractional coordinates of glucose residues and acetylgroups of cellulose TAC I

	corner chain (bottom)			corner chain (top)			center chain (bottom)			center chain (top)		
	x	y	z	x'	y'	z'	x	y	z	x'	y'	z'
C1	0.0400	0.1227	-0.0037	-0.0400	0.6227	0.0037	0.4543	0.4803	0.5197	0.5457	0.9803	0.4803
C2	-0.0794	0.1837	-0.0054	0.0794	0.6839	0.0054	0.6007	0.4191	0.4455	0.3993	0.9191	0.5546
C3	-0.1409	0.3160	0.0639	0.1409	0.8160	-0.0639	0.6209	0.2870	0.4923	0.3791	0.7870	0.5077
C4	-0.0400	0.3773	0.0037	0.0400	0.8773	-0.0037	0.5457	0.2257	0.4803	0.4543	0.7257	0.5197
C5	0.0797	0.3176	0.0055	-0.0797	0.8176	-0.0055	0.3989	0.2854	0.5549	0.6011	0.7854	0.4451
C6	0.1806	0.3788	-0.0547	-0.1860	0.8788	0.0547	0.3236	0.3242	0.5428	0.6764	0.7242	0.4572
C21	-0.2051	0.0792	-0.0229	0.2051	0.5792	0.0229	0.7616	0.5238	0.3480	0.2328	1.0238	0.6520
C22	-0.3079	0.0225	0.0480	0.3709	0.5251	-0.0480	0.8363	0.5779	0.3719	0.1637	1.0805	0.6281
C31	-0.3694	0.4232	0.1757	0.3694	0.9323	-0.1757	0.8107	0.1798	0.4898	0.1893	0.6798	0.5102
C32	-0.4807	0.4313	0.1619	0.4807	0.9813	-0.1619	0.9568	0.1217	0.4056	0.0433	0.6217	0.4056
C61	0.3899	0.3714	-0.1053	-0.3899	0.8714	0.1053	0.1091	0.2316	0.6082	0.8909	0.7316	0.3918
C62	0.5037	0.3042	-0.0979	-0.5037	0.8042	0.0979	-0.0349	0.2988	0.6860	1.0349	0.7988	0.3140
O1	0.0971	0.0	-0.0681	-0.0971	0.5000	0.0681	0.4355	0.6030	0.4761	0.5645	1.1030	0.5239
O2	-0.1744	0.1284	0.0510	0.1744	0.6284	-0.0510	0.6718	0.4746	0.4564	0.3282	0.9746	0.5436
O3	-0.2518	0.3730	0.0624	0.2518	0.8730	-0.0624	0.7568	0.2300	0.4233	0.2432	0.7300	0.5767
O5	0.1343	0.1940	-0.0614	-0.1343	0.6940	0.0614	0.4490	0.4090	0.4317	0.6510	0.9090	0.5683
O6	0.2918	0.3233	-0.0531	-0.2918	0.8233	0.0531	0.1873	0.2797	0.6122	0.8127	0.7797	0.3878
O21	-0.1543	0.0852	-0.1232	0.1543	0.5852	0.1232	0.7840	0.5178	0.2570	0.2160	1.0178	0.7430
O31	-0.3721	0.4169	0.2632	0.3721	0.9169	-0.2632	0.7452	0.1861	0.5945	0.2548	0.6861	0.4055
O61	0.3776	0.4513	-0.1463	-0.3776	0.9513	0.1463	0.1562	0.1517	0.5510	0.8438	0.6517	0.4490

unit cell $a=12.44 \text{ \AA}$ $b=10.50 \text{ \AA}$ (fiber axis) $c=13.43 \text{ \AA}$ $\beta=55.35^\circ$

**Fig. 11.** The structure viewed along the c axis.

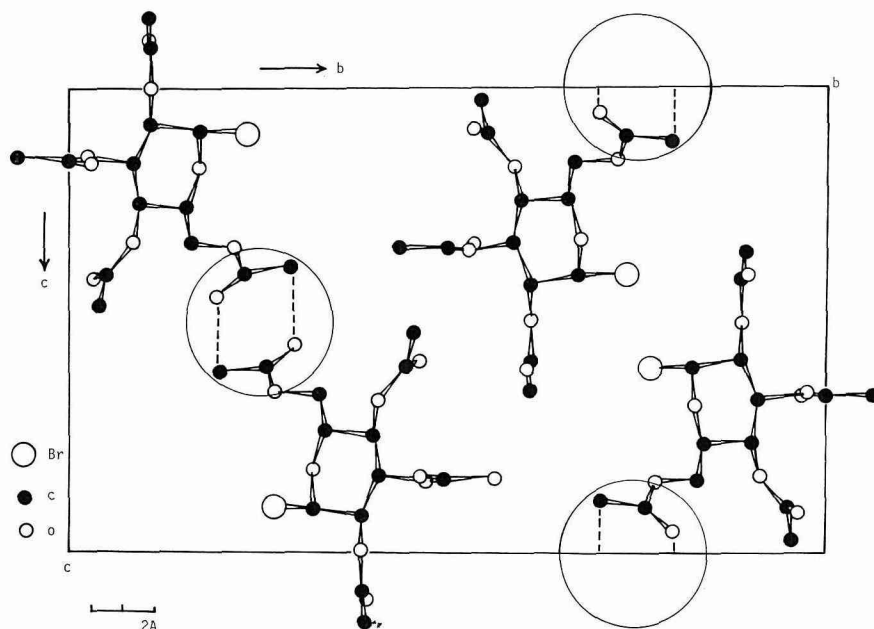


Fig. 12. The structure along the a axis.

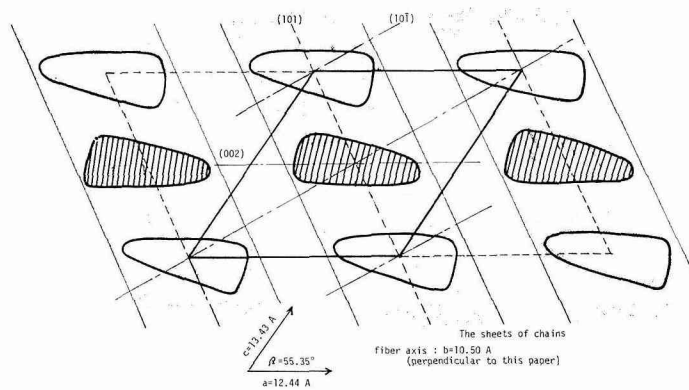


Fig. 13. Sheets structure of cellulose TAC I.

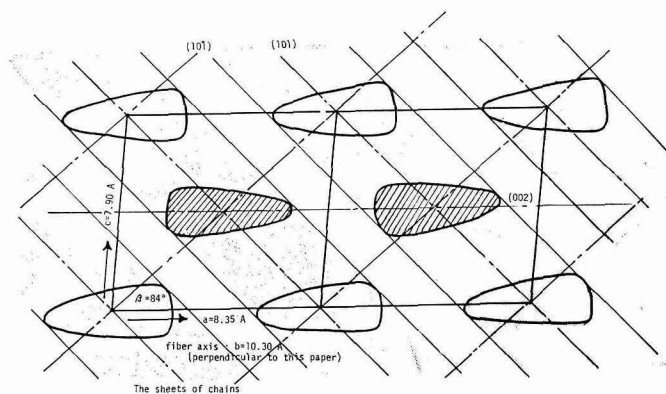


Fig. 14. The unit cell of cellulose I.

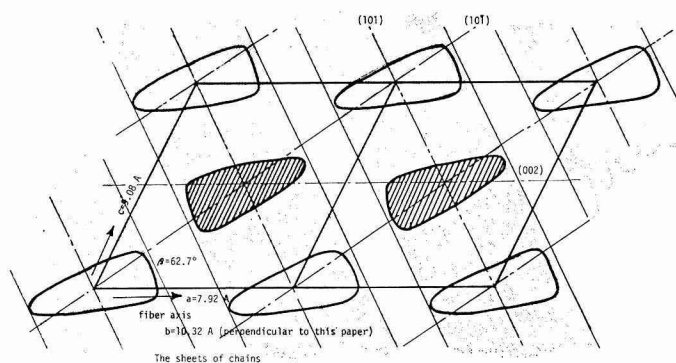


Fig. 15. The unit cell of cellulose II.

ンデルワールス接合だけである。また、TAC I の単位格子の形は Cell II に類似しているが、シート内の分子鎖の配置関係は Cell I と類似している。このようなシート状構造を構造の基本単位と考えるならば天然セルロースの不均一酢化反応で直接得られる非晶性の TAC I はこのシート間隔が乱れた構造と考えられる。実際、この非晶性 TAC I は再結晶化前の X 線回折図において、不鮮明ではあるけれど $11.6 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7.6^\circ$) 附近に赤道線干渉を与える。さらに、この干渉は再結晶化後の回折図で (101) 面 ($11.5 \text{ \AA}$, $2\theta = 7.7^\circ$) に相当する位置にある。したがって、非晶性 TAC I は全く無秩序に乱れた構造ではなく、シート状構造を基本とした構造でシート内、シート間ともある程度の規則性を保持した構造と考えられる。また、TAC I が容易に結晶化したり非晶化したりする実験事実を考え合わせると、シート表面に集中しているファンデルワールス接合部分は再結晶化および結晶化後の機械的非晶化等の過程で重要な役割を果たすものと思われる。

文 献

- 1) K. Hess, C. Trogu: Z. Physik. Chem., B5 (1929), p. 161.
- 2) W. J. Dulmage: J. Polymer Sci., 26 (1957), p. 277.
- 3) B. S. Sprague, J. L. Riley, H. D. Noether: Textile Res. J., 28 (1958), p. 275.
- 4) R. ST. J. Manley: J. Polymer Sci., A1 (1963), p. 1875.
- 5) G. N. Patel, R. D. Patel: Polymer, 10 (1969), p. 932.
- 6) A. Kuppel, H. Bittiger, E. Husemann: Kollid-Z. Z. Polymere, 250 (1972), p. 623.
- 7) A. Kuppel, E. Husemann, E. Siefert, P. Zugenmaier: Kollid-Z. Z. Polymere, 251 (1973), p. 432.
- 8) H. Chanzy, E. Roche, R. Vong: Kollid-Z. Z. Polymere, 248 (1971), p. 1034.
- 9) W. J. Dulmage: Nature, 172 (1953), p. 1053.
- 10) B. G. Rånby, R. W. Noe: J. Polymer Sci., 51 (1961), p. 337.
- 11) H. D. Chanzy, E. J. Roche: J. Polymer Sci., Polymer Physics Ed., 12 (1974), p. 1117, 11 (1973), p. 1859.
- 12) 高井光男: 博士論文 (北海道大学) (1969), p. 167-241.
- 13) 渡辺貞良, 林 治助: 第 17 回高分子年次大会講演要旨集, 第 2 分冊 (1968), p. 440.
- 14) 林 治助, 渡辺貞良: 工化誌, 73 (1970), p. 1890
- 15) M. Takai, H. Watanabe, J. Hayashi, S. Watanabe: Bull. Fac. Eng., Hokkaido Univ., 79 (1976), p. 101.
- 16) 高井光男, 渡辺貞良: 工化誌, 72 (1969), p. 2045.
- 17) C. A. Beevers, W. Cochran: Proc. Roy. Soc., London, A190 (1947), p. 257.
- 18) T. R. R. McDonald, C. A. Beevers: Acta Cryst., 5 (1952), p. 654.
- 19) S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey: Acta Cryst., B24 (1968), p. 830.
- 20) O. L. Sponsler, W. H. Dore: Collid Sympos Monogr, 4 (1926), p. 174.

- 21) K. H. Meyer, H. Mark: *Cell Chem.*, 9 (1928), p. 61.
- 22) K. H. Meyer, F. Misch: *Herv. Chim Acta*, 20 (1937), p. 232.
- 23) E. Sauter: *Z. Physik. Chem.*, B35 (1937), p. 83, B37 (1937), p. 161.
- 24) D. W. Jones: *J. Polymer Sci.*, 32 (1958), p. 371, 42 (1960), p. 173.
- 25) N. Norman: *Textile Res. J.*, 33 (1963), p. 711.
- 26) A. Sarko, R. Muggli: *Macromolecules*, 7 (1974), p. 486.
- 27) R. A. Jacobson, J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb: *Acta Cryst.*, 14 (1961), p. 598.
- 28) C. J. Brown: *J. Chem. Soc., A* (1966), p. 923.
- 29) S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey: *Acta Cryst.*, 23 (1967), p. 1038.
- 30) A. Hybl, R. E. Rundle, D. E. Williams: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965), p. 2779.
- 31) G. M. Brown, H. A. Levy: *Science*, 141 (1963), p. 921.
- 32) F. Leung, R. H. Marchessault: *Canadian J. Chem.*, 51 (1973), p. 1215.