—講 義—

纖維素の性質

(E. Heuser : Paper Trade J., 1935, 64, 39.)

諸 井 興 治 譯

第 1 章 分子構造

佛蘭西の古諺に曰く“人は常に彼の古き愛へ歸る”と。之を少しく自由に纖維素の化學構造の上に考へて見れば、且て有名な Tollens の鎖狀構造の式を愛したが、種々の理由から之を棄てた研究者達が今や之に立ち戻つた事を意味するであらう。凡そ15年前より始まる投機的時期の間纖維素研究の新時代は憐むべし我々を混迷に陥らしめ、其の科學的冷血をすら失はせた。

然し乍ら其の背後に巨大なる實驗結果の存在する以上、耽つてゐた思惑は無駄では無かつた。今や別の見地に立つデータを用ひて纖維素構造の新概念に達する事が出来る。我々は多くの事を學んできたが、其の幾相かを過ぎてきた事は結局今、我々が踏んでゐると知る確たる大地に夫程確然と立つ爲に負はされた義務であつたのである。

纖維素の化學構造に對する現在の概念をより明かにする爲に、先に述べた觀點から過去の歴史を回顧する事は興味ある事と思はれる。

纖維素研究が新たな刺戟を得たる秋、次の4事實が知られてゐた。

1. 加水分解生成物はグルコースである。
2. アセトリシスに依りセロビオースを生ずる。
3. 酒精OH基の様に作用するOH基は多分3個以上は無い。
4. 遊離のアルデハイド基の存在は殆ど認められない。

他に加水分解生成物の見出されぬ間は、前2事實は纖

維素が單一の單又は複糖類より成る多糖類であると云ふ證據であつた。古い學校で化學構造の問題解決に努力する事を訓練された Tollens としては、彼が、グルコース

第 1 圖 セルロースの構造式(Tollens)

單位が水を失つて結合すると云ふ原則的な重合の考へ方をしたのも無理でない。又其の殘基を鎖狀に排列した事も自然であり纖維素の無定形性、不溶性其他から高級分子物質と考へられる。

Tollens は彼の假説的な鎖狀構造式を 1895 年に提出した。彼は又1つの單位が他の物と結び附くと云ふ別な考へ方も爲て居り、即ち之は1つのグルコースの HCO 基が他の物の 5,6 番目の OH 基と結合する所謂重酸素連結で之に依り纖維素の特殊な物理的性質を説明した。

纖維素の加水分解で 100% のグルコースを生じ此の單糖類が反應の最後生成物で有ると考へた故、問題とする處は Tollens 式の示す所に依る順次の糖類を分離する様な加水分解の方法は如何と云ふ事に成つた。が當時グルコースの 2 つ連結したセロビオースが発見され、3乃至4糖類も天然に在るとか、又は合成されたとか云はれたので益々此の研究は盛に成つた。又纖維素糊精がセトリオース、セロテトラオース、ペントース、ヘキソース

等の混合物なる事も證明されたので、順次の糖類に於てグルコース單位が如何に連結するかと云ふ問題に對しても解決の道が開かれる事と成つた。この問題の解答に對して既に實際にセロビオースは分離されて居り、又他の複糖類に於けるグルコースの結合様式もグルコサイド性なりと知られてゐて、共に好き研究材料と成つた。第3の問題は纖維素内の結合が常に同一であるか、又は異なる結合に變じ得るかと云ふ事であつた。

其他、何個のグルコースで纖維素分子が出來、何個の分子でミセルが出來るか等、多くの問題が残されて居た。

若し Tollens の後輩が此の問題に引き続き關係してゐたら構造化學の探る可き道は斯様な物であつたらう。然し凡そ 20年間と云ふもの、多くの他の式が提出された以外の何物もなく、夫とても新しい事實は何等用ひられてゐなかつた。唯構造的に重要な結果は如何なる式でもエステル化し得る OH基を唯3個有するに相違ないと云ふ確たる主張を得た事である。之は特に纖維素の酯化に於ける Ost の撓まぬ努力の賜である。實際上、新しい式の數々、例へば Vignon 又は Green の式はグルコース無水物を思ひつく儘に色々と並べかへただけの物であつてセロビオースの構成を説明す可くもなかつた。

當時、砂糖、蛋白の方面には、大實驗化學者 Emil Fischer あり、爲に隆盛を續けてゐたにも關はず上記の思惑が實驗により置き換へられなかつたのは不思議である。K. Freudenberg の言を信ずれば Fischer は纖維素及澱粉は其の化學構造の本性に突き進むには未だ熱せずとしてゐた。1919年の Fischer の死後 1,2 年してから纖維素は始めて新らしき興味的と成つたのを見ると、此の彼の主張が實際に研究者達を遠ざかせてゐた様にも思へる。

爾來研究は 2つの方面に分れた様に思ふ。1つは從來の原則の大地を歩む者、他は空想の天空を驅ける者である。

X線的研究は初期に於ては此の空想を助長する物で有つたが、尙確たる基礎を有して、早まつた、又は曖昧な決定を是正する事が出來た。

研究が之等 2道に分れる以前X線が高級分子物質の結

晶構造を決定した時1920年に新らしい式が C. Hess により提出された。此の式は、ペンタ・グルコサイド・グルコースの 5 個の OH基と結合してゐる 6 糖類なるタンニン物質を考へる基礎とする物で、或は想像的性質のものであるが、よく研究者達を覺醒せしめ、Tollens より Fischer に至る永い而も無駄な時期に終りを告げしめた點に於て、纖維素の歴史の内では重要なものであつた。

Hess の式は纖維素アセトリシスに於てセロビオース 32~33%得る事を説明する物で有るが之は Karrer, Freudenberg が別個に 40% の收量を得た事實に適せぬものであつた。

Freudenberg は更に 61% のセロビオース收量を得、20% が分解して失はれなければこの 61% は分離出來る事を見出した。100 個のグルコース單位の鎖の長さを基礎にして計算すると、酯化後の混合物中には 67%迄存在し得る。然し、此の Hess の式はアセトリシスの結果が示す、Tollens 式の様な長鎖形構造の重要な事實に於て反してゐた。

當時全メチル化反應及びメチル化生成物の加水分解が Irvine, Haworth, Karrer 及其共同研究者に依り提出されて構造決定の有力な手段となつた。

然し、之等糖類の構造に關する興味ある結果は、天然の高級分子狀態に前と別な説明を與へ様とする、Cross 及 Bevan の努力により壓倒され、兩氏は纖維素が通常の分子と違ひ或る單位の集合體であると云ふ考へを發表したが其の結論は依然古い時代と同一の式により導かれた。

Hess は當時彼の式を基として纖維素が多くの 6 糖類の殘存親和力により結合されたものであるとの説を提出した。之の考へは多分 Werner の複雑な分子に於ける Co-Ordinate 説に影響されもので今迄に考へられた重合の意味を離れるものであつたがこの方面へ彼等の知識を廣めるには大いに役立ち、爾來、主結合枝以外の力で結合すると爲す小單位説が發展した。

曾て放棄したペンタ・グルコサイド・グルコース式をグルコース及セロビオース無水物に移入し、之を纖維素の構成單位とする説が出た。Karrer は 1921 年澱粉及纖維

小單位説とは別に、解重合の觀念は益々發展した。之は多くの工業的作業中に起る纖維素の變化を説明する爲で、即分子の大きい塊りは、分子の化學構造を變ぜずに細かく碎けて行くと考へられた。之は唯物理的性質に現れるものとされる。

スの4番のOH基は、他のグルコースと共にグルコサイド結合を爲し、此の第2の單位に於ても4番のOH基が第3のグルコースと同様の結合を爲すと考へられる。(第2, 3, 4 圖參照) 従て纖維素は少くとも3個のグルコ

第 3 圖 セロビオース (1,4 結合)

第 4 圖 メチル化セロビオース

ー無水物より成る筈で有り、酯化により理論上、 $\frac{2}{3}$ のセロビオースと $\frac{1}{3}$ のグルコースを生ずる。茲に附言する事は Tollens の鎖状式に於ても略々之と同様の事が云ひ得ることである。(第5圖)

斯様に纖維素化学は化学構造の方面で大いに發達を來し、小單位説の影響は保守的な英吉利の化学者達に迄も達し、Irvine 及 Hirst は纖維素分子が3個のグルコース無水物の環狀の3糖類であり、其中でグルコースはプテレンオキサイド型を爲して1-5結合を爲すと考へてゐた。

第 5 圖 纖維素構造式 (Tollens)

此の考へ方は4メチルグルコースが検出されぬ事により支持されるもので鎖が開いてゐれば兩端のグルコースのメチルに化し得るOH基は1つづつ餘つてゐる事に成る。(第4圖) 即加水分解に際しては若干の4メチルグルコースを生ずる筈である。

Denham は1917年に彼の第2の研究を實驗中、4メチルグルコースらしき結晶の痕跡を見出したが彼は之に餘り注意を拂はなかつたのは不運な事である。何となれ

ば彼は疑もなく多くの纖維素化学者の悩みを解き得てゐたのであつたから。

之に反し、4メチルグルコース探求の手は決してゆるめられず、既に述べた Irvine と Hirst の努力は空しかつたが之に代つて Freudenberg 及 Baum が又1932年に Haworth 及 Machemer が確定的に之を發見した。

今述べてゐる1920—1930年に於ては其の存在は未だ曖昧で、議論の餘地があり、小單位説の發生地なる獨乙では盛に論ぜられたが英國は比較的冷淡で有つた。

1925年 Haworth はグルコースの構造式に就て訂正説を提議してゐた。夫は、正4メチルグルコースを酸化するとラクトンに成る事實を基礎とし、又天然に産する糖類はアミレンオキサイド型でなければならぬと云ふので、後之は6角環に變られたが、之がピラノース型と呼ぶ第6圖の式である。Sponsler, Dore 又 Meyer, Mark が現れるヤグルコースの此の新式から見て必ずX線廻折

第 6 圖

を行ふものと推定した。

Haworth のピラノース構造でセロビオースを示すと第7圖の如くなる。

更に高級の糖類も次々に見出された。3糖類は加水分解、酯化生成物中に見出され、1913年には Willstaetter 及 Zechmeister が木材を強鹽酸で加水分解し、3糖類、4糖類を得、Irvine 及 Robertson は酯化の途中セロビオ

第 7 圖 セロビオース (β型)

ースのオクタアセテートの出来る所で之を中止し 3 糖類を得た。

纖維素の化學反應に就ては 2 次反應として無水物の生成が可能である。1927 年 Freudenberg はエーテル中で 3 メチル纖維素に鹽化水素を働かせて 1-クロロ-2, 3, 6-メチルグルコースを作り、鹽素を金屬 Na で追出して 2, 3, 6 メチルグルコース無水物を作つた。(第 8 圖) 之の物は、3 メチル纖維素と性質甚だ異り、融點を有し單分子式の分子量を有し、高級凝縮の力を持たぬ。従てグルコース無水物から纖維素に會合する 超分子力は無水物に在るのではない。

第 8 圖
2, 3, 6-トリメチル
グルコース無水物

之に反し、糖類無水物の重合は屢々觀察される所であるが、之は高級糖類を合成する場合に用ふる力とは別個の物と思はれる。

解重合は前に述べた如く其の方法で大いに異なる。或る時は、完全な纖維素を無理に溶解する時にも起る。之を再生すれば勿論以前の纖維素と物理性を異にするが、その鎖の短縮は餘り僅かで、計り得ない。

1925 年以來 Staudinger は彼の説を發展して纖維素の分子量(鎖の長さ)と、種々の形及誘導體及溶液の粘度との間にある關係を調べた。之は一般的に 溶液の粘度は鎖の長さに従て比例的に増加、減少する。

1933 年 Hibbert はグルコース無水物のエチレンオキサイドの中へ、グルコースを重合せしめて 2 糖類を作る事に成功した。之を見ると、分子が或る長さに達すると超分子力は活潑に成り、一見神秘的な現象も發生する事が明かである。

今日一般に信ぜられてゐる事は 溶液中の纖維素は、分子狀即ち溶解に先立つて同じ長さの單一鎖の形を取つて存在する事である。

疑もなく總ての植物は 高級分子糖類即纖維素、澱粉、

ペントザン、イヌリン等から成り立つ、之等の生成は我々が實驗室で用ひる様な超分子力が用ひらるゝものである。この力を Van der Waal の分子凝着の力と一致させる事は大變尤もらしく見える。この力も分子の長さと共に増加するものであり、後に Meyer 及 Mark は種々の鎖長に於て力の大きさを定めた。

植物纖維素を化學的に觀察すると、異種植物では單一鎖が重合して成る鎖の長さは異なる。この重合は バクテリアに依るもので、このバクテリアの作用は不明である。

1929 年以降多糖類の分別せらるゝ數は益々増加し、纖維素のグルコース連結方法も多糖類の加水分解、酯化の際の分裂から察せられた。今日最も 信ぜられてゐるのはセロビオースに見られる様な形式即グルコースは 1,4 番で連結してゐるもので、唯殘る問題は鎖の長さである。過メチル化纖維素を加水分解すると 既に述べた如く 0.6 % の 4 メチルグルコースを生じて鎖の兩端のグルコースには活性 OH 基 4 つある事を知る。夫以上の加水分解は 4 番の位置に生ずる。(第 12 圖参照)

第 12 圖 Haworth 及 Machamer

この 4 メチルグルコースの割合に就き Haworth 及 Machamer に依れば 100 以上 200 以下で之は纖維素分子の大きさの低い方の平均値を意味するわけで、之に相當する分子量は 20,000 と 40,000 の間に在る。

分子量の大きさ 測定法は此の外、超遠心分離器、粘度法等有るが何れも異なる分子量を與へる。

斯様にして論争と失敗の幾年かが過ぎ去つた後、纖維素の化學構造は效果なき 投機的空想を揚棄し、疑問を超越して他の問題の前に身を挺し得るものが建てられたのであつた。(未完)