(昭和 37 年 5 月 16 日受理)

セルロースの反応機構に関する研究

第2報 ペーパークロマトグラフィー法による種々のザンテート
におけるザントゲン基の置換状態

第3報 ザントゲン基の置換位置選択性に関する考察

京 都 大 学 工 学 部 堀 尾 正 雄・今 村 力 造

日 本 レ イ ヨ ン 株 式 会 社 小 松 直 二・阪 田 滉
綜 合 研 究 所 加 藤 尊 重

THE STUDY ON THE MECHANISM OF THE CELLULOSE REACTION (II) (III)

By Masao Horio*, Rikizo Imamura*, Naoji Komatsu**,
Hiroshi Sakata**, and Takashige Kato**

(* Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto Japan.)

(** Nippon Rayon Co., Ltd., Research Institute, Uji, Kyoto, Japan)

(II) THE INVESTIGATION ON THE DISTRIBUTION OF XANTHATE GROUPS
IN THE VARIOUS CELLULOSE XANTHATES BY MEANS OF THE
PAPER CHROMATOGRAPHY.

In the previous study, it was reported that the distribution of xanthate groups within a glucose residue was investigated by new methods, in which the cellulose xanthate was converted into methylcellulose according to the Lieser's method and the hydrolyzate of this methylcellulose was analyzed by means of the paper chromatography.

In this report, this analytical method is modified, and the location of xanthate groups in the cellulose xanthates prepared by the various processes, and the change of the distribution of xanthate groups is investigated. In the vapor phase-xanthation, only the glucose and monomethylglucose could be identified until γ -value is 50. During the further xanthation, dimethylglucose began to appear.

Xanthate groups were distributed among the three hydroxyls in glucose residue, and the order of selectivity of substitution is as follows.

Mono-substitution : $C_2 \gg C_6 > C_3$ Di-substitution : $C_{26} > C_{23} \gg C_{36}$

Various xanthates which were prepared by emulsion-xanthation and which were isolated from unripened or ripened technical viscose have the similar distribution of xanthate groups, but the C_6 , C_3 and C_{36} fractions have a slightly larger quantity as compared with vapor phase-xanthation.

(III) THE DISCUSSION ON THE LOCATING SELECTIVITY OF XANTHATE GROUPS

Using the paper chromatographic method for the studies on the distribution of xanthate groups, new evidences were obtained as reported in the previous papers.

In this report, the reason of the settlement of the distribution of xanthate groups, mentioned in the previous papers, is mainly discussed with relation to the modes of hydrogen bonding.

Assuming that the reactivities of hydroxyl groups in a glucose residue correlate with modes of hydrogen bonding of the cellulose, alkali cellulose, and cellulose xanthate, it can be stated that the

distribution of xanthate groups have an intimate correspondence with the modes of hydrogen bonding as suggested by Liang. (Received May 16, 1962)

第2報 ペーパークロマトグラフィー法による種々のザンテートにおけるザントゲン基の置換状態

1. 緒 言

われわれがすでに報告したように、セルロースザンテートのザントゲン基の置換状態がペーパークロマトグラフィーを用いた新たな手法によつて検討し得た¹⁾。その結果、従来不明確であつたこの種の問題について新しい知見を得たのであるが、その際二置換体の分離に対し不備の点が残されていた。したがつてこれを補うとともに、さらに種々の方法によつて得たセルロースザンテートの置換状態を調べ、硫化反応機構を検討する目的で本研究を企図した。

2. ザントゲン基の置換位置に関する既往の知見

セルロースの水酸基の内 C_2C_3 は第2級水酸基であり、 C_6 は第1級水酸基である。これが硫化反応においていかなる反応選択性を示すかについては全く定説がない。Heuser²⁾は多くのセルロースの反応をその反応様式によつて分類しているが、硫化反応に関しては全く触れていない。

まず Lieser³⁾ はニトロメチルウレタンによつて得たメチルセルロースを単糖類にまで加水分解し、発酵法によりグルコースを除去し、残つたメチルグルコースにフェニルヒドラジンを反応させて、 C_2 の置換の有無を確かめた。野口⁴⁾ も同様の手法を採用し、さらに C_6 についてトリチルエーテル化を採用している。Chian-Yuang⁵⁾、Lauer⁶⁾ は、加水分解したメチル化糖を真空蒸留により、未、一、二、三置換体に分別し、その各々にトシル化、ヨウ素化、四酢酸鉛酸化、過ヨウ素酸酸化などの糖化学的手法を採用している。これらの結果を第1表に示すがその結果には良好な一致がみられず、この原因については分析精度、分析中での置換基の脱離または移動、分析法自体にかなり仮定が存在するというような問題点を包含することに起因すると考える。

栗山⁷⁾、Barrett Lindsley⁸⁾ は、メチル化条件について詳細な検討を行ない、セルロースザンテートを 1/4 N 酢酸メタノールでまず洗浄し、ついで数回メタノールで洗浄後、メタノール媒体中でニトロソメチルウレタンと反応させることを推奨している。かような条件ではメチルセルロースの置換度はザンテートの η 値とよく対応

Table 1 Previous results about the distribution of xanthate groups.

Researcher	Mono xanthate	Dixanthate
Lieser (1929)	at least C_2	
Noguti (1950) (τ : about 70)	C_2 only	C_{26} (about 5%)
Lauer (1951) (τ : about 70)	C_2 only	C_{23} (10~20%)
Chian-Yuang (1951) ($\tau=72.1$)	C_2 : 37.4% C_3 : 28.9% C_6 : 33.7%	Trace
Willard (1959) ($\tau=31$)	C_2 : 43% C_3 : 20% C_6 : 37%	unknown
Purves (1957)	C_6 : 53.5% of xanthate groups C_3 : 46.5% C_2 : none	" "
Philipp (1959)	unripened viscose C_6 : 41% of xanthate groups C_2 and C_3 : 59% ripened viscose C_6 : only	" "

し、さらに未置換の水酸基は反応にあずからないことが確認できた。

以上はいずれもセルロースザンテートを安定な物質としてメチルセルロースへ転換したものであるが、Purves⁹⁾、Willard¹⁰⁾、Philipp¹¹⁾ らは他の安定な物質への転換を試みた。Purves はセルロースザンテートにヨウ化メチルを作用させて S-メチルザンテートに転換後、その検討を行なっているが、Purves 自身述べているようにその信頼性は極めてとぼしい。Willard はセルロースザンテートをまずベンジルエステル化し、その後幾多の転換反応に付して最終的にメチルセルロースに転換している。このメチルセルロースをわれわれによるペーパークロマトグラフィー手法により分析を行なっているのであるが、このような多くの転換反応を使用することは、それだけ誤つた結果を導く可能性が増大する。Philipp は、ジエチルアセトアミドザンテートに転換後、トシル化ヨウ素化反応に付しているが、彼のデータを詳細に検討すると、これら反応中にザントゲン基のかんりの離脱がみられ適格な把握はなされていない。

一方セルロースザンテートの分解速度が、第1級ならびに第2級 OH に置換しているザントゲン基に差異があると考え、分解速度の面よりの検討が、Matthes¹²⁾、

Woodrow¹⁸⁾, Miller¹⁴⁾, Willard¹⁰⁾ によつて行なわれている。しかしかような方法は Willard 自身も述べているが、かなり仮説的でありかつ不完全なものである。

3. 実験方法

1. セルロースザンテートの調製

試料として用いたザンテートは次のとおりである。

- 1) 気相硫化 アルカリセルロース中のセルロースの 100% に相当する CS₂ を使用, r 値: 83
- 2) エマルジョン硫化 アルカリセルロース中のセルロースの 150% に相当する CS₂ を使用し, セルロース 8% アルカリ 11% となるように NaOH 水溶液を加え 30°C でかくはん, r 値: 78
- 3) 未熟成ビスコース 工業的条件で調製した溶解直後のビスコース r 値: 61.5
- 4) 熟成ビスコース 上記ビスコースを 20°C で 24 時間熟成 r 値: 50.3

2. メチルセルロースへの転換およびペーパークロマトグラフィーによる分析

上記の方法によつて調製したセルロースザンテートを氷冷 1/4 N 酢酸メタノール法¹⁵⁾で洗浄した。ただしエマルジョン硫化生成物のみはメタノールベンゼン酢酸法¹⁶⁾で洗浄して精製ザンテートをえた。これらの各試料をニトロソメチルウレタンを用いてザンテゲン基をメチル基に定量的置換を行ない, ついでメチルグルコースに加水分解するのであるが, これらは既報¹⁾の方法によつた。

得られたメチルグルコース中のグルコース, モノメチルグルコース, ジメチルグルコースのペーパークロマトグラフィーによる分離には, n -ブタノール: 氷酢: 水系を用い, またモノメチルグルコースの異性体の分離には, 酢酸エチル, 水, 2, 4, 6 コリジン系¹⁷⁾を用い, それぞれの定量には, 抽出液のヨードメトリーまたは呈色面積法によつたことも既報¹⁾と同様である。ただし二置換体(ジメチルグルコース)の異性体の分析に対しては, 種々検討の結果, 新たに Lenz¹⁷⁾のコリジン: 酢酸エチル: 水 (2: 5: 5) の上澄液による上昇法 7 段展開および Croon¹⁸⁾の水飽和メチルエチルケトンによる上昇法 4 段展開による二次元展開を行なつた。われわれは既報において Hirst¹⁹⁾による n -ブタノール, エタノール, 水, アンモニアを用いて, 一次元上昇法多段展開を行なつた結果を報告しているが, これらによつては分離能が悪く, スポットは 2 個得られたのみであり各スポットの帰属については不明確な点を残していた。しかるに上述の二次元展開により明瞭に 3 個のスポットに分離され, さらにその呈色色調も Croon による文献値とよく一致するので, 今回の結果を妥当と考える。

4. 気相硫化反応

気相硫化によつて得た r 値=83.2 のザンテートの結果を第 1, 2, 3 図に示し, 定量結果を第 2 表に示す。ただし第 1, 2 図は既報¹⁾の結果を再掲したものである。異性体の定量は既報¹⁾に記したように呈色面積法によつたもので, その性質上定量的とはいえないが, モノメチルグルコースの異性体にヨードメトリー法を併用して調べたが, その結果と呈色面積との間に対応性を認めた

Fig. 1. Chromatograms of hydrolyzates of methyl celluloses which were converted from cellulose xanthate. (Vapor phase xanthation)
A : Commercial methyl cellulose
B : Cellulose xanthate r -value=83.2
C : Alkali Cellulose

Fig. 2. Chromatograms of mono-methyl glucose fractions
A : Commercial methyl cellulose
B : Cellulose xanthate
(Vapor phase xanthation)

Fig. 6. The changes of x-ray counter curves of pulp during the vapor phase xanthation.

じりしく弛緩している。すなわち前報²⁰⁾で述べたように、X線回析法により結晶性の変化を調べると、第6図に示すように γ 値50付近でそのカウンター曲線がbroad化する。

さらに硫化が進むと二置換体の出現は明瞭となり、 γ 値70のセルロースザンテートは次の組成を有している。

未置換体	一置換体	二置換体
36%	58%	6% (モル %)

Lauer⁹⁾は γ 値50~55以上で初めて二置換体の生成を認めているが、われわれの結果もこれとほとんど一致している。 γ 値70付近に達すると、二置換体は増加するが、一置換体はむしろ減少の傾向を示している。一方未置換体は大きい変化を示さない。このことより第2図で判明したC₂に大きい割合で置換している一置換体に、さらに一つのザントゲン基が導入するという機構をもつてこの段階の反応が進行することが推定される。さらにかような長時間硫化にみられる挙動は、硫化反応の進み難い領域の存在することを示唆するが、第6図から判明するように、かような時期には結晶構造がもとのアルカリセルロースのそれに比していちぢりしく弛緩していることを考慮するとき、その原因として結晶構造の影響以外にむしろ次のような要因が考えられる。すなわち低重合度セルロースの硫化生成物はその秀れた溶解性のためザンテートクラム中で粘稠化し、CS₂の滲透を局部的に妨害すること²¹⁾、またはバルブの形態的因子に帰因することが考えられる。なお γ 値54のザンテートについて一置換体、二置換体の異性体を各々ペーパークロマトグラフィーにより検討したが、前述と同様の置換順位を認めた。

5. エマルジョン硫化

エマルジョン硫化においては、アルカリによるいちぢりしい膨潤のために結晶構造は非常に早く消失すること、アルカリへの溶解のため、均一液相反応の形態に近

づくこと、また低重合度フラクション、ヘミセルロース、細胞外皮膜系もアルカリに溶解し、硫化妨害効果がいちぢりしく減少するなどの原因のため、気相反応とは様相が異なることが考えられる。かような見地からエマルジョン硫化と気相硫化を比較しつつ検討を行なった。その結果を第7, 8図に示す。

本法では非常に多量の二硫化炭素を使用しているので、硫化初期の反応速度は大きく、短時間で高 γ 値に達した。すなわち硫化30分で γ 値は47に達し、一置換体とともに二置換体も見出される。硫化60分 γ 値78

Fig. 7. Chromatograms of hydrolyzates of methyl celluloses converted from cellulose xanthates with various γ -values. (Emulsion xanthation)

Fig. 8. The changes of molar fraction of each constituent during the emulsion xanthation.

において未置換体 27%, 一置換体 68%, 二置換体 5% に達するが, 気相法硫化と比較すると一置換体量が多く, 二置換体量が少いようである。さらに硫化を進めると二置換体は減少する傾向を示す。このエマルジョン硫化においては 60 分にして完全溶解に達し, 結晶構造も失われている。以後の反応は液相反応として均一に反応が進行しているので, ザントゲン基の交換現象が起こり, 二置換体が減少しているものと思われる。

かようなエマルジョン硫化についても置換異性体の生成状態を, 気相硫化の場合と同様に検討を行なった。 γ 価 78 のザンテートを用いて行なった結果を第 9, 10 図第 3 表に示す。

これらを気相硫化の結果と比較すると, 気相法同様一置換体においては C_2 の水酸基が最も反応にあずかり, C_6 , C_3 という順序になつており, 二置換体においては $C_{26} > C_{23} > C_{36}$ という順序である。しかしエマルジョン硫化の場合, 一置換体 C_6 , C_3 , 二置換体 C_{36} の水酸基が

Fig. 9. Chromatograms of mono-methyl glucose fractions.

A : Commercial methyl cellulose
B : Cellulose xanthate γ -value=78
(Emulsion xanthation)

Fig. 10. Chromatogram of di-methyl glucose fraction. (Emulsion xanthation)

Table 3 The distribution of xanthate groups.
(Emulsion-xanthation)
(mol %, $\gamma=78$)

glucose (27.4)	$C_0 = 27.4$	unsubstituted glucose (27.4)
mono-methyl glucose (67.7)	$C_2 = 42.2$	glucose methylated in the position of C_2 (46.5)
	$C_3 = 10.6$	
	$C_6 = 14.9$	glucose methylated in the position of C_3 (13.1)
	$C_{23} = 13.7$	
di-methyl glucose (5.1)	$C_{26} = 2.6$	
	$C_{36} = 0.8$	glucose methylated in the position of C_6 (18.3)

気相法に比較してかなり多くの割合で置換していることが特徴である。

以上のようにエマルジョン硫化において気相法に比較して二置換体量が少く, C_6 , C_3 ならびに C_{36} への置換の増加していることは, ザントゲン基のセルロース分子鎖およびグルコース残基上への分布が均一化していることを示唆し, これは本項の冒頭に掲げたようなエマルジョン硫化の特性にもとずくと考える。

6. ビスコースの熟成中の変化

熟成工程中におけるザントゲン基の置換位置に関しては, 最近二, 三の報文が見出される。その多くは分解速度の面より追求がなされ Matthes¹²⁾, Woodrow¹³⁾, Miller¹⁴⁾, Buekey 社²²⁾ の報告などにこれらが見られるが, 第 2 項に述べたようにその考察は仮定的なものである。一方 Philipp¹¹⁾ によつては, ジエチルアセトアミドザンテート転換法により, この問題が検討されているが, これも前述のように, かなりの疑問を含む。これらの結果はいずれも C_2 , C_3 の水酸基に位置しているザントゲン基は不安定であると述べており, Philipp はそのザントゲン基の一部は, 熟成中に C_6 の位置に移行するとさえ報告している。われわれはこれまで気相硫化の溶解前のザンテートについて研究を進めたが, 溶解直後ならびに熟成 ビスコースについても同様の手法により検討した。気相法によつて調製したザンテートを 2 時間を要して溶解し, その溶解直後の ビスコース ($\gamma=61.5$) ならびに 20°C, 24 時間熟成を行なった ビスコース ($\gamma=50.3$) のペーパークロマトグラムを第 11, 12, 13 図に示し定量結果を第 4 表に示す。

第 11 図より溶解後の ビスコースといえども溶解前と同様, 二置換体は存在する。これを熟成すると γ 価の低

Fig. 11. Chromatograms of hydrolyzates of methyl celluloses converted from cellulose xanthate with various γ -values. (Viscose)

A : Unripened viscose γ -value=61.5
B : Ripened viscose γ -value=50.3

Fig. 12. Chromatograms of mono-methyl glucose fractions.

A : Commercial methyl cellulose
B : Unripened viscose
C : Ripened viscose

下とともに二置換体は減少する。一置換体については、未熟成、熟成のいずれも溶解前の気相硫化ザンテートと同様、 C_2 の水酸基が最も多くザントゲン化され、 C_6 、 C_3 ははるかに少いが、 C_6 は C_3 を上まわっている。二置換体についても溶解前の気相硫化ザンテートと同様、 C_{26} が最も多く、 C_{23} これにつき、 C_{36} ははるかに少い。さらにこれら置換異性体の相対的關係は熟成によつても大差はない。ただビスコース状態のザンテートは未熟成、熟

Table 4 The distribution of xanthate groups. (Viscose) (mol %)

unripened viscose ($\gamma = 61.5$)			
glucose (44.0)	$C_0 = 44.0$	unsubstituted glucose (44.0)	
mono-methyl glucose (52.1)	$C_2 = 34.1$	glucose methylated in the position of C_2 (37.4)	
	$C_3 = 7.4$		
	$C_6 = 10.6$	glucose methylated in the position of C_3 (9.2)	
di-methyl glucose (5.9)	$C_{23} = 1.2$		
	$C_{26} = 2.1$	glucose methylated in the position of C_6 (13.3)	
	$C_{36} = 0.6$		
ripened viscose ($\gamma = 50.3$)			
glucose (52.0)	$C_0 = 52.0$	unsubstituted glucose (52.0)	
mono-methyl glucose (46.5)	$C_2 = 30.7$	glucose methylated in the position of C_2 (32.0)	
	$C_3 = 7.3$		
	$C_6 = 8.5$	glucose methylated in the position of C_3 (8.0)	
di-methyl glucose (1.5)	$C_{23} = 0.5$		
	$C_{26} = 0.8$		
	$C_{36} = 0.2$	glucose methylated in the position of C_6 (9.5)	

成のいずれにおいてもエマルジョン硫化と同様 C_6 、 C_3 、および C_{36} への置換が気相法に比較して、かなり増大している。なお熟成前のビスコースにおいてもこの認められることは、2時間の溶解工程中にザントゲン基の分布状態がかなり均一化することを示唆する。

Fig. 13. Chromatograms of di-methyl glucose fractions. (Unripened viscose)

Fig. 13. Chromatograms of di-methyl glucose fractions. (Ripened viscose)

7. 総 括

既報¹⁾のペーパークロマトグラフィーによるザントゲン基置換状態の検討方法およびその改良法を適用して、気相硫化、エマルジョン硫化ならびに熟成工程中におけるザントゲン基の置換状態を検討した。その結果は次のとおりである。

気相硫化においては r 価 50 付近までは一置換体のみ生成するが、それ以上では二置換体も出現し、 r 価が 70 付近に達すると未置換体は変化しないまま一置換体の減少、二置換体の増加がみられる。すなわちこの段階の反応の進行は、主として C_2 の OH に置換している一置換体の一つのザントゲン基の導入という機構を有している。

エマルジョン硫化では、本実験においては、多量の CS_2 を用いたため硫化初期では二置換体はかなり多いが、反応の進行とともにザントゲン基の交換現象のため二置換体は減少する。このザンテートを気相法ザンテートと比較すると、同程度の r 価において一置換体が多く、未置換体ならびに二置換体が少く、反応の均一性を推定させる。

グルコース残基におけるザントゲン基の置換位置については気相硫化ザンテート、エマルジョン硫化ザンテートならびに未熟成または熟成ビスコースのように溶解状態のザンテートにあつても、一置換体においては $C_2 \gg C_6 > C_3$ 、二置換体においては $C_{26} > C_{23} \gg C_{36}$ という順序

である。ただ気相法においてはいちじるしく少なかつた C_6, C_3, C_{36} への置換の割合が、エマルジョンならびにビスコース状態においてはやや増大している。さらに、熟成工程中において置換異性体の量的相対関係は変化しない。

本研究は化学関係学会連合講演会 (1960) および第 25 回ビスコース研究会 (1960) において発表した。

文 献

- 1) 堀尾, 今村, 阪田; 織学誌, 14, 909 (1958)
- 2) E. Heuser; *Text. Res. J.*, 20, 828 (1950)
- 3) Th. Lieser; *Ann.*, 470, 104 (1929), 483, 135 (1930)
- 4) 野口; 織学誌, 6, 153, 155, 215, 217, 270, 312, 314, 379, 381, 444 (1950)
- 5) Chian Yuang Chen, R. E. Montonna, C. S. Grove; *Tappi*, 34, 420 (1951)
- 6) K. Lauer; *Makromol. Chem.*, 5, 289 (1951)
- 7) 栗山, 三原; 工化誌, 58, 110 (1955)
- 8) B. J. Barret, C. H. Lindsley; *Text. Res. J.*, 27, 767 (1957)
- 9) E. P. Swan, C. B. Purves; *Can. J. Chem.*, 35, 1522 (1957)
- 10) J. J. Willard; Princeton 大学学位論文
J. J. Willard & E. Pacsu; *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4350 (1960)
- 11) B. Philipp & Ke-Tsing Liu; *Faserforsch. u. Textiltech.*, 10, 555 (1959)
- 12) A. Matthes; *Faserforsch. u. Textiltech.*, 3, 127 (1952)
- 13) C. C. Woodrow, T. E. Mackey & D. D. Bachlott; 第 131 回アメリカ化学会 (1957)
- 14) I. K. Miller, J. D. Geerdes; 第 131 回アメリカ化学会 (1957)
- 15) 岩崎, 杉野; 工化誌, 35, 318 (1932)
- 16) 神保, 高田; 工化誌, 39, 620 (1935)
- 17) R. W. Lenz, C. V. Holmberg; *Anal. Chem.* 28, 7 (1956)
- 18) I. Croon; *Svensk Papperstidn.*, 61, 919 (1958), 62, 700 (1959)
- 19) E. L. Hirst, L. Hough, J. K. N. Jones; *J. Chem. Soc.*, 928 (1949)
- 20) 阪田, 小松; 織学誌, 18, 992 (1962)
- 21) 堀尾, 福田; 紙パ技協誌, 6, 392 (1952)
- 22) 私信

第 3 報 ザントゲン基の置換位置選択性に関する考察

1. 緒 言

われわれは、硫化反応に際して、グルコース残基上でのザントゲン基の置換選択性についてペーパークロマトグラフィー法によつて検討を進めてきた^{1,2)}。その結果を要約すると、

(1) 一置換体ではザントゲン基は C_2 の OH に多く置換し、 C_6, C_3 の OH への置換は少ないが、 C_6 は C_3 より大である。

(2) 二置換体では C_{26} の OH が最も多く置換し、 C_{23} がこれにつぎ、 C_{36} は非常に少ない。

(3) かような置換選択性は、気相硫化、エマルジ

ン硫化によるザンテート、未反応および反応ビスコースのいずれにも見出される。ただしエマルジョン硫化ザンテートおよびビスコースのように溶解状態にあつては、気相法に比較して、一置換体においての C_6, C_3 、二置換体においての C_{36} への置換がかなり増大している。

さて以上のようなグルコース残基上のザントゲン基の置換位置の選択性は、どのような因子によつて支配されるかを考察してみよう。まず3種の水酸基の酸性度であるが、 C_6 は第一級であり、 C_2 と C_3 の水酸基はいずれも第2級水酸基である。したがつて上述したような C_2 と C_3 の大きい反応性の相違をこれでもつて説明することはできない。ついで有機電子論的に CS_2 の攻撃の難易を考察してみたが、明確な結論を導き出せない。しかし水素結合および立体障害を考慮するときには、上述の結果はかなり妥当に説明されるのである。したがつて本報においては、これらについて詳細な考察を試みたものである。

2. ザントゲン基の置換位置選択性に関する考察

セルロースザンテート生成のためには、それに先立つてアルカリセルロースの生成が重要であることはよく知られた事実である。すなわち配位的あるいはアルコラートの形のいずれにせよ、まずグルコース残基上の水酸基が何らかの形でナトリウムと結合し、ついでザントゲン化されるものと考え。一般にセルロースザンテートの生成に用いられるいわゆるナトリウムセルロースIは、一個のグルコース残基に一個のカ性ソーダ分子の割合で構成されていることが知られている。したがつてグルコース残基上の3個のOHのうちのいずれかがナトリウムと結合しており、これがザントゲン化反応に与かると考えると、ザントゲン化位置は、アルカリセルロース生成時のアルカリと結合する水酸基の位置によつて支配されると推定されよう。

セルロースIの結晶形をもつセルロースにカ性ソーダを作用させるとき、ナトリウムの結合位置の選択性は、まず未反応セルロースの微細構造、とくにセルロースの水素結合の状態に影響を受けることは考えられるところである。さらにアルカリセルロースならびにセルロースザンテートの形成反応における大きい結晶構造の変化によつて¹³⁾、未反応の水酸基への新たなナトリウムの結合、ついで起こるザントゲン基の置換が考えられ、そのためかようなアルカリセルロースならびにセルロースザンテートの結晶状態も、ナトリウムの結合位置ひいては、ザントゲン基の置換位置選択性を支配する因子にあげられよう。

かように考えると一置換体において $C_2 \gg C_6 > C_3$ 、二置換体において $C_{26} > C_{23} > C_{36}$ というザントゲン基の置換順位の保たれていることより、未反応セルロース、アルカリセルロースおよびセルロースザンテートにおけるそれぞれの水酸基に、 $C_3 > C_6 \gg C_2$ という強さの順序で水素結合の関与していることが推定されるのであるが、かような水素結合様式は後に記述する Liang³⁻⁶⁾ の考えとよく一致するのである。したがつて、まず既報^{1,2)} のザントゲン基の置換選択性についての結果を Liang の水素結合様式に結びつけて考察を行なわんとした。

それに先立つてセルロースの水素結合について既往の概念を調べてみると、決して明確な知見が得られているわけでもなく、現在までの研究も Liang 以外に Hermans⁷⁾ Marrinan, Mann⁸⁻¹¹⁾ らの研究が見出される程度である。かような水素結合様式について、とくに最近赤外線吸収スペクトルより検討が進められているが、OH の伸縮振動が垂直二色性を示す分子間水素結合と平行二色性を示す分子内水素結合が存在する。前者は隣接する分子鎖間に関するものであり、後者は一つの分子鎖上におけるものである。

まずセルロースIの分子間水素結合であるが、これについては Liang³⁾ の詳細な検討があり、彼の説を参考にすると、101, 10 $\bar{1}$ 面上において、 C_6 のOHと隣接分子鎖のグルコシッド酸素の間における水素結合が考えられる。さらに 002 面上においては C_2 のOHと隣接分子鎖の C_6 の酸素とのかなり強度の弱い水素結合が存在する。

セルロースの分子内水素結合としては次の研究がある。

- 1) bent form イ) Liang^{3,5)} $O_3 \cdots \cdots \text{Ring } O_6'$
ロ) Hermans⁷⁾ $O_3 \cdots \cdots \text{Ring } O_6'$
 $O_6 \cdots \cdots \text{Bridge } O$
- 2) straight form Marrinan Mann¹¹⁾
 $O_3 \cdots \cdots \text{Ring } O_6'$
 $O_2 \cdots \cdots O_6'$

ここで bent form は Petipas¹²⁾ らによつて提案され、Hermans⁷⁾ Centola¹³⁾ なども考慮しているものであり、第1図に示すように、隣接グルコース残基がある傾角をもつものである。一方 Straight form は Mayer, Misch モデルにみられるように、隣接グルコース残基が直線状をなしているものであるが、Carlstrom¹⁴⁾ はこの straight form より bent form のすぐれていることを報告している。

上述したような水素結合様式は、結晶領域において強固に発達し、また連続的なラテラルオーダーの変化を考えると、無定形領域において弛緩またはかく乱されつ

Fig. 1. Configuration of the cellulose molecule.

も同様の傾向をもつものと推定される。

さて Liang の述べているような水素結合様式をもつ未反応セルロースにカ性ソーダが作用するときには、分子内水素結合をしている C_3 の OH はもつとも反応を受け難く、ついで分子間水素結合の C_6 の OH であり、かなり弱い分子間水素結合を形成している C_2 の OH がもつともアルカリと反応が容易である。その結果ナトリウムの結合の選択性は $C_2 \gg C_6 > C_3$ という順序になり、引いてはザントゲン基の置換位置もこれと同様になるわけである。

Fig. 2. Projection of the unit cell of cellulose II and Alkali cellulose upon the (010) plane.

次に第二としてアルカリセルロースおよびセルロースザンテートの水素結合様式を考えると、101 面ならびに 002 面上の隣接分子鎖間距離はセルロース II のそれに比べていちじるしく大きい、101 面上の隣接分子鎖間距離は小さくかつ、セルロース II のそれと近似している。

(第 2 図参照) したがってこの面内に凝集力が働き、それは Liang によるセルロース II と同様の水素結合様式をもつと推定すると、 C_3 と C_6 の OH 間の分子間水素結合が関与している。ただしセルロースザンテートにおいては、第 1 報¹⁴⁾に記したように、反応にともなう溶解のため、セルロースザンテートの結晶構造はほとんど崩壊している。したがってかような水素結合様式、とくに分子間水素結合はいちじるしく弱化していることは考えられる。さらに先述したように C_3 の OH は分子内水素結合にも関与していると考え、アルカリセルロース生成後硫化反応中に新たなナトリウムの結合についてザントゲン基の置換という反応は、 C_3 の OH に最も起こり難く、 C_6 の OH はこれにつぎ、 C_2 の OH が最も反応しやすいと考えられる。

ついで二置換体の生成は、第 2 報で記述したように、かように C_2 の OH に選択的にザントゲン基の置換している一置換体グルコース残基に、さらに一つのザントゲン基が導入すると考えると、当然 C_{26} , C_{23} の OH が多く置換する。ただし C_3 の OH は分子内水素結合しているに反し、 C_6 の OH は分子間水素結合のみである。したがって、結晶の崩壊をともなつたセルロースザンテートの形成に際して C_6 の OH の水素結合は破壊され、 C_{26} の生成は C_{23} に優先して多く生成するものとする。

以上は既報のザントゲン基の置換選択性の結果が Liang の水素結合様式と良好な相関性をもつため、詳しい考察を加えた。したがって本研究で得た置換選択性の結果は、Liang の水素結合様式を妥当とする一つの支持を与えたものと考えられる。Liang は実際にモデルを組み、赤外線吸収スペクトルをもととして詳細な検討を行ない、かつ Marrinan, Mann らの従来の研究結果を参照しつつ上述の水素結合様式を提案している。さらに後に報告するわれわれの赤外線吸収スペクトルの結果は、Liang のそれとかなりの一致のみられることより、Liang の考えは価値が大きいと考える。もつともそれとていまだ仮定の域を出るべき性質のものではないが、セルロースの結晶単位胞に関してさへ満足な解答の与えられていない現在においては、その水素結合様式に関して明確な把握が行なわれようはずがない。そのためこれらに関しては、将来の研究の進歩に期待するとして、本研究では既報の結果を、Liang をもととして一つの考察を試みたわけである。したがって、将来、セルロースの微細構

造の研究の発展とともに、別の水素結合様式でもつて、本研究で得たザントゲン基の置換選択性が説明される可能性も存在するわけである。事実 Marrinan, Mann, Hermans の水素結合様式によつても、説明は必ずしも不可能ではないが、それは、分子内および分子間の数種の水素結合の強さの違いについてかなりの推察 (speculation) を行なわなくてはならないのでここで記述することは止めた。

エマルジョン硫化においても、反応初期は不均一系であるので、気相法と同様の置換選択性をもつが、反応が進み良好な分散状態にいたると、水素結合が弱化または消失し、反応は均一化し、かつ原子価角、原子間距離にかなりの変動が許容されるため、 C_3 , C_6 , C_{96} への置換が増大すると考えられる。なおビスコース状態についても同様に考えられる。

つぎに立体障害の問題であるが、いま Liang によつて提案されているグルコース残基の形状を考慮すると、グルコシッド結合の酸素、ピラノース環中の酸素のため、 C_3 および C_6 の OH がそれぞれザントゲン化され難いことが分子モデルを組むことによつて推定される。したがつてザントゲン基の置換位置選択性については、かような因子も充分考えうるところである。

3. 総 括

われわれは、種々のセルロースザンテートについてペーパークロマトグラフィーを採用することにより、グルコース残基上のザントゲン化位置選択性について新たな知見を得、これについては既に報告した。本報ではこれらの位置選択性の原因について、考察を行なつたものである。種々検討の結果、ザントゲン化置換選択性が未

反応セルロース、アルカリセルロースおよびセルロースザンテートの水素結合状態に関連すると考えると、その選択性は Liang によつて提案されているセルロースの水素結合様式と良好な相関関係がみられたのである。したがつて、かような選択性の原因について主として Liang の水素結合様式をもととして詳細な考察を行なつた。(京都大学審査学位論文の一部)

文 献

- 1) 堀尾, 今村, 阪田; 織学誌, 14, 909 (1958)
- 2) 堀尾, 今村, 小松, 阪田, 加藤; 織学誌, 19, 102 (1963)
- 3) C. Y. Liang, R. H. Marschessault; *J. Polymer Sci.*, 37, 385 (1959)
- 4) C. Y. Liang, R. H. Marschessault; *J. Polymer Sci.*, 39, 269 (1960)
- 5) R. H. Marschessault, C. Y. Liang; *J. Polymer Sci.*, 43, 71 (1960)
- 6) C. Y. Liang, R. H. Marschessault; *J. Polymer Sci.*, 43, 85 (1960)
- 7) P. H. Hermans; "Physics and Chemistry of Cellulose Fibers" p. 13 (1949)
- 8) H. J. Marrinan, J. Mann; *J. Applied Chem.*, 204 (1954)
- 9) H. J. Marrinan, J. Mann; *J. Polymer Sci.*, 21, 301 (1956)
- 10) J. Mann, H. J. Marrinan; *J. Polymer Sci.*, 27, 596 (1958)
- 11) J. Mann, H. J. Marrinan; *J. Polymer Sci.*, 32, 357 (1958)
- 12) T. Petipas, J. Mering; *J. Compt. rend.*, 243, 47 (1956)
- 13) G. Centola; *Melliand Textilber.*, 40, 769 (1959)
- 14) D. Carlstrom; *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 669 (1957)
- 15) 阪田, 小松; 織学誌, 18, 992 (1962)