HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マレイン酸・グリセリンによるセルロースのアシル化
Author(s)	渡辺, 直己; 笹谷, 宜志; 小澤, 修二; 浦木, 康光
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 48(1), 259-270
Issue Date	1991-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/21340
Type	bulletin (article)
File Information	48(1)_P259-270.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

マレイン酸・グリセリンによるセルロースのアシル化

渡辺直己*　笹谷宜志*
小澤修二*　浦木康光*

Acylation of Cellulose with Maleic Acid-Glycerine

By
Naoki WATANABE*, Takashi SASAYA*, Shuji OZAWA*,
and Yasumitsu URAKI*

要　旨

パーティクルボードの効果的な化学処理法であるマレイン酸ーグリセリン（MG）混合物での処理法において，MG混合物と木材の主成分であるセルロースとの間の結合様式を解明するため，セルロース及びその構成単位であるD-グルコースを用いてモデル実験を行った。MG処理セルロースのIRスペクトル及びケン化価，酸価の値から，セルロースの水酸基とマレイン酸との間のエステル結合が示唆され，反応を促進させるにつれてモノエステル型は減少し，ジエステル型の架橋構造が増加することが明らかとなった。また，常温でグルコースを無水マレイン酸によりエステル化のモデル実験では，マレイン酸はグルコースのC-6位に優先的に結合し，モノエステル型が主体であるが，マレイン酸の割合を増加させたときにジエステル型も存在することが示唆された。したがって，実際のMG処理パーティクルボードにおいてもセルロースにマレイン酸が結合し，マレイン酸残基はジエステル型となって架橋しているものと考えられる。

キーワード： MG処理，アシル化，モノエステル，ジエステル

1990年9月30日受理　Received September 30, 1990.
* 北海道大学農学部林産学科木材化学講座
Laboratory of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060

1. 緒　　言

パーティクルボードは木材資源を有効に利用できる反面，耐水性に劣り，これを改良するため，木材を化学修飾することにより耐水性を向上させる研究が数多くなされてきた[1,2,3]。木質の吸水性の要因の1つは木質の有する親水性基に由来するので，耐水性を付加するため，この親水性基の機能を低減する必要がある。このためアシル化による化学修飾が行われており[1,2]，これらは実際に耐水性を向上できる。しかし，生産ラインへの適用を考えた場合，コストや作業性に問題を残していた。1987年，北海道立林産試験場は，耐水性パーティクルボードの製造にマレイン酸・グリセリン混合物(以下MG混合物)処理法を適用し[4]，これは削片にマレイン酸・グリセリン混合溶液（以下MG混合溶液）を噴霧し，接着剤を添加したのち熱圧してパーティクルボードを製造するもので，耐水性，寸度安定性，また物理的強度がかなり向上し，生産ラインへの適用も可能であるとしている。この方法は木材構成成分間に架橋結合を導入するという考え方に基づいており，マレイン酸とグリセリンが交互にセルロース鎖間を架橋し，すなわちマレイン酸残基がセルロースに結合し，グリセリン残基部分で枝わかれすることで網状構造を形成すると推定されている[4]。このことは，単に親水性基の機能を低減させるだけでなく，網状構造を形成するため，寸度安定にも寄与しうると考えている。

しかし，マレイン酸とセルロース間の結合は，セルロースの水酸基でのエステル結合の可能性が高いが，充分な確証は得られていない。本研究では，MG処理により木材とMG間の結合様式を明らかにすることにある。従って，第一にセルロースとマレイン酸間の結合様式を解明するため，セルロース試料及びグルコースを用いたモデル実験を行った。

2. 実　　験

2-1. 試料の調製

2-1-1. マレイン酸・グリセリン処理セルロースの調製

セルロースは，市販の東洋ろ紙No.2を用いた。あらかじめ水に浸漬したろ紙を水中で軽く解繊し，脱水，風乾後試料とした。無水マレイン酸及びグリセリンの混合物を500 ml容トールビーカーにとり，シリコン油浴中攪拌しながら加熱溶解させた。MG混合物調製に際し，無水マレイン酸は80℃でグリセリンに溶解し始め，均一な溶液となるまでさらに加熱，攪拌した。均一となってからさらに30分間この操作を継続した。この時，加熱温度は100℃を越えないようにした。その後，このMG溶液に攪拌しながら水を少量ずつ加え，マレイン酸の20%溶液となるように希釈し，これをMG処理液とした。なお，無水マレイン酸とグリセリンとの混合比は道立林産試験場の方法[5]に従い，3：1とした。このMG処理液を，無水マレイン酸がセルロースに対し10%となるように噴霧した。テフロンシートを底に敷いた500 mlセパラブルフラスコに試料を置いた。テフロンシートは反応後，試料をフラスコの底から

取りやすくするために用いた。セパラブルカバーは三口のものを用い，窒素誘導管，温度計及び反応系より生じる水を系外に除去するため誘導管を接続した。温度計は，損傷を防ぐためガラス製の保護カバーをかぶせた上で試料に接触させ，装置をシリコン油浴中で加熱した。反応温度は160，180および200℃の3種類を設定し，各々の温度で1時間および2時間の各条件で窒素気流中反応させた。なお，あらかじめ所定の温度付近までシリコン油を加熱してあるが，反応装置をシリコン油に設置してから容器内が所定の温度に到達するのに約30～60分を要した。はじめは盛んに水の発生が認められるが，これは処理液中の水分によるものである。反応終了後，室温まで冷却し，試料をあらかじめ秤量してあるフラスコに移し，恒量に達するまで減圧乾燥し，重量を測定した。反応セルロースの重量を測定後，各試料は未反応の無水マレイン酸及びグリセリンを除去するため，木材分析に準じてアルコール/ベンゼン(1/2,v/v)抽出した[6]。脱脂MG処理セルロースの重量より未処理セルロースの重量を差し引き，増加量を求めた。このMG処理セルロースは小型粉砕機で粉砕し，以下の実験に供した。MG処理セルロースの脱アシル化後の挙動を知るため，MG処理セルロース（160℃で1時間処理）の60～100 meshフラクション0.5 gは，50 mlの4%水酸化ナトリウム水溶液と共に200 ml容丸底フラスコ中で，2時間還流した。アルカリ処理後のMGセルロースは，水洗，乾燥した。

2-1-2. セルロースと無水マレイン酸との反応

セルロースは東洋ろ紙のセルロースパウダー（300 mesh以上）を用いた。セルロースを膨潤させて反応性を増大させるため，セルロース約2.5 gを水に約10分間浸漬し，1G3のガラスフィルターで吸引濾過して充分水分をとり，次にDMSO中で時々攪拌しながら約10分間浸漬して吸引濾過した。これら一連の操作をさらに2回繰り返した。一方，DMSO 20 mlに無水マレイン酸22 gを溶解し，無水マレイン酸の50%DMSO溶液を調製した。これに上記のDMSOを含んだセルロースを投入し，触媒としてピリジン0.5 mlを加え，攪拌しながら室温で24時間反応させた。その後，1G3のガラスフィルターでろ過し，アセトンで繰り返し洗浄し，減圧乾燥した。この反応生成物をマレイン酸処理セルロースとした。

2-1-3. グルコースのマレイン酸エステルの調製

100 mlフラスコに0.5 gのグルコースをとり，15 mlのピリジンを加え，フラスコの口に塩化カルシウム管を接続し，40～50℃に加熱してグルコースを溶解させた。室温まで冷却後，所定量の無水マレイン酸を加えて溶解させ，フラスコの口をパラフィルムで密封し，攪拌下で24時間反応させた。その後，反応物を約200 mlのベンゼンに攪拌しながら滴下した。生じた沈澱は，遠心分離した。薄層クロマトグラフィー（展開溶媒，n-ブタノール：メタノール：水＝4：1：2)によって反応液，沈澱物，上澄みを検索し，上澄みにはほとんど反応生成物が存在していないことを確認した。沈澱物を約1 lの酢酸エチルに投入し，一昼夜攪拌した。これ

をろ過し，ろ液を減圧乾固させ，減圧乾燥した。この酢酸エチル抽出物と先の沈澱物をTLCで比較したところ，反応により生成した全成分が酢酸エチル抽出物に移行していた。なお，どちらのサンプルにも未反応のマレイン酸のスポットは認められなかったが，未反応グルコースが若干認められた。この酢酸エチル抽出物をグルコースのマレイン酸エステル化物とした。反応に用いた無水マレイン酸はグルコースに対するモル比で，1.0，1.5および2.0の3条件で行った。これは無水マレイン酸の約0.54，0.81および1.08 gに相当する。

2-2. ケン化価，酸価の測定

MG処理セルロースの60～100 meshのフラクションおよび無水マレイン酸で反応させたセルロースを測定に用いた。測定方法は，松田らの方法に準じた[7]。

2-3. 機器分析

2-3-1. 赤外線（IR）吸収スペクトルの測定

各サンプルをKBr錠剤法により測定した。測定機器は，215 HITACHI Grating Infrared Spectrophotometerを用いた。

2-3-2. ^{13}C-CP/MAS-NMRの測定

マレイン酸処理セルロースについて測定した。使用機種は，Brucker MSL-400で行った。外部基準としてTMSを用い，spinning rateは4000 r. p. m.，spin locking and decouplingfieldは12ガウスで測定した。

2-3-3. ^{1}H-NMRスペクトルの測定

3種類のグルコースマレイン酸エステルについて測定した。機種は，Brucker AM-500を使用した。別のNMR管に重水を適量入れ，ジオキサンを一滴加えたものを外部基準として用い，40℃で測定した。

3. 結果と考察

3-1. MG処理セルロースの性状

セルロースに対し10%の無水マレイン酸を含むMG処理液を噴霧し，熱処理して得られたMG処理セルロースの性状をTable 1に示す。反応温度の上昇，または反応時間の延長は，重量増加率を増加させ，従って反応が進行していく結果を示した。100℃，1時間の反応での重量増加率は6.3%であるが，反応時間の延長は10.3%と増加する。また，反応温度の上昇はさらに重量増加率の増加が認められ，200℃，2時間では12.5%に達する。セルロースとMG中のマレイン酸との間にはエステル結合が関与していることが推測されるので，各条件で調製したMG処理セルロースのケン化価および酸価を測定した。反応が促進するにつれケン化価が増加しており，エステル結合が生じている可能性が高いことがわかる。一方，酸価はケン化価とは異なり，減少する傾向を示した。160℃，1時間での酸価は1.13であるが，2時間への反応時間の延長で1.05を示し，僅かに変化する。しかし，200℃，2時間では0.26と著しく

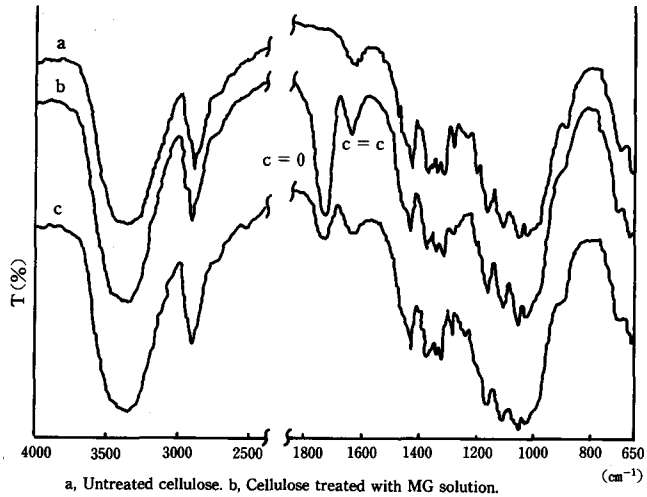
Table 1 Properties of cellulose treated with maleic anhydride/glycerine mixture.

Reaction condition temp(℃)-time(h)	Weight increase[a](%)	Saponification value(eq/kg)	Acid value(eq/kg)	Ester content[b](%)	Monoester content[c](%)
160—1	6.3	2.30	1.13	30.6	12.7
160—2	10.3	2.31	1.05	30.8	11.9
180—1	10.3	2.60	1.10	36.0	12.3
180—2	11.6	2.86	0.45	41.2	4.7
200—1	11.4	3.08	0.47	45.7	5.0
200—2	12.5	3.13	0.26	47.0	2.7

a) Based on original cellulose.
b) Sum of monoester and diester contents.
c) Carboxypropenyl content.

低下した。このことは，反応の進行とともに遊離のカルボキシル基が減少し，エステル化が進行していることを示すものである。さらにこのことはエステル量の増加によっても明らかである。ケン化価の値よりエステル量を算出した。算出の方法は松田らの方法[7]で行い，数値はグルコース残基の置換率を示している。グルコース残基の全ての水酸基が置換された場合，100%となる。また，マレイン酸はジカルボン酸であるから，モノエステル型とジエステル型の双方の結合形態をとることができ，これらの2つの型の存在量を比較することは架橋の進行の程度の目安となる。本研究では酸価を測定し（即ち結合していないカルボキシル基を定量），その値からモノエステル量を算出した。反応が進むにつれてエステル量は増加し，一方，モノエステル量は減少していく結果が得られた。160℃，1時間の反応では，MG処理セルロースのエステル量は30.6%，モノエステル量は12.7%であり，それぞれ1モルのマレイン酸が置換されたことに相当する。200℃，2時間処理後では，これらが47.0%および2.7%に変化した。これは遊離のカルボキシル基が新たにエステル結合し，ジエステル型を形成したものと考えられる。

MG処理セルロースのIRスペクトルをFig. 1に示した。無処理セルロースのスペクトルは，3400 cm^{-1}に水酸基の吸収帯が，また，強度は弱いが1640 cm^{-1}に吸収帯が観察される。この吸収帯はセルロース中に含まれる結晶水によるものと思われる[8]。MG処理セルロースには1740 cm^{-1}に特徴的な吸収帯が観察された。これはカルボニル基の吸収であり，エステル結合が新たに導入されたことを示唆するものである。また，1640 cm^{-1}のシグナルの増大はセルロースに結合したマレイン酸の二重結合に起因すると考えられる。このような現象は松田らの結果にもみられる[7]。一方，アルカリ処理したサンプルでは，カルボニル基のシグナルは完全には消失していない。これはセルロースが高分子であるため，立体障害等により脱アシル化反応が均一に進まないと考えられるほか，弱い条件の脱アシル化に抵抗する結合部位が存在するものと推察される。



a, Untreated cellulose. b, Cellulose treated with MG solution.
c, Saponificated MG-cellulose treated with 4% NaOH pp. for 2h.

Fig. 1 IR spectra of celluloses.

3-2. セルロースのマレイン酸エステル

MG処理においてマレイン酸がセルロースとエステル結合している可能性についてはこれまで指摘した通りであるが，一方，マレイン酸はグリセリンともエステル結合していると考えられる。この事はエステル量やIRスペクトルの結果にもかなり影響していると推察される。セルロースとマレイン酸との間のエステル結合の可能性および結合部位を明確にするため，反応系からグリセリンを除外して，ピリジンを溶媒とする無水系でセルロースを無水マレイン酸のみで反応させた。生成物のIRスペクトルをFig. 2に示した。無水マレイン酸と反応したセルロースのスペクトルはMG処理セルロースの時と同様に，1740 cm^{-1}の吸収が新たに出現し，1640 cm^{-1}の吸収が増大しており，エステルのカルボニル基及びマレイン酸の二重結合が新たに導入されていることを示している。なお，この試料のケン化価，酸価を測定したところ，1グルコース残基あたり約0.44個のマレイン酸がエステル結合し，そのうち約0.26個がモノエステルであると推察された。

さらに官能基の導入に関するより詳細な知見を得るため，NMRによる測定を行った。無水マレイン酸と反応させたセルロースは通常の溶媒に難溶であったので，^{13}C-CP/MAS-NMRによる固体状態の測定を行った。Fig. 3にそのスペクトルを示した。クラフトパルプの^{13}C-CP/MAS-NMR[9]との比較により，グルコース残基の炭素について，65.1 ppmのシグナルはC-6位に，70～75 ppmのシグナルはC-2，3，5位に，88.8 ppmはC-4に帰属された。83.5 ppmの，高いしゃへい効果によって生じたブロードなショルダーは，C-4位の炭素によるものである。105.6 ppmのダブレットはC-1に帰属された。マレイン酸残基の炭素については，112.5 ppmはオレフィン炭素のうちの遊離のカルボキシル基に隣接した炭素，

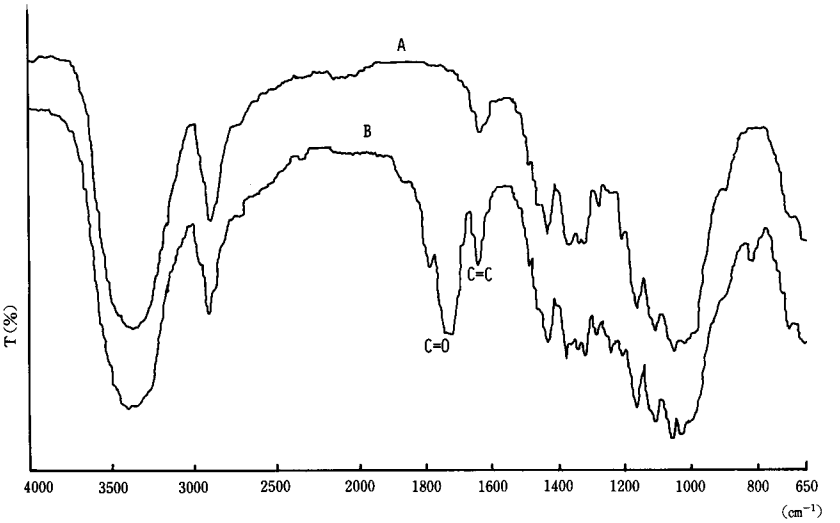


Fig. 2 IR spectra of untreated cellulose (A) and cellulose treated with maleic anhydride (B).

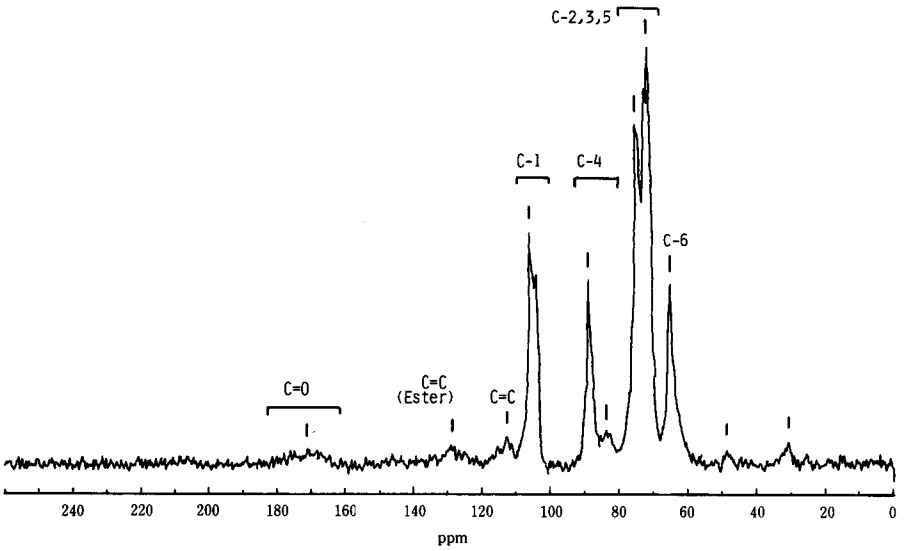
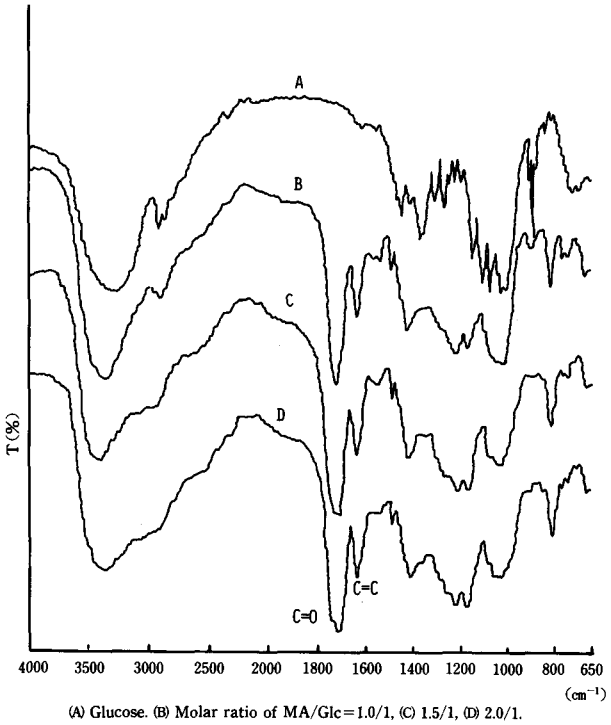


Fig. 3 ^{13}C-CP/MAS-NMR spectrum of cellulose esterified with maleic anhydride.

128.4 ppm はオレフィン炭素のうちのエステル結合に隣接した炭素，171.3 ppm はカルボニル基の炭素としてそれぞれ帰属した。このことにより，固体の NMR によってもエステル結合によるマレイン酸の導入が確認された。しかし，置換度が低いために，マレイン酸のグルコース残基への結合部位に関する知見は得られなかった。

3-2. グルコースのマレイン酸エステル

セルロースにおけるマレイン酸の結合部位を明確にするため，セルロースの基本単位であるグルコースを用いてモデル実験を行った。グルコースと無水マレイン酸をピリジン溶媒中で



(A) Glucose. (B) Molar ratio of MA/Glc=1.0/1, (C) 1.5/1, (D) 2.0/1.

Fig. 4 IR spectra of glucose and glucose esterified with maleic anhydride.

反応させ，グルコースのマレイン酸エステルを調製した。グルコースに対する無水マレイン酸のモル比は1.0，1.5および2.0の3種類で行った。反応物をそれぞれG-MA-1.0，G-MA-1.5，G-MA-2.0とした。Fig. 4はこれら3つの調製物およびグルコースのIRスペクトルである。エステル化物のスペクトルは，MG処理セルロースの時と同様，1740 cm^{-1}と1640 cm^{-1}に新たに吸収帯が出現している。また，無水マレイン酸のモル比を増加させるにしたがい，これらのシグナル強度もまた少しずつではあるが増大する傾向が認められた。3種のエステル化物についてそれぞれ^{1}H-NMRを測定した。プロトンの種類が多く，説明を簡潔にするため，以下の用語を用いることにする。

H-2, 3, 4, 5, 6……マレイン酸残基を結合していないグルコースのC-2, 3, 4, 5, 6位の各プロトン。

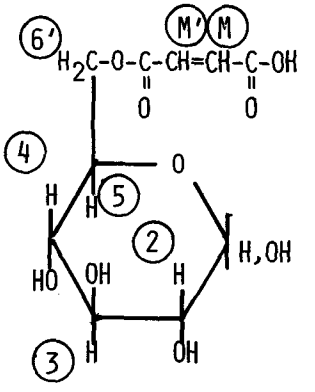
H-2', 3', 4', 6'……マレイン酸残基の結合したグルコースのC-2, 3, 4, 6位の各プロトン。

H-M……グルコースに結合したマレイン酸残基のオレフィンプロトンのうち，遊離のカルボキシル基のとなりの炭素のプロトン。

H-M'……グルコースに結合したマレイン酸残基のオレフィンプロトンのうち，エステル結合のとなりの炭素のプロトン。

1つの適用例として，グルコースのC-6位にエステル結合した場合をExampleに示し

た。グルコースのプロトンの帰属は文献値[10]と比較して行った。G-MA-1.0の^{1}H-NMRスペクトルをFig. 5に示す。重水を溶媒としたため，遊離の水酸基プロトンは消失している。H-2, 3, 4, 5のシグナルは約3.0～4.0 ppmに現れた。この部分はα，βアノマー双方における各々のプロトンのシグナルが複雑に重なりあっているため，一括して取り扱うことにした。約4.1～4.4 ppmにおけるブロードなシグナルは，約4.3 ppmを境に左右でシグナルの強度が異なっている。このうち高磁場側（約4.1～4.3 ppm）はH-6のシグナルと考えられ，グルコースのC-6位のプロトンのシグナルはC-6位の水酸基がアセチル化した場合低磁場側に約0.3 ppmシフトする結果[11,12,13,14]から推察して，低磁場側のシグナル(4.3～4.4 ppm)はアシル化されたグルコースのC-6位のプロトン即ちH-6'と帰属した。一方，H-2, 3, 4位のプロトンのシグナルは，C-2, 3, 4位の水酸基がアセチル化した場合，低磁場側に約1.3～1.7 ppmシフトする[11,12,13,14]ので，約5.0～5.3 ppmに現れているシグナルはH-2', 3', 4'に帰属された。マレイン酸のオレフィン



Example Each proton of 6-maleoylglucose.

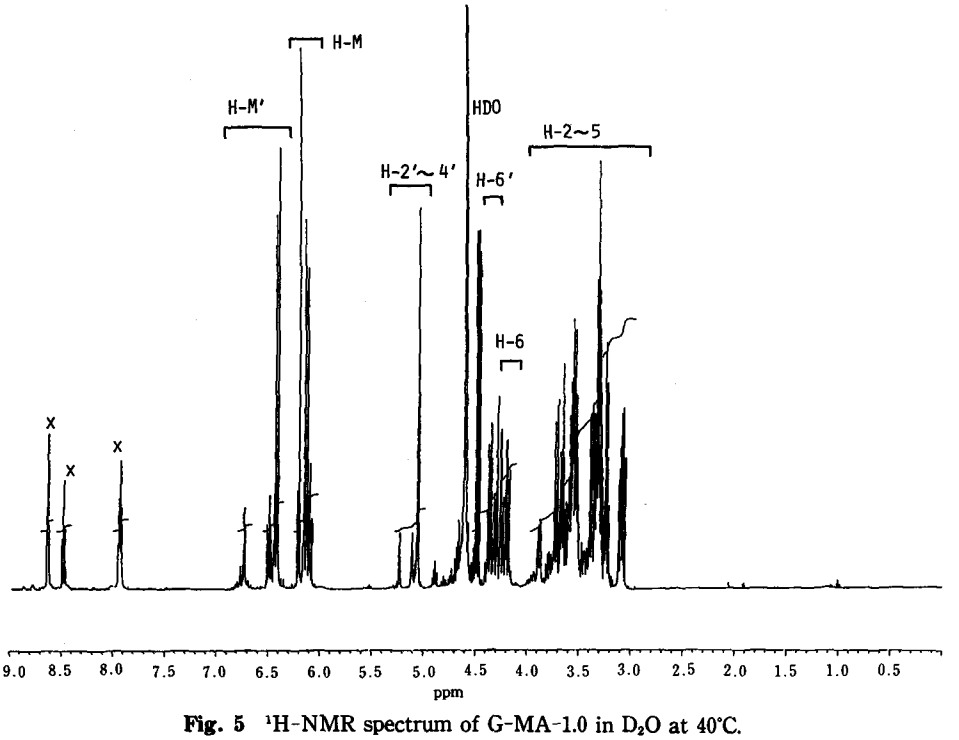


Fig. 5 ^{1}H-NMR spectrum of G-MA-1.0 in D_2O at 40°C.

プロトンの帰属については，NMRデータ集[15]におけるマレイン酸およびマレイン酸ジメチルのデータと比較し，約6.0～6.2 ppmのシグナルがH-Mプロトン，約6.3～6.8 ppmのシグナルはH-M'プロトンにそれぞれ帰属した。シグナルがブロードまたは複数であるのは，グルコースへの結合部位の違い，あるいはモノエステルかジエステルかの違いによってプロトンの環境が多様であるためと考えられる。なお，約7.8～8.7 ppmの間にあらわれた3つのシグナルは反応溶媒に用いたピリジンであり，精製を繰り返しても除去できないことから，一部がピリジニウム塩として反応物に結合していると推察された。

G-MA-1.5およびG-MA-2.0についても以上と同様に帰属した。

3種の調製物のエステル化の程度，結合部位の傾向やモノエステルとジエステルの割合を比較するため，各々のプロトンの面積比から，H-2～5，H-6'，H-MおよびH-M'の各々のグループのプロトンの個数を算出した。ただし，プロトン1個分の基準となる単一のシグナルが存在しないため，便宜上（H-2'～4'+H-2～5)/4を1個として計算した。これらの値をTable 2に示す。また，H-6'，H-2'～4'，H-MおよびH-M'の値の変化をFig. 6に示す。Fig. 6より，無水マレイン酸のモル比を増加させるにつれてエステル結合の数は増加し，H-6'

Table 2　Each proton of esterified glucose.

Sample	H-2～5	H-6	H-6'	H-2'～4'	H-M	H-M'
G-MA-1.0	3.6	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6
G-MA-1.5	3.1	0.9	1.3	0.9	2.1	2.6
G-MA-2.0	3.2	1.0	1.4	0.8	2.3	3.5

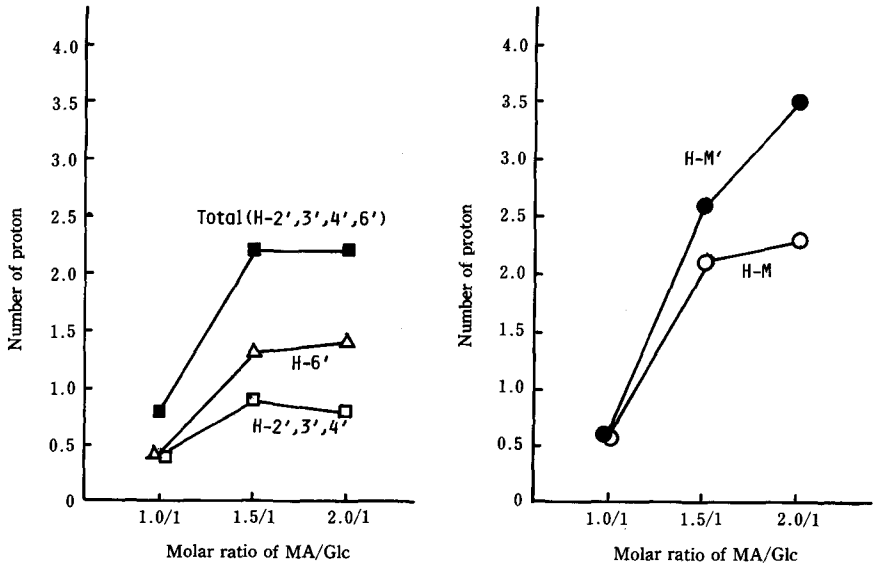


Fig. 6　Relationship of molar ratio of MA/Glc and degree of esterification.

のプロトン数がH-2'～4'のそれと同等かあるいは上回っている。従って，C-6位にエステル結合している頻度が最も高い結果を示した。このことは，第2級水酸基よりも第1級水酸基の方が優先的に置換が進むことを示しており，これまで報告されているグルコースのアシル化反応[16)17)]と一致する。また，G-MA-1.0ではH-MとH-M'の値がほぼ等しい結果を得た。このことは，ほとんどのエステルがモノエステル構造をとっていると推定される。一方，無水マレイン酸のモル比を増加させるにしたがい，H-M'の値がH-Mを上回るようになる。これは，一部のマレイン酸がグルコース中の他の水酸基とジエステル構造をとったためと考えられる。しかし，全体としてはいずれの調製物でもモノエステル型が大部分をしめていることは明らかである。

4. 結　　言

以上のことから，MG処理セルロースにおけるセルロースとマレイン酸との結合はエステル結合であると考えられる。また，グルコースのマレイン酸エステルはグルコースのC-6位に優先的にエステル結合が生成していることから推察して，セルロースのマレイン酸エステルにおいてもグルコース残基のC-6位に優先的に結合すると考えられる。低温下ではモノエステル型が大部分をしめるが，高温で反応が進行するにつれてジエステル型が形成されていくと考えられる。

しかしながら，MG処理におけるグリセリンの結合に関する知見が得られていないので今後の課題である。

謝　　辞

本研究を行うにあたり，有用な助言を賜った北海道立林産試験場技術部成形科長の山岸宏一博士，同研究員の藤本英人氏に謝意を表する次第である。また本研究の一部は北海道立林産試験場委託研究費によって行われたのであり，併せて謝意を表する次第である。

文　　献

1) Youngquist, J. A., Krzysik, A.: *Wood and Fiber Sciense,* **18**(1), 90 (1986).
2) Rowell, M., Esenther, G. R., Nicholas, D. D. and Nilsson, T.: *J. Wood Chem and Tech.,* **7**, 427～440 (1987).
3) Saito, T. and Taniguchi, T.: *Mokuzai Gakkaishi,* **30**, 921 (1984).
4) Fujimoto, H., Anazawa, T. and Yamagishi, K.: *ibid.,* **33**(7), 610～612 (1987).
5) Fujimoto, H., Anazawa, T., Kuribayashi, S., Oomiya, Y. and Yamagashi, K.: *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.,* 3 (1989).
6) 東京大学農学部林産化学教室編："林産化学実験書", p. 97 産業図書株式会社 (1956).
7) Matsuda, H., Ueda, M. and Hara, M.: *Mokuzai Gakkaishi,* **30**(9), 735～741 (1984).
8) Forziati, F. H. and Rower, J. W.: *J. Res. Natl. Bur Standards,* **46**, 38 (1951).

9) Haw, J. D. and Maciel, G. E.: *Anal. Chem.*, **56**, 1323~1329 (1984).
10) Koch, H. J. and Perlin, A. S.: *Carbohyd. Res.*, **15**, 403 (1970).
11) Casu, B., Reggiani, M., Gallo, G. and VigeVani, A.: *ibid.*, **12**, 157 (1970).
12) Foster, A. B., Hans, R. and Hall, L. D.: *Can. J. Chem.*, **48**, 3937 (1970).
13) Descotes, G., Chizat, F. and Martin, J. C.: *Bull. Soc. Chim. France*, 2304 (1970).
14) Matsui, M. and Okada, M.: *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 2129 (1970).
15) "NMR Data Tables for Organic Compounds. VOL. 1." Ed. by Bovey, F. A., p. 59 and 127, Interscience Publishers (1967).
16) Duff, R. B.: *J. Chem. Soc.*, 4730 (1957).
17) Reeves, R. E. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6041 (1957).

Summary

Cellulose and glucose were acylated with a maleic anhydride-glycerine mixture (MG mixture) and maleic anhydride to clarify the bond structure between cellulose and dicarboxylic acid. The result of IR spectrum for MG treated cellulose (MG cellulose) showed absorption bands due to the ester carboxyl group at 1740 cm^{-1} and originated from the olefinic bond of the maleoyl group at 1640 cm^{-1} (Fig. 1) The results suggest that the ester bond between cellulose and maleic acid was formed by the MG treatment. The treatment of cellulose with maleic anhydride also produced the same result (Fig. 2).

The saponification value and the ester content of the acylated cellulose increased by extending the reaction time and raising the reaction temperature. In contrast to these results, the acid value and the monoester content for the acylated cellulose decreased under the same conditions (Table 1). This suggests that the monoester bond between cellulose and maleic acid was evidently proceeded to a diester bond with an increase in temperature over time.

By acylation of glucose with maleic anhydride, using molar ratio 1.0, 1.5 and 2.0, the IR spectra of the acylated glucose indicated absorption bands caused by the ester carbonyl group at 1740 cm^{-1} and arose from olefinic bond at 1640 cm^{-1} (Fig. 4). These results were similar to those of MG cellulose and maleoylated cellulose. The acylated glucose was analysed by NMR spectroscopy to elucidate the linked position between glucose and maleoyl group. It was apparent that the C-6 position of glucose was preferentially esterified with maleic anhydride rather than the other positions of glucose such as C-2, C-3 and C-4 (Table 2 and Fig. 6).

Finally, these findings suggest that the ester bond between the cellulose and maleoyl groups after MG treatment formed predominantly at the carbinol group of cellulose as a monoester bond during exposure to low temperature, and then monoester bond proceeded to form a diester bond as the temperature was raised.