HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セルロースの反応性ならびに新しいエステル化法に関する研究
Author(s)	清水, 祐一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4333号
Issue Date	1993-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3073069
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51187
Type	doctoral thesis
File Information	000000267500.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セルロースの反応性ならびに
新しいエステル化法に関する研究

清水祐一

①

セルロースの反応性
ならびに
新しいエステル化法に関する研究

清水祐一

1992

目　　次

序　　論　　1

第１章　ピリジン／ｐ－トルエンスルホニルクロライド／酢酸系による
　　セルロースの酢化　　7
　１．　緒　　言　　7
　２．　実　　験　　１１
　３．　結　果　お　よ　び　考　察　　１４
　３．１．　レーヨンの酢化　　１４
　３．２．　種々のセルロース試料の酢化　　１６
　３．３．　前処理効果　　２３
　３．４．　反応温度の影響　　２４
　３．５．　反応浴組成の影響　　２４
　３．６．　生成物のＩＲスペクトル　　３４
　４．　要　　約　　３９
　５．　参　考　文　献　　３９

第２章　酢酸による酢化の反応機構　　４２
　１．　緒　　言　　４２
　２．　実　　験　　４４
　３．　結　果　お　よ　び　考　察　　４５
　３．１．　トシルセルロースを経由する反応機構の可能性　　４５
　３．２．　Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系における塩の形成　　５３
　３．３．　反応浴の^{1}ＨＮＭＲスペクトル　　５７
　３．３．１．　調製直後の反応浴組成およびその経時変化　　６１
　３．３．２．　室温で放置した反応浴の酢化能力　　７４

３．３．３．　酢化反応による反応浴の組成変化　７５
３．４．　反応浴および生成物の着色について　７６
３．５．　反応機構　８５
４．　要　　約　９２
５．　参　考　文　献　９２

第３章　アミド系溶媒／ｐ－トルエンスルホニルクロライド／酢酸系による
セルロースの酢化　９４
１．　緒　　言　９４
２．　実　　験　９４
３．　結　果　お　よ　び　考　察　９７
３．１．　ＤＭＦ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化　９７
３．２．　ＤＭＡｃ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化　１００
３．３．　生成物のＩＲスペクトルおよび収量　１００
３．４．　反応機構　１０４
４．　要　　約　１１７
５．　参　考　文　献　１２２

第４章　高級脂肪酸およびその他のカルボン酸によるセルロースの
エステル化　１２３
１．　緒　　言　１２３
２．　実　　験　１２３
３．　結　果　お　よ　び　考　察　１２４
３．１．　高級脂肪酸および安息香酸によるエステル化　１２４
３．２．　不飽和カルボン酸によるエステル化　１２８
３．３．　アミノ酸によるエステル化　１３１
３．４．　置換安息香酸によるエステル化　１３５
４．　要　　約　１４６

5．　参　考　文　献　１４９

第５章　カルボン酸塩によるセルロースのエステル化　１５０
1．　緒　　言　１５０
2．　実　　験　１５０
3．　結　果　お　よ　び　考　察　１５１
3．１．　酢酸ナトリウム（ＡｃＯＮａ）による酢化　１５１
3．２．　反応浴組成の影響　１５３
3．３．　種々の酢酸塩による酢化　１５５
3．４．　生成アセテートのＩＲスペクトル　１５７
3．５．　高級脂肪酸および安息香酸のナトリウム塩による
エステル化　１５７
4．　要　　約　１６０
5．　参　考　文　献　１６０

第６章　セルロース性バイオマスの酵素糖化　１６３
1．　緒　　言　１６３
2．　物理的および化学的前処理法　１６４
2．１．　実　　験　１６５
2．２．　結果および考察　１６７
2．２．１．　機械的非晶化物　１６７
2．２．２．　アルカリ処理　１６８
2．２．３．　アンモニア処理　１７４
2．２．４．　セルロースアセテートの非水ケン化　１７４
2．２．５．　酸化　１７９
2．３．　要　　約　１８３
3．　バガスのアルカリ性酸素酸化　１８４
3．１．　実　　験　１８４

３．２．　結果および考察　１８５
３．３．　要　　約　１９２
４．　参考文献　１９６

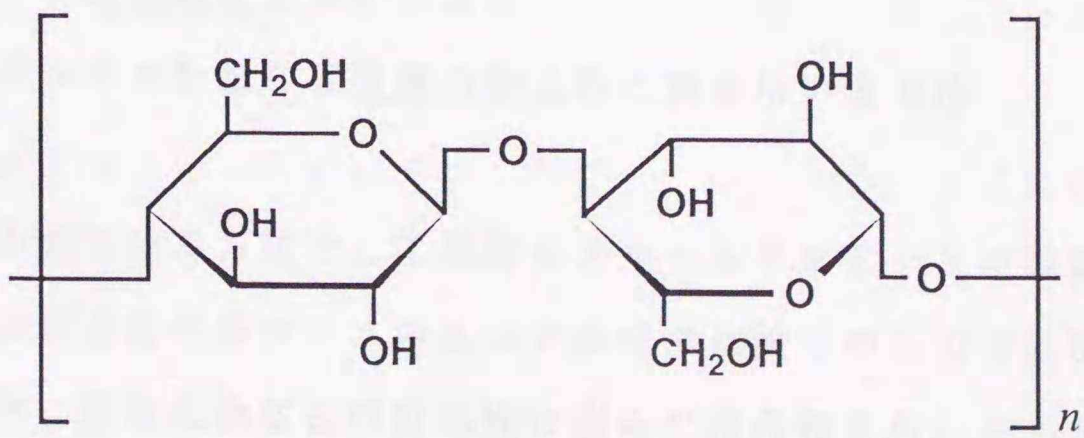
総　　括　１９８

謝　　辞　２０１

序　　論

セルロースはD－グルコースがβ－1，4グリコシド結合によって連なった鎖状の天然高分子である（下図参照）。　高級植物の主成分として植物体の1／2～1／3を占めており、地球上で最も多い有機物であると言われている。また下級植物の中では、ある種の海藻に存在するバロニアセルロース、さらにある種の酢酸菌が産出するバクテリアセルロースの存在も知られている。

セルロースは紙、パルプ、衣料（綿、麻）などとして大量に利用されているほか、化学反応により各種の誘導体が合成され、繊維、プラスチック、フィルム、膜、塗料、食品、医薬品、建材など様々な分野で広く利用されている。　セルロースは冒頭に述べたようにグルコースの重合体であり、誘導体化にはその残基中の3つのOH基が反応の中心となる。　このOH基は単に化学的に見れば低分子のアルコールと本質的な差はなく、その意味でセルロースは一種のポリアルコールとみることもできる。　したがってその誘導体の調製にあたっては低分子のアルコールの反応が基本となる。　しかし、実際にセルロースが反応を起こす場合、このセルロース鎖分子の凝集状態、言い換えればその微細構造（高次構造）は反応性に大きな影響を及ぼす。　すなわちセルロースは、これらのOH基により分子鎖間および分子内で強固な水素結合を形成し結晶構造をとるため、OH基本来の反応性は大きく低下している。　反応は、このような水素結合が乱れた部分、すなわち非晶領域で優先的に起こるため本質的に不均一なものとなる。　セルロースの化学反応では常にこのような天然高分子の構造特性への対応を考慮しなければならない。



Structure of Cellulose

ともあれ、セルロースの反応を語る上で、このＯＨ基がその基本であり、したがってエステル化、エーテル化が最も一般的かつ重要な反応となる。　セルロースの有機酸エステルは種々のものが知られているが、代表的なものは酢酸セルロース（セルロースアセテート）であり、セルロース誘導体の中でも大量に生産されているものの一つである。　セルロースアセテートは、繊維用のほか、フィルター、プラスチック、写真用フィルムベースなどとして利用されている。

セルロースアセテートは、硝酸セルロースに次いで古くから知られている誘導体で１８６５年Ｓｃｈｕｔｚｅｎｂｅｒｇｅｒにより発明された。　当初は無水酢酸を用いて高温で加熱したためセルロースの分解が起こったが、その後硫酸、塩化亜塩、酢酸ナトリウムなどの触媒の利用により室温近くで反応が行われ、分解程度の少ないトリアセテートが得られた。　しかし当時はクロロホルム、四塩化エタンなど高価かつ有毒な溶剤が必要であり、得られた被膜も脆弱であったため商品とはならなかった。　現在のようなアセトン可溶のジアセテートは１９０４年Ｍｉｌｅｓによりトリアセテートをケン化することによって発明された。　これによりセルロースアセテートは工業的に利用が拡大されていった。　その後メチレンクロリドなどのトリアセテートの溶剤が発見され、トリアセテートも工業的に発達するに至った。　セルロースは最も古くから知られた高分子材料であり、現在の高分子化学の基礎およびその発展に大きな役割をはたしてきた。　セルロースアセテートだけをみても上述のように長い研究歴があり、セルロースの反応性、誘導体についての知見は膨大のものとなる。　酢化方法についても多くの報告がなされてきた。

現在、セルロースエステルの製造法は、用いられるエステル化剤により

（１）硫酸などの酸触媒下で酸無水物を用いる方法

（２）塩基存在下で酸塩化物を用いる方法

（３）無水トリフルオロ酢酸など強酸の無水物と酸を用いる方法

の３つに大別される。

（１）は最も広く行われている方法で、工業的セルロースアセテートの製造法でもある。　これらの方法によるセルロースのエステル化では酸そのものでは反応性が小さいため、酸無水物、酸塩化物などの反応性に富んだ化合物を用いる必要がある。

ここ１０数年、セルロースの有機系溶媒が相次いで開発され［１－５］、均一系でセルロースの反応を行うことが可能となった。　均一系でのエステル化についても、主として酢化について多くの研究［５－８］がなされ、１ステップでアセトン可溶のセルロース誘導体をが得ることも可能となった。　しかしこのような均一系の反応でも酢化剤として酢酸誘導体が必須であり、酢酸による酢化も試みられたが不可能であった［６］。

今日、産業技術の高度化および複雑化、生活水準の高度化により様々な分野でより高性能、高機能な素材や製品がもとめられている。　天然高分子においても、その特異な構造、反応性が見直され、従来の構造素材から機能素材への転換がはかられつつある。　その中で資源量から見てもセルロースは中心的な存在であり機能化を目指した研究が活発に行われている［９］。　これまでにも分離膜、イオン交換樹脂、固定化酵素担体などとして利用されてきたが、最近は医薬［１０］、医用材料［１１］、光学分割用担体［１２，１３］、微小繊維状セルロース［１４］などの高付加価値化を目指した研究において一部実用化されている。　このような状況において新しいセルロースの誘導体あるいはその合成プロセスの開発が強く望まれている。　セルロース有機酸エステルの三置換体は上述の光学異性体の分割に非常に有効で、種々のエステルの合成が試みられているが従来の反応法では難しいものも多い。　またセルロースの誘導体合成の分野では、酸無水物や酸塩化物を用いない酸による直接エステル化、アルカリセルロースを用いないエーテル化法などが課題として残されている［１５］。

このような状況の中で著者はセルロースの反応として、有機酸によるセルロースの直接エステル化について研究を行ってきた。　有機酸を直接反応させることは、酸塩化物など活性誘導体の調製を不要にするばかりでなく、塩素化が困難な有機酸や特殊な酸のエステルを容易に合成し得ることを意味し、セルロースエステルの機能化の上で極めて有意義なものとなる。　著者はこのようなエステル化反応として、ピリジンなどの有機溶媒中、ｐ－トルエンスルホニルクロライドなどのスルホニルクロライドの存在下では酢酸により直接セルロースの酢化が可能であることを見出だした。　本論文では、まずこのエステル化反応について報告する。

一方、化学資源としてセルロースをとらえた場合、その資源量は膨大でありかつ太陽エネルギーにより水、炭酸ガスから毎年多量に再生産されるバイオマスと見ることができる。　特に２度にわたる石油危機によりその存在が大きくクローズアップされ、将来石油に代わる化学資源としての関心が持たれている。

セルロースをエネルギー、化学工業原料として利用するためには、まず加水分解によりグルコースへ変換（糖化）する必要が生じる。　グルコースは発酵によりさらにエタノールに変換され、得られたエタノールは各種の有機反応により現在の石油化学工業のプロセスにマッチした化合物に変換可能となる。　このようにセルロースのグルコースへの糖化は、セルロースを化学資源として利用する上で重要なステップとなる。　現在糖化法として、酸および酵素による方法が知られている。酵素による糖化は、反応が特異的で副生物がない、反応条件が穏やかであるなど酸による方法に比べて有利であるが、反応が遅いという欠点が存在する。　これは基質セルロースが強固な水素結合により結晶をつくり、酵素の内部への侵入を阻害するためである。　酵素法を実用化するためには活性の高い酵素の探索とともにセルロースの構造阻害要因を取り除き、セルロースの酵素に対する反応性を向上させることが鍵となる。　本論文では、第二に、この酵素糖化性の向上を目的としたセルロースの前処理について、まずセルロースを対象として物理的および化学的方法による非晶化を行い、その酵素との反応性を検討した。　さらにセルロース性バイオマスとしてバガスを取り上げ、アルカリ性酸素酸化法による脱リグニンがセルロースと酵素との反応性に与える効果について検討した。

第１～５章をセルロースの有機酸による直接エステル化に当てた。　第１章において、本研究のピリジン／ｐ－トルエンスルホニルクロライド（トシルクロライド）／酢酸による直接酢化反応がどのようなものなのかを把握するため、基本的反応条件とその反応性との関連について知見を得ることを目的とした。その結果用いるトシルクロライド／酢酸のモル比が反応性に最も大きく影響することなどを明かにした。

第２章ではこの酢化反応の反応機構を検討した。　まず、この酢化はセルロースとトシルクロライドから生成するトシルセルロースを反応中間体とするものでは

ないことを明かにした。　その上で反応浴の組成を^{1}ＨＮＭＲにより詳細に検討し、反応機構は、トシルクロライド／酢酸のモル比により異なることを明かにした。

第３章において、ピリジン以外の有機溶媒の可能性を調べるために、アミド系溶媒のジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドを用いて同様の酢化反応を検討したところ、ピリジンに比べて非常に効果的であることを見出だした。　また第２章と同様に^{1}ＨＮＭＲによる反応浴の解析から、ピリジン系との反応機構の違いを指摘した。

第４章ではこの酢化反応が、その他の有機酸による直接エステル化反応に応用可能かどうかを、高級脂肪酸、芳香族カルボン酸などにより検討した。　その結果これらの酸を用いた直接エステル化も酢化同様に可能であること、また酢化の場合とは反対にピリジン系が有効であることを見出だした。

第５章では、ピリジン中、トシルクロライドの存在下では酢酸のみならずその塩も酢化剤になり得ることを明かにし、第４章と同様、酢酸以外の酸の塩にも応用可能であることを見出だした。

以上第１～５章においてピリジン／トシルクロライド／有機酸系によるセルロースの直接エステル化法について反応条件、反応機構および本法の応用はについて基礎的検討を行った。　いまだ反応機構などについてはいくつか不明な点も残っており、今後の研究に負わなければならない。　しかし本エステル化法がセルロース誘導体の分野で新しい可能性を提供できれば幸いである。

第６章ではセルロースの酵素糖化前処理として、酵素に対するセルロースの反応性を向上させる目的で、機械的摩砕および種々の化学処理を行いその効果について検討した。　さらにバイオマスとして、リグノセルロースであるバガスを取り上げ、脱リグニン処理がセルロースと酵素との反応性向上に及ぼす効果について検討した。

参　考　文　献

[1]　H. D. Williams, U. S. Pat. 3, 236, 669 (

1966)
[2] K. Hata and K. Yokota, SEN-I GAKKAI-SHI, 22, (1966)
[3] C. D. Johnson, M. D. Nicholson and F. C. Haigh, Appl. Polym. Symp., No28, 931 (1976)
[4] A. F. Turbak, A. El-Kafraway, and A. B. Auerbach, U. S. Pat. 4, 302, 252 (1981)
[5] L. P. Clermont and N. Manery, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2773 (1974)
[6] R. B. Seymour and E. L. Johnson, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 16, 1 (1978)
[7] K. Arai, Y. Ogiwara and E. Mameuda, SEN-I GAKKAISHI, 34, 12, T-557 (1978)
[8] A. Isogai, A. Ishizu and J. Nakano, Cellulose Chem. Technol., 17, 123 (1983)
[9] "機能性セルロースの開発"、シーエムシー (1985)
[10] 松崎 啓、石井邦男、繊維機械学会誌、38、1、23 (1985)
[11] 筏 義人、高分子、36、6、422 (1987)
[12] 岡本佳男、高分子、36、6、418 (1987)
[13] 山岸和夫、木材学会誌、32、9、657 (1986)
[14] A. F. Turbak, Proc. Daicel Cellulose Conf., Aug. 26-27, Himeji, 146 (1985)

第１章　ピリジン／ｐ－トルエンスルホニルクロライド／酢酸系によるセルロースの酢化

１．緒　言

セルロースアセテートはセルロースの有機酸エステルのなかで最も代表的なものであり、現在工業的に多量に生産され繊維、プラスチック、フィルムをはじめ塗料、フィルター、濾過膜など各種の用途に広く使用されている。　このセルロースアセテートを合成する方法は、反応中終始繊維状を保ったまま酢化される繊維状酢化と反応の進行にともなって溶液状となる溶解法酢化とに大別することができ、用いる酢化浴の組成に依存する。　セルロースの酢化浴は通常、酢化剤、稀釈剤および触媒から構成されている。酢化剤としては無水酢酸が最も一般的であり、その他塩化アセチル、ケテンなどでも酢化を行うことができる。　稀釈剤は酢化浴の量を増やし繊維中への酢化剤の浸透を十分容易かつ均一にし、酢化における発熱による温度上昇を減少させとともに浴の粘度を下げて攪拌を容易にするなどの目的で用いられる。　溶解法酢化の場合はセルロースアセテートの溶媒を、繊維状酢化の場合はセルロースアセテートの非溶媒を稀釈剤として用いる。　前者の代表的なものは酢酸であるが、これ以外にメチレンクロライド、無水亜硫酸なども用いられる。また後者の代表的なものは四塩化炭素などの塩素化脂肪族炭化水素およびベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素である。　酢化反応は触媒を用いないと速度が小さいため$HClO_4$、H_2SO_4、スルホ酢酸などの酸、ピリジン、ＮａＯＨなどの塩基およびCH_3COOK、$ZnCl_2$などの塩類が触媒として用いられる。

現在までに知られている代表的な酢化方法には次のようなものが挙げられる。

①無水酢酸－酢酸－硫酸混合液による溶解法酢化

この方法は工業的に確立されているもので、現在最も広く行われている方法である。　次式に示すようにセルローストリアセテートを生成するが

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3(CH_3CO)_2O$$

$$\rightarrow \quad C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 \quad + \quad 3CH_3COOH$$

アセトン可溶性のセルロースアセテートを得るためには、加水してケン化熟成が行われる。　このときの反応は

$$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 \quad + \quad H_2O$$
$$\rightarrow \quad C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2OH \quad + \quad CH_3COOH$$

のように進み、アセトン可溶性のセルロースアセテートはトリアセテートとジアセテートの中間に相当する。

②無水酢酸－酢酸－塩化亜鉛混合液による溶解法酢化

硫酸の代わりに塩化亜鉛を触媒として用いるこの方法では得られるセルロースアセテートの重合度が高く、結合硫酸を含まないので安定度が高い。　また溶液のトリアセテートに対する溶解性が大きいので反応液のゲル化が起こりにくいなどの特長を持つが廃液の回収の点から工業的には行われていない。

③無水酢酸－ベンゼン－スルホ酢酸混合液による繊維状酢化

④塩化アセチルを用いる方法

この方法は次式によって進行するが

$$C_6H_7O_2(OH)_3 \quad + \quad 3CH_3COCl$$
$$\rightarrow \quad C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 \quad + \quad 3HCl$$

副生するＨＣｌのためセルロースが激しく解重合される。　したがって副生するＨＣｌと当量以上のピリジンなどの塩基を加えると解重合が防止される。

⑤ケテンによる方法

酢酸の熱分解によって得られるケテンにより

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3CH_2=C=O \rightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$$

によって酢化される。

この様にセルロースの酢化方法は用いる酢化浴の組み合わせによって種々のものが考えられる。　しかし、いずれの方法でも前述のように、酢化剤として無水酢酸、塩化アセチルまたはケテンといった酢酸誘導体が必要であり、酢酸自体は有効な酢化剤になり得ない。

一方、Ｂｏｕｒｎｅら〔１〕およびＢａｒｃｌａｙら〔２〕は、無水トリフルオロ酢酸の様な強酸無水物の存在下では、酢酸を用いてセルロースの酢化が可能であることを報告している。　この方法では無水トリフルオロ酢酸と酢酸とから生成する混酸無水物が酢化剤として作用するものと考えられている。　この方法よって種々のアルコールおよびフェノールのカルボン酸による直接エステル化が容易に可能であることが示されたが、無水トリフルオロ酢酸即ち酸無水物が必須である。このような状況の中で、セルロースエステルの合成法として酸無水物や酸塩化物を用いず有機酸を直接用いた新しいプロセスの開発に興味が持たれている〔３〕。有機酸を直接用いることは、酸無水物や酸塩化物の調製を不必要にするばかりでなく、これらの調製が困難である特殊な有機酸のセルロースエステルを容易に合成する可能性を与えるものと期待される。

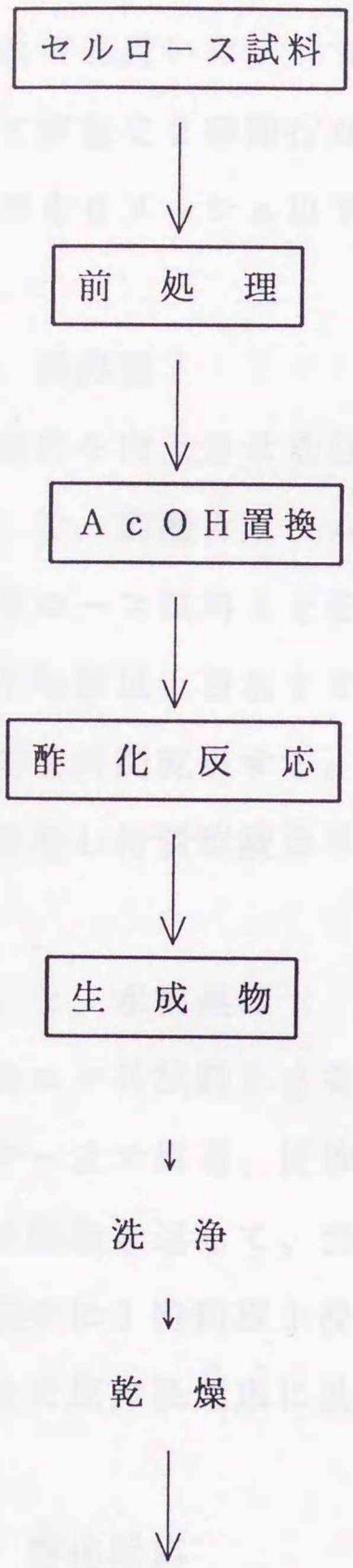
近年、種々のセルロース有機溶媒系が開発され〔４－８〕、セルロースの反応を従来と異なり均一系で行うことが可能となった。　Ｓｅｙｍｏｕｒら〔９〕および荒井ら〔１０〕はＤＭＳＯ／パラホルムアルデヒド（ＰＦ）系で、またＣｌｅｒｍｏｎｔら〔８〕および磯貝ら〔１１〕はジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）／クロラール系でそれぞれ酢化反応を行ないセルロースのアセチル化誘導体を得たが、この場合でも酢化剤としては無水酢酸や塩化アセチルを必要とし、酢酸による酢化は

困難であった。　低分子化合物の場合、エステルは一般に酸触媒存在下でカルボン酸とアルコールとの反応によって合成することができ（Ｆｉｓｃｈｅｒ法）、必ずしも酸無水物や酸塩化物を必要としない。　しかしこの合成法では第三級アルコールのエステル化や固体エステルの合成には有効でない。　一方、Ｂｒｅｗｓｔｅｒら〔１２〕はｐ－トルエンスルホニルクロライド（トシルクロライド、ＴｓＣｌ）の存在下、ピリジン（Ｐｙ）中でカルボン酸とアルコールを処理するとエステルが生成することを報告している。　この方法では第三級アルコールや固体のエステルの合成にも有効であることが確認された。

本研究ではこのＴｓＣｌを用いるエステル化方法をセルロースに応用し、カルボン酸を直接アシル化剤としたセルロースエステルの合成法を確立することを目的としている。　本章では主として酢酸を用いたセルロースの酢化反応を検討し、この方法の基本的条件の把握を主眼とした。

2．実　　験

はじめに実験スキームを以下に示した。



パルプ、リンター、レーヨン

マーセル化パルプ、マーセル化リンター

・水前処理

・４０％ＡｃＯＫ水溶液前処理

・Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ

水洗およびＭｅＯＨ洗

・赤外吸収スペクトル

・置換度

・元素分析

次にそれぞれの項目、操作について述べる。

2．1．試　料

セルロース試料は、天然セルロースとして精製パルプ（N材）およびコットンリンターを、再生セルロースとして普通レーヨンおよびマーセル化パルプ、リンターをそれぞれ用いた。　マーセル化は18%水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液を用いて室温で2時間行ない、水洗後風乾した。　これらの試料は使用前にウィリーミルで40メッシュ以下に粉末化して用いた。

2．2．前処理

反応性を向上させる目的で、反応前に次に述べる前処理を行った。

2．2．1．酢酸カリウム前処理〔13〕

セルロース試料1gを50mlの40%酢酸カリウム（AcOK）水溶液中に室温で1時間以上浸漬する。　1G3グラスフィルター上で絞りできるだけ脱液後、80℃で2時間乾燥する。　この乾燥後、再びグラスフィルター上で、酢酸を用いて十分洗浄し付着酢酸カリウムを除去後、圧搾して反応に供した。

2．2．2．水前処理

セルロース試料1gを50mlの水に室温で1hr以上浸漬後、1G3グラスフィルター上で濾過、圧搾して脱水する。　この後、20mlの酢酸を用いて洗浄、置換を3回繰り返して、前処理の水を酢酸で置換する。　さらにこの試料を30ml1の酢酸中に1時間以上浸漬して酢酸による置換を完全にした後、再びグラスフィルター上で圧搾後反応に供した。

2．3．酢化反応

前処理後のセルロース（1g）をピリジン（Py）15g、p－トルエンスルホニルクロライド（TsCl）7gの溶液中へ投入した。　次に、前処理試料中に含有している酢酸（AcOH）の量を考慮した上で、所定量のAcOHを追加した。この混合物を十分撹拌後、所定温度の湯浴中で2－20時間酢化を行った。　反応

終了後、反応物を多量の水中へ投入し、得られた生成物を１Ｇ３グラスフィルターで捕集し、水洗さらにメタノール洗を行った。　最終的にソックスレー装置を用いてメタノールで６時間洗浄後、風乾した。

２．４．酢化度の測定方法

酢化度は酢化によってセルロースに導入されたアセチル基の量を表すものであり、アセチル％（ＡｃＯ％）、結合酢酸％（ＡｃＯＨ％）あるいは置換度（ＤＳ、degree of substitution）などで表される。　本研究では、得られたセルロースアセテートの酢化度をアルカリケン化法〔１４〕で測定し、置換度（ＤＳ）、即ちセルロースのグルコース残基中の３個の水酸基のうち、アセチル基に置換された数の平均値を用いて表した。

五酸化リンを乾燥剤とした真空デシケーター中で２４時間乾燥した絶乾試料約０．５ｇを精秤後１００ｍｌの三角フラスコに入れる。　次に７５％エタノール２０ｍｌを加え、栓をして、５０℃で３０分間加温した。　その後０．５ＮＮａＯＨ２５ｍｌを加え、５０℃で１０分間加温した後、３０℃で２４時間ケン化を行った。フェノールフタレインを指示薬として、０．５ＮＨＣｌで滴定し、終点から更に５ｍｌ過剰に加えた。　フラスコに栓をして一晩放置した後０．５ＮＮａＯＨで逆滴定した。　ＤＳは次式によって計算した。

$$DS = \frac{162A}{W - 042A}$$

W：試料の重量（ｇ）

a：０．５ＮＮａＯＨの滴定量（ｍｌ）

b：　〃　　〃　のｆａｃｔｏｒ

c：０．５ＮＨＣｌの滴定量（ｍｌ）

d：　〃　　〃　のｆａｃｔｏｒ

$$A = \frac{0.5(ab - cd)}{1000}$$

なおアセチル％は酢化試料１００ｇ中に含まれているアセチル基（ＡｃＯ）の

g数を、結合酢酸％は酢化試料１００ｇを完全にケン化したときに生じる酢酸のｇ数を表しておりＤＳとの関係はそれぞれ次式のようになる。

$$AcO\% = 102.4DS / (3.86 + DS)$$

$$AcOH\% = 142.9DS / (3.86 + DS)$$

またトリアセテート（ＤＳ＝３）のＡｃＯ％は４４．８、ＡｃＯＨ％は６２．５である。

２．５．赤外吸収スペクトル（ＩＲ）の測定方法

得られた生成物のＩＲはＫＢｒ法により、日本分光Ａ２０２型赤外分光光度計を用いて６５０－４０００ｃｍ$^{-1}$の範囲を測定した。　試料およびＫＢｒに含まれる水分の吸収をできるだけ避けるため、試料ペレットおよび対照ペレットを真空デシケーターで２４時間乾燥した後、測定を行った。

２．６．Ｘ線回折測定

理学電機（株）ガイガーフレックスＤ－３Ｆを使用した。　試料はウィリーミルで６０メッシュ以下とし、Ｘ線はＣｕＫα線（Ｎｉフィルター、３０Ｋｖ、２０ｍＡ）を用いて反射法で測定した。　スリット系は１°－０．１５－１°、レンジは２０００ｃｐｓである。

３．結果および考察

３．１．レーヨンの酢化

最初にレーヨンを試料としてＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化を検討した。　図１．１は４０％ＡｃＯＫ前処理レーヨンをＰｙ／ＴｓＣｌ＝１５／７（ｇ）中、ＡｃＯＨ量をいろいろ変えて、反応温度５０℃で酢化を行ったときの、反応時

間と生成物のＤＳとの関係を示したものである。　この図から先ず、いずれの条件でも反応は初期に急速に進行し、数時間後にはほぼ平衡ないしゆっくりと直線的に進むようにになることがわかる。　これはそれぞれの条件で、繊維表面やミセル表面の比較的結晶性の低い部分が初期に急速に酢化され、その後反応が内部に進行するにつれて相対的に結晶性の高い部分との反応のため速度が遅くなるものと考えられる。　これはセルロースの酸加水分解等でも見られる現象で、反応試薬の拡散が律速となるセルロースの不均一反応における本質的なものといえよう。　次に用いたＡｃＯＨ量が反応速度に大きく影響している。　即ち、その量が少ないほど反応速度が大きくなることが認められた。　ＡｃＯＨ量が最も多い２３．５ｇでは３時間でＤＳが約１．１に達した後全く反応が進行していない。　１３．５ｇ、８．５ｇでは２０時間後のＤＳは２．２７、２．７０に上昇するものの、６ｇ、４ｇではさらに迅速に進行し３０分後でＤＳは３近くに達し反応はほぼ完結している。　この様に非常に短時間で反応が完結することは、４０％ＡｃＯＫ前処理によってレーヨンが繊維内部全域に渡り反応に対して充分に活性化されている。　言い換えればＯＨ基は容易に酢化され得る状態にあることを示唆している。　しかるにＡｃＯＨ量が多い場合反応速度が減少するのは、ＡｃＯＨが多くなるに従い系内に存在する酢化剤として作用する化学種の濃度が低くなるためと推定される。

ところで、ＡｃＯＨが４ｇまたは６ｇの系では、ＤＳが３近くに達した時点で生成物の反応浴への溶解が見られ、粘稠な溶液となった。　８．５ｇでは生成物の膨潤、ゲル化が見られるものの１３．５ｇ、２３．５ｇでは終始繊維状のままであった。　また、この系ではＡｃＯＨの添加時に発熱が見られ、反応の進行と共に反応浴がうすい黄色を呈し次第にオレンジ色へと変化した。　この着色は酢化反応が速い条件ほど顕著（ＡｃＯＨ４ｇでは最終的にこげ茶色になる）であり、ＡｃＯＨ量が多く反応が遅いほど少なくなる傾向を示した。　１３．５ｇ、２３．５ｇでは殆ど着色は見られなかった。　またＭｅＯＨ洗浄によりこの着色はかなり取り除かれるものの生成物についても同様の着色傾向が見られた。　しかし生成物が反応浴中に溶解する系では析出によって得られるため着色はなかった。

３．２．種々のセルロース試料の酢化

３．１ではレーヨンを試料としてＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化を検討し、条件次第で容易にセルローストリアセテートが生成することを示したが、商業的なセルロースアセテートの製造には通常木材パルプ（溶解グレード）やコットンリンターが用いられている。　ここでは種々セルロース試料について同様に酢化を行い、その反応性を比較検討した。

図１．２は４０％ＡｃＯＫ前処理をした各種セルロース試料を、レーヨンの時に最も反応が速く進行したＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４（ｇ）、５０℃の条件で酢化したときの反応時間とそれぞれの生成物のＤＳとの関係を示したものである。　比較のためにレーヨンの結果も併記してある。　いずれの試料もやはり初期（４時間以前）に速く進み、その後はほぼ直線的にゆっくりと進行した。パルプはリンターに比べて反応が速いものの、共にレーヨンほど反応性は高くなく、２０時間の反応で生成物のＤＳはそれぞれ２．４４および２．１０であった。　マーセル化パルプおよびリンターは共に原料に比べて反応性がかなり向上すると同時に両者の反応性の差はマーセル化前に比較して減少しており、反応２０時間でＤＳはそれぞれ２．８７、２．７２と３近くまで達した。　しかしこの場合、生成物の膨潤は見られるもののレーヨンの場合のような反応浴への溶解は観察されなかった。反応浴はレーヨンのときと同様、反応時間とともに茶～こげ茶色を呈し、生成物にも着色が見られた。

一般にマーセル化物やレーヨンはエステル化などの反応において、天然セルロースより反応性が悪い場合があることが知られている。　本系による酢化においても、４０％ＡｃＯＫ前処理をせず、反応前に試料をＰｙに浸漬し水分をＰｙで置換しただけでＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ（１５／７／４（ｇ））により酢化を行ったところ、図１．３に示したようにマーセル化物およびレーヨンの反応性は共にパルプに比べて低いものであった。　これらの原因として、マーセル化物やレーヨンなどにおけるセルロースＩＩ結晶は天然セルロースにおけるセルロースＩ結晶より安定な強い水素結合をしているためなどといわれていた。　しかし林ら〔１５〕は、セルロースの溶解および反応特性を検討した結果、セルロース繊維の不均一反応で

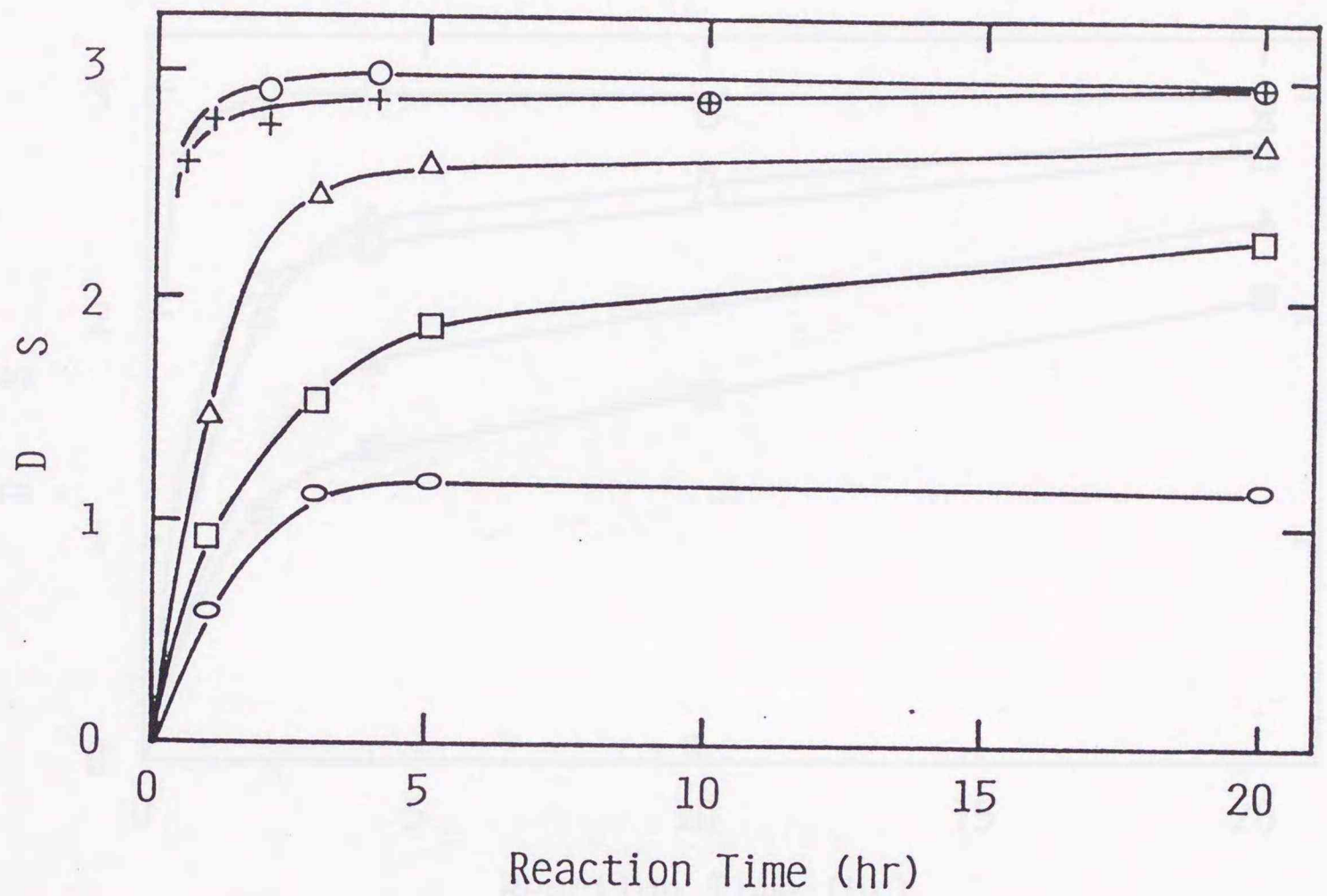


Fig. 1. 1. The rate of acetylation with Py/TsCl/AcOH system at various amount of AcOH at 50°C.
Sample : rayon pretreated with 40% AcOK
Amount of AcOH : -○- = 4 (g)
-+- = 6
-△- = 8
-□- = 13.5
-○- = 23.5

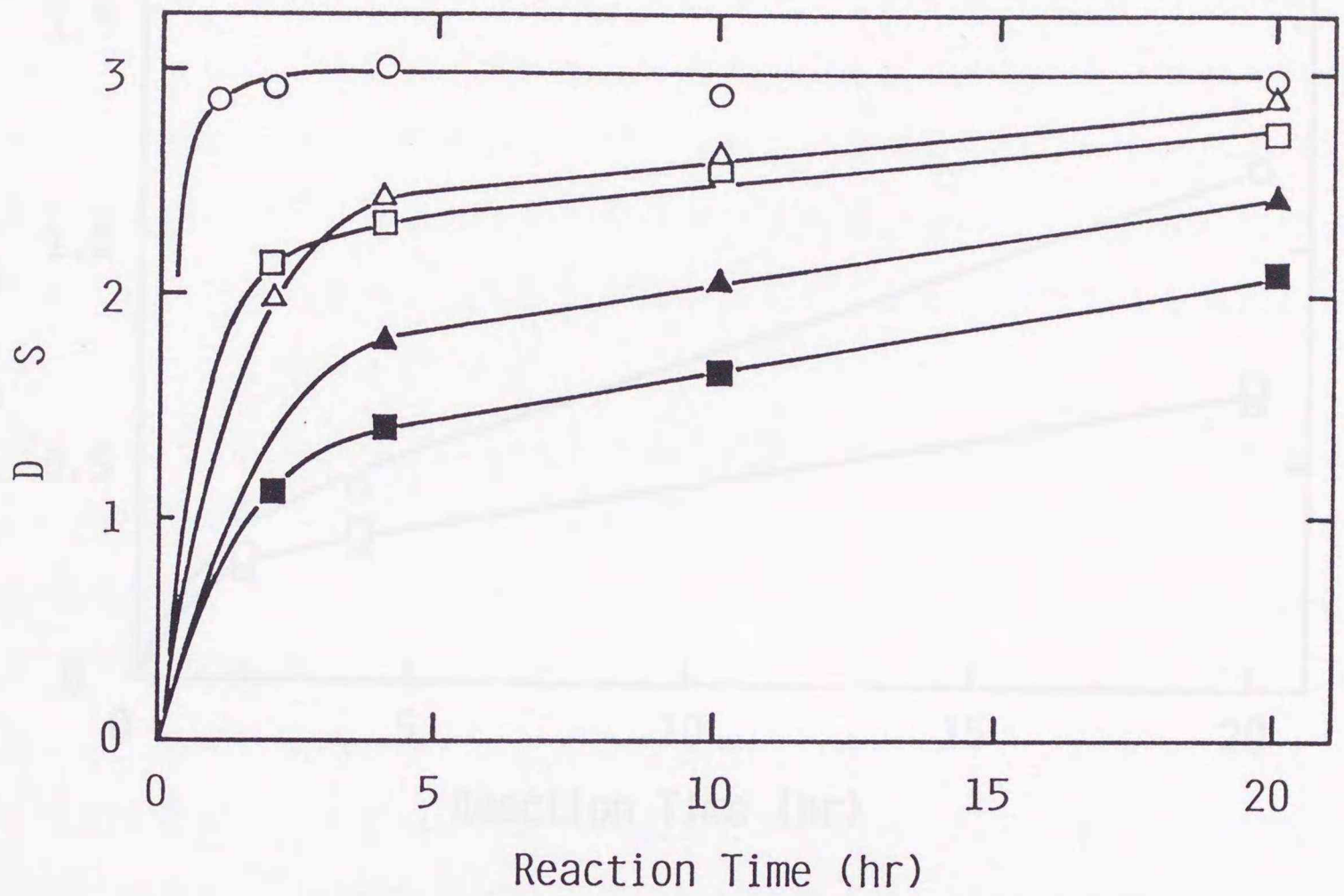


Fig. 1. 2. The rate of acetylation with Py/TsCl/AcOH(15/7/4 (g)) system at 50 °C.

Sample : 40% AcOK pretreated

—○— = rayon

—△— = mercerized pulp

—□— = mercerized linter

—▲— = pulp

—■— = linter

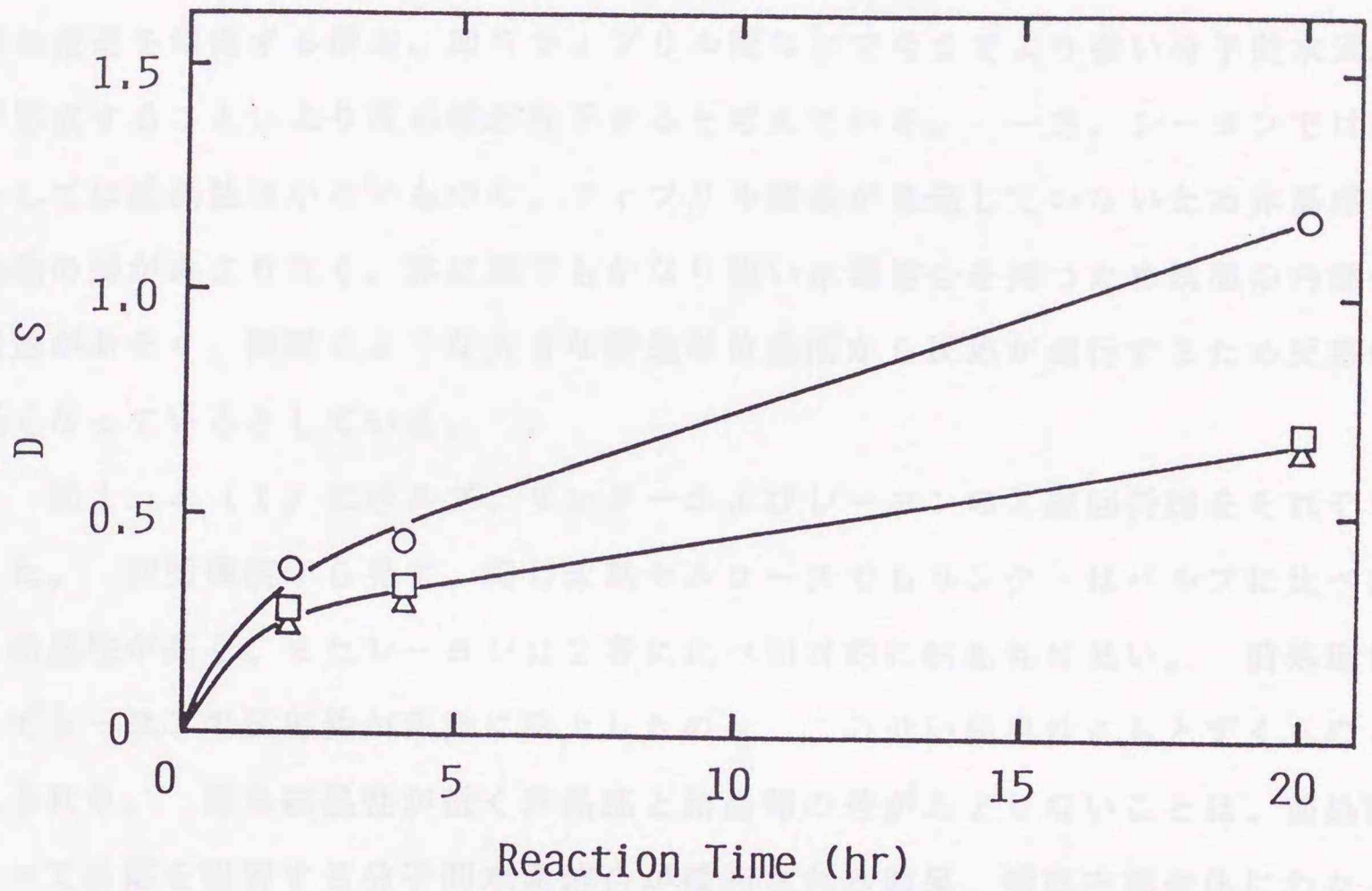


Fig. 1. 3. The rate of acetylation of no pretreated samples with Py/TsCl/AcOH(15/7/4 (g)) at 50 °C.

Sample : -○- = pulp

-□- = rayon

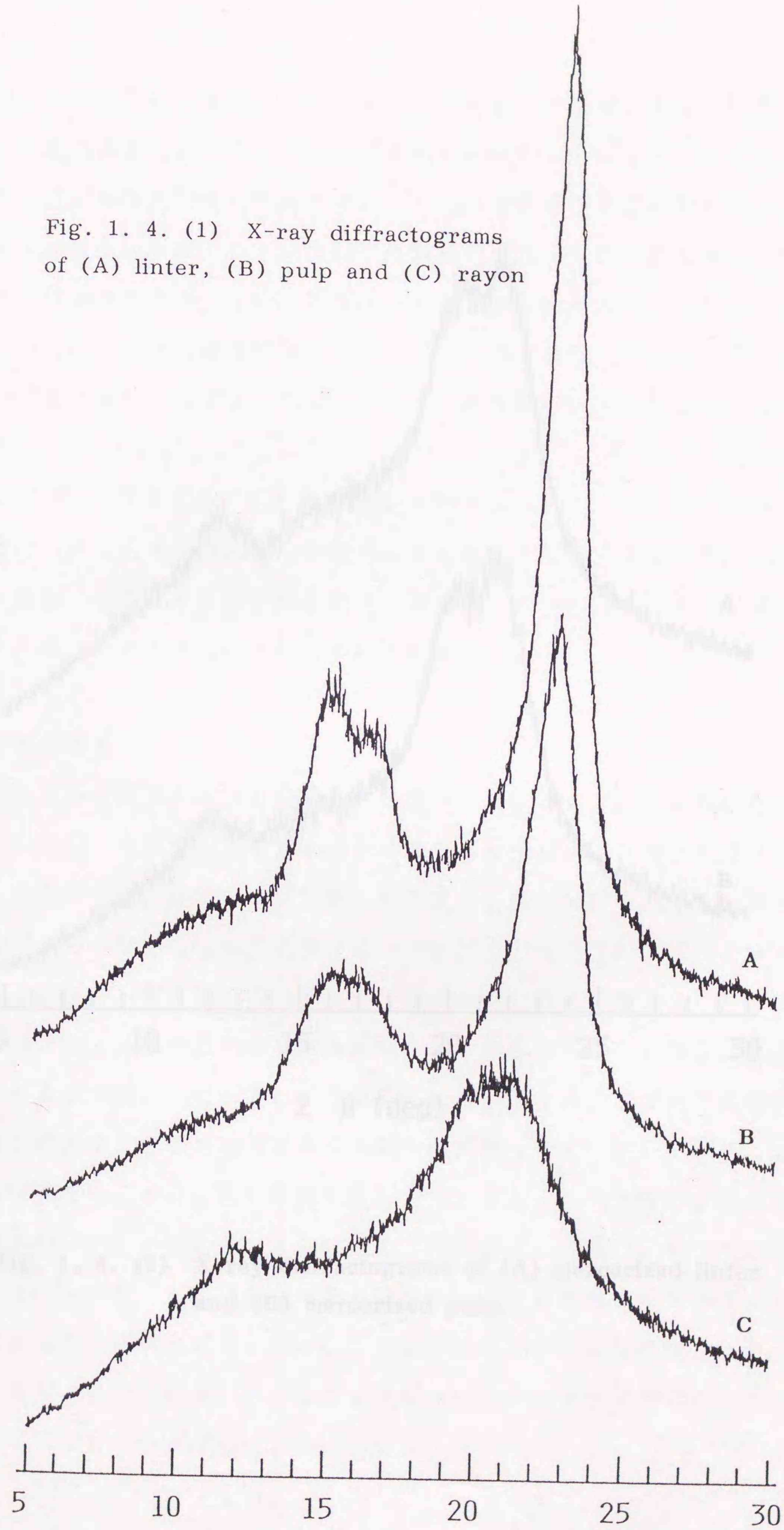
-△- = mercerized pulp

は反応試薬の試料内部への浸透、拡散が律速となることから、試料の微細構造、特に非晶領域の水素結合の強弱が反応性を大きく支配することを示した。　マーセル化ではアルカリがセルロースと付加物を形成して結晶内、ミクロフィブリル間およびフィブリル間などに著しい膨潤をもたらすものの、その後の水洗、乾燥過程で試薬の浸透を阻害する構造、即ちフィブリル間などで今までより強い分子間水素結合が形成することにより反応性が低下すると考えている。　一方、レーヨンでは全体としては結晶性は小さいものの、フィブリル構造が発達していないため非晶部と結晶部の差があまりなく、非晶部でもかなり強い水素結合を持つため試薬の内部への浸透がおそく、繊維のような大きな構造単位表面から反応が進行するため反応性が低くなっているとしている。

図１．４（１）にパルプ、リンターおよびレーヨンのＸ線回折図をそれぞれ示した。　回折強度から見て、同じ天然セルロースでもリンターはパルプに比べ非常に結晶性が高く、またレーヨンは２者に比べ相対的に結晶性は低い。　前処理によってレーヨンの反応性が急激に向上したのは、この低い結晶性にもとずくものと考えられる。　即ち結晶性が低く非晶部と結晶部の差があまりないことは、前処理によって反応を阻害する分子間水素結合が緩和される結果、繊維内部全体にわたって反応試薬に対する反応性が非常に高くなるためであろう。　パルプとリンターの反応性の差は試料の最初の結晶性の差（ミセルの量的な差ばかりでなく非晶部の水素結合力の差も含む）に起因すると考えることができる。　このことは、振動ミルによって結晶化度を低下さたパルプの反応性が急激に向上することからも説明される。

レーヨンと同様、前処理によってマーセル化物の反応性は向上したが、この理由は次のように考えることができる。　先に述べた通りマーセル化の過程ではフィブリル間などで著しい膨潤、収縮を伴い、その後の水洗によりアルカリを除去することによって容易にセルロースＩＩの結晶構造を再生する。　実際、図１．４（２）に示したようにマーセル化よってパルプ、リンターは共にセルロースＩＩへ転移している。　この膨潤収縮の際にフィブリルの細分化（分割）が起こることは十分予想される。　これら細分化されたフィブリル間は水洗乾燥の段階で今までよりも強い水素結合を形成し反応性を低下させる原因となったが、前処理によってこれらの

Fig. 1. 4. (1) X-ray diffractograms of (A) linter, (B) pulp and (C) rayon



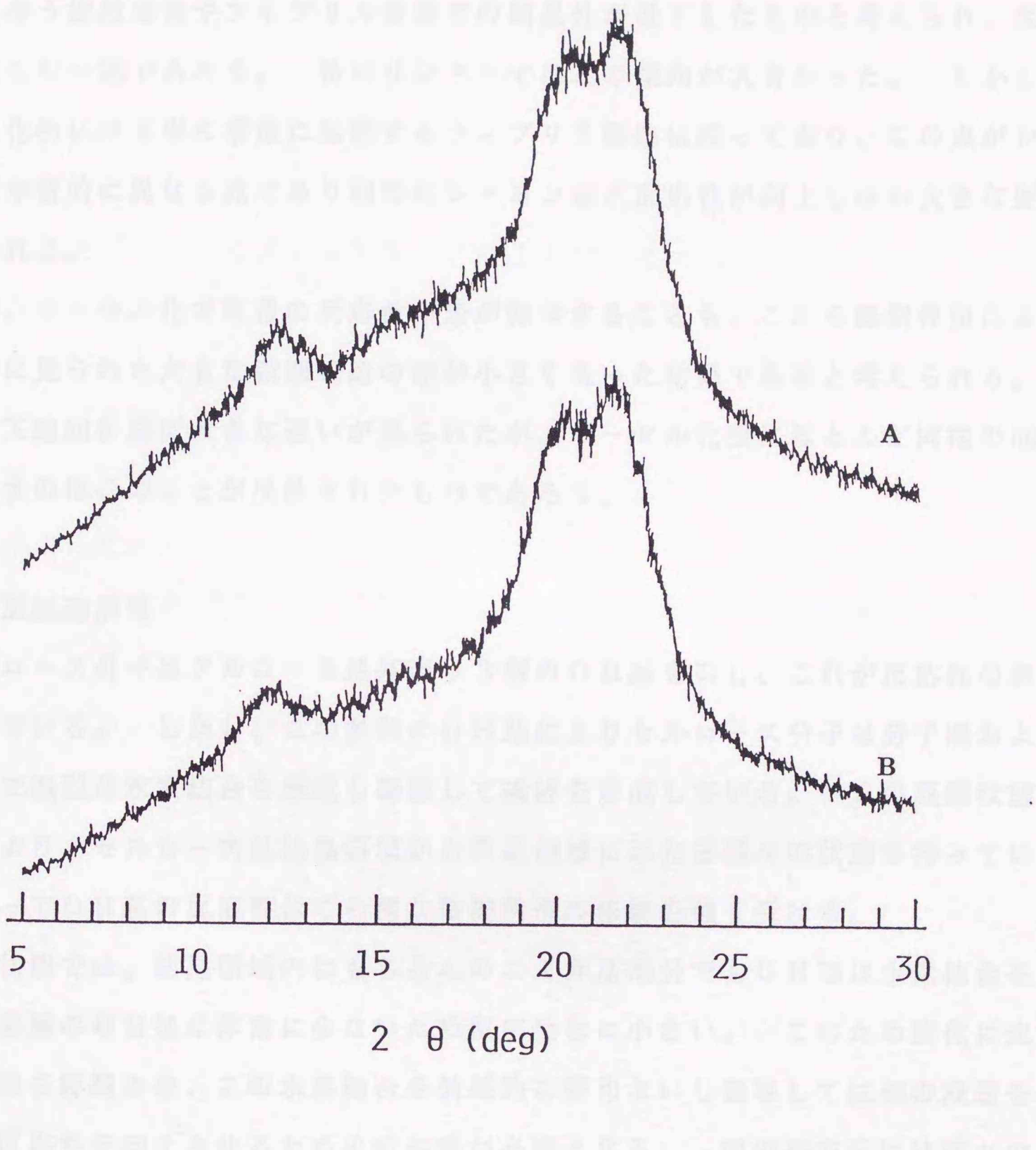


Fig. 1. 4. (2) X-ray diffractograms of (A) mercerized linter and (B) mercerized pulp.

水素結合が十分緩和された後には、マーセル化前に比べて試薬の浸透、拡散する箇所は増加し浸透パスは短くなる。　この結果反応性が向上したものと考えられる。またＸ線回折強度から見てマーセル化によって結晶性の低下が認められる。　これは膨潤に伴う繊維表面やフィブリル表面での結晶性が低下したものと考えられ、反応性を増した一因であろう。　特にリンターではこの傾向が大きかった。　しかし、マーセル化物には本来の構造に起因するフィブリル構造は残っており、この点がレーヨンと本質的に異なる点であり同時にレーヨンほど反応性が向上しない大きな要因と思われる。

一方、マーセル化で両者の反応性の差が減少することも、これら膨潤作用によって原料に見られた大きな微細構造の差が小さくなった結果であると考えられる。原料ではＸ線回折図に大きな違いが見られたが、マーセル化後にほとんど同様の回折図を示すのはこのことが反映されたものであろう。

３．３．前処理効果

セルロース分子はグルコース残基当り３個のＯＨ基を有し、これが反応性の根源となっている。　しかし、この多数のＯＨ基によりセルロース分子は分子間および分子内で強固な水素結合を形成し凝集して繊維を形成している。　この凝集状態の強さにより、セルロースは結晶領域から非晶領域にわたる種々の状態を持っている。　従ってＯＨ基の反応性はこの様な微細構造の影響を強く受ける。

乾燥状態では、結晶領域内はもちろんのこと非晶部分でもＯＨ基は水素結合を形成し、遊離のＯＨ基は非常に少ないため反応性はに小さい。　このため酢化に先立って繊維を膨潤させ、この水素結合を効果的に緩和ないし破壊して試薬の浸透を良くし、反応性を向上させるための前処理が必要となる。　前処理方法には種々のものが提案されているが、最も一般的なものは水であり、商業的にもこの方法が用いられている。　また、ＡｃＯＫ水溶液に浸漬し、完全に乾燥させた後酢化する方法が有効であることが示され〔１３〕、この前処理条件が詳細に検討された。　その結果４０％ＡｃＯＫ水溶液、８０℃で２時間の乾燥が最も効果的であることが確認され、本研究でもこの条件を用いた。

ここでは前処理法として３．１および３．２で用いてきたＡｃＯＫ水溶液による方法と水に浸漬する方法とについて、パルプを用いてその効果を比較検討した。図１．５はそれぞれの前処理後Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４（ｇ）および１５／７／３（ｇ）を用いて５０℃で酢化したときの結果である。　比較のため前処理せずにＰｙで置換しただけの後、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４（ｇ）で酢化した場合の結果も併記した。　この図から、これら二つの前処理方法は非常に有効であり、しかもその効果にはほとんど差がないことが認められた。従ってこれ以後の実験にはより簡便な水前処理を用いることとした。　なおこの場合も用いるＡｃＯＨの量が少ない１５／７／３（ｇ）の条件の方が反応が速く進行しているのがわかるがこの点については３．５でさらに詳細に検討する。

３．４．反応温度の影響

これまでは反応温度５０℃で酢化を行ってきたが、ここでは本系による酢化の反応温度による影響を検討した。　図１．６は水前処理後のパルプを試料として、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／３（ｇ）、反応温度０、３０、５０および７０℃の条件でそれぞれ酢化を行ったときの結果を示している。　全体的には反応温度が高いほど速度は上昇しているが、７０℃では５０℃に比べ初期で反応速度が増加しているものの、４時間以降は差が小さくなり１０時間以降はほぼ同じ置換度となっている。　３０℃では５０、７０℃に比べかなり反応速度の低下がみられる。０℃ではＴｓＣｌの溶解が不完全なため反応浴はシャーベット状を呈するが、それでも２０時間の反応で置換度は１．６に達している。　以上の結果より反応温度として５０℃が適当と考え以後この温度で実験を行った。

３．５．反応浴組成の影響

３．１で述べたように本系を用いたセルロースの酢化では、酢化剤として用いる酢酸の量が反応に大きく影響し、ＴｓＣｌが一定下では、その量が少ないほど反応速度が大きいことが認められた。　ここでは反応に用いるＴｓＣｌおよび酢酸の量関係が反応速度に及ぼす影響について詳細に検討を行なった。　レーヨンを試料

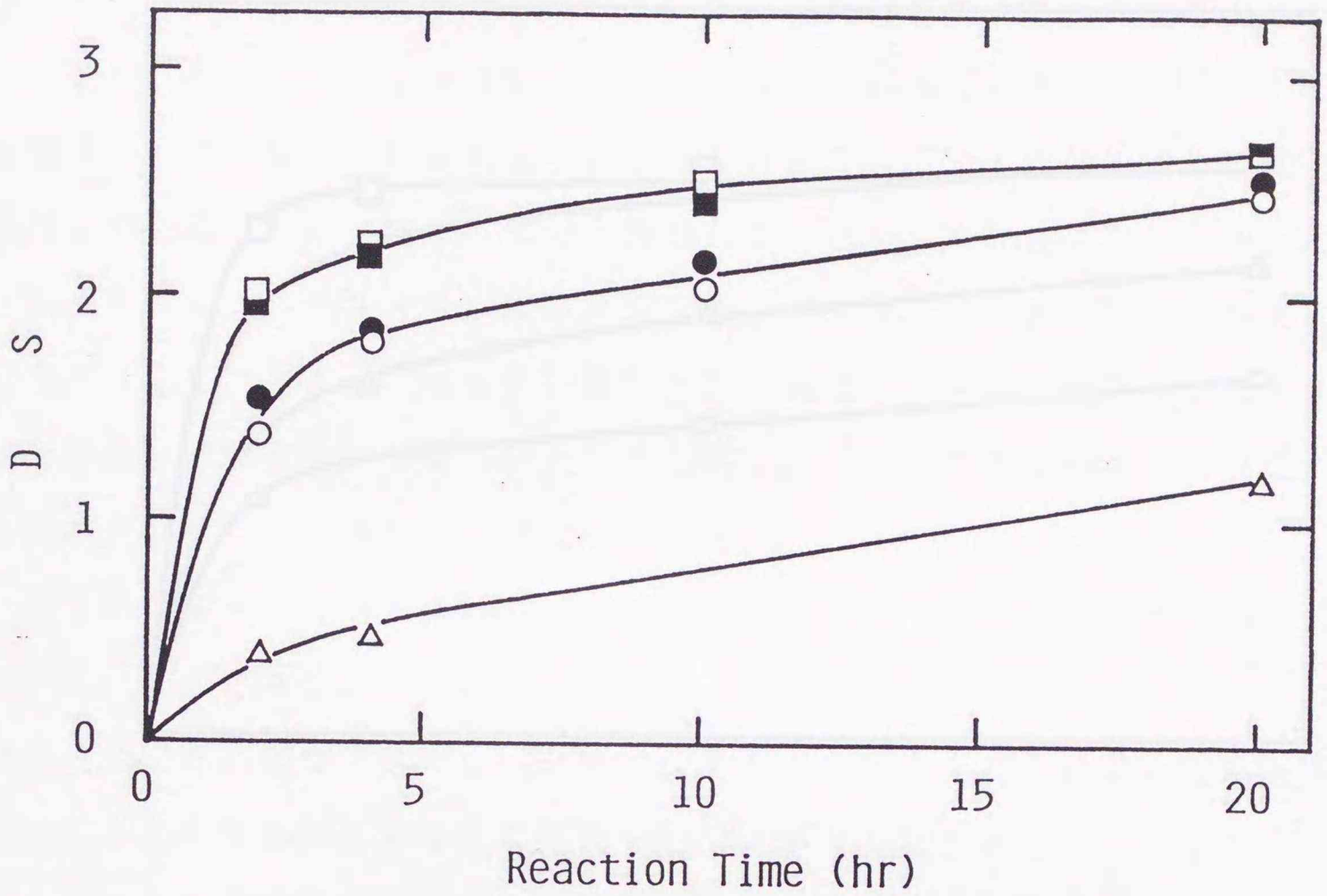


Fig. 1. 5. Effect of pretreatment on the acetylation with Py/TsCl/AcOH system at 50 °C. Sample : pulp

Pretreatment and system :

- ⊟ = 40% AcOK pretreatment
- ■ = H_2O pretreatment

) Py/TsCl/AcOH=15/7/3 (g)

- ○ = 40 % AcOK pretreatment
- ● = H_2O pretreatment
- △ = without pretreatment

) Py/TsCl/AcOH=15/7/4 (g)

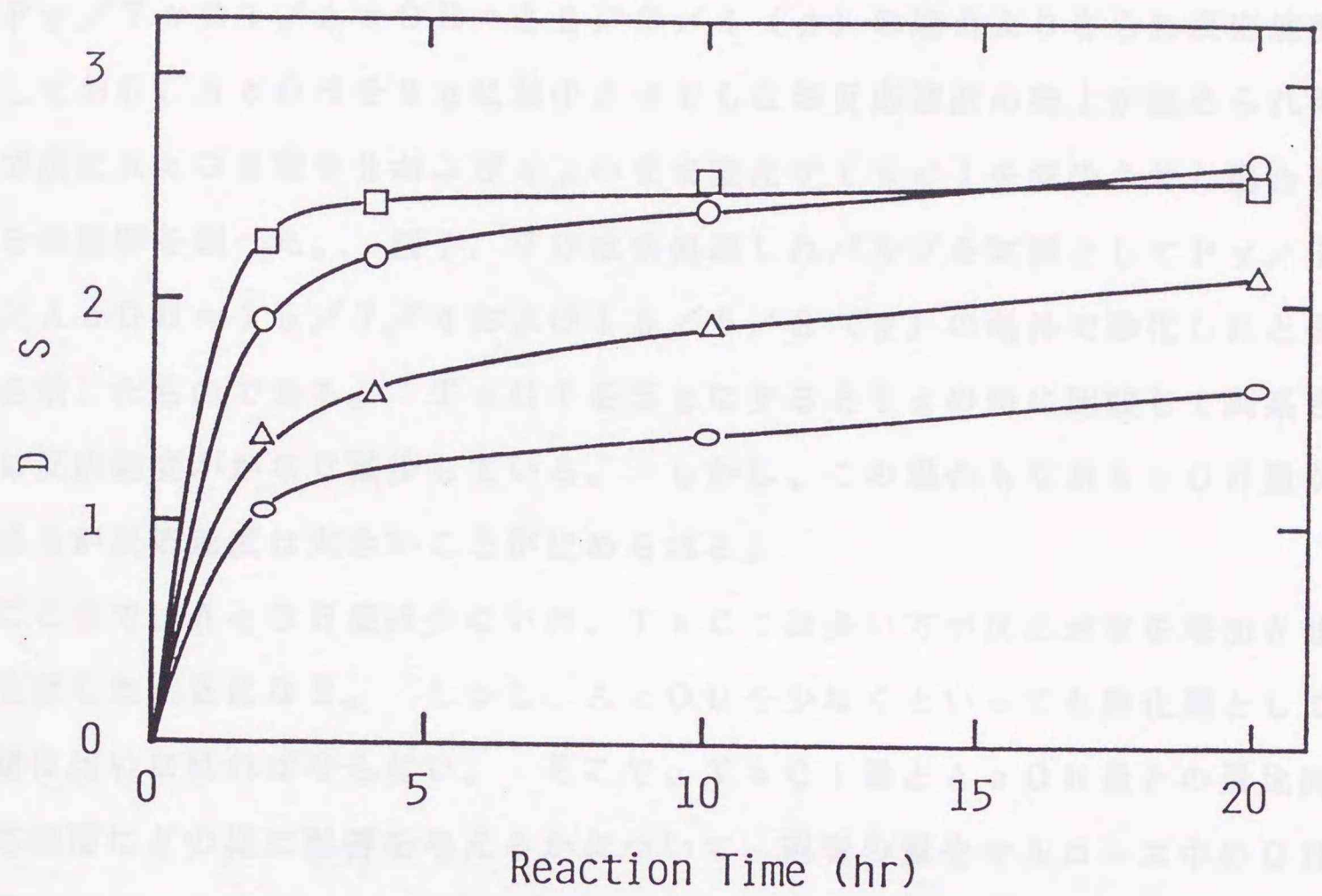


Fig. 1. 6. Effect of reaction temperature on the acetylation with Py/TsCl/AcOH(15/7/3 (g)) system.
Sample : pulp pretreated with H_2O.
Reaction temperature : □ = 70 °C
○ = 50 〃
△ = 30 〃
○ = 0 〃

とした場合は反応速度が非常に速く、ＡｃＯＨが６ｇ以下のとき１時間で反応はほぼ完結した。　したがって条件の違いによる反応速度の差を調べるためには適当でないと考え、中位の反応性を示したパルプを試料として用いた。

まず３．３でも述べたようにＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／３（ｇ）ではＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４（ｇ）の場合よりさらに反応速度は増加しており、ＡｃＯＨを３ｇに減少させてもなお反応速度の向上が認められた。そこで次にＡｃＯＨ量を３および４ｇのまま変えずＴｓＣｌを減少させた場合についてその影響を調べた。　図１．７は水前処理したパルプを試料としてＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４および１５／５／３（ｇ）の条件で酢化したときの結果を示したものである。　ＴｓＣｌを５ｇにすると７ｇの時に比較して両系とも同様に反応速度がかなり減少している。　しかし、この場合もなおＡｃＯＨ量が少ないほうが反応速度は大きいことが認められる。

ここまで、ＡｃＯＨ量は少ない程、ＴｓＣｌは多い方が反応速度を増加させる傾向を示したことになる。　しかし、ＡｃＯＨを少なくといっても酢化剤としての必要量は用いなければならない。　そこで、ＴｓＣｌ量とＡｃＯＨ量との量比関係が反応速度にどの様に影響を与えるかについて、両者の量をセルロース中のＯＨ基を基準としたモル比で用い、その比を変えて反応を行なった。　セルロース１ｇ中のＯＨ基と等モルのＴｓＣｌは３．５ｇ、ＡｃＯＨは１．１１ｇである。したがってこれまで用いてきたＴｓＣｌ７ｇはＯＨ基当たり２倍モルに相当する。　以後、このモル比で表す場合は反応条件として”ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２（この場合、セルロースのＯＨ基当たり共に２倍のモル量を使用したことを意味する）”という表示を用いる。

図１．８は前処理パルプをＰｙ３０ｇ中、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨのモル比を変えて酢化反応を行なったときの反応時間と生成物の置換度の関係を示したものである。この結果から、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨの比が２：６、２：４、２：３、２：２とＡｃＯＨの割合が小さくなるに従って反応速度が増加しているのが明確となった。　しかし、ＡｃＯＨの割合を等モルより少なくすると、即ち２：１では反応速度は大きく低下している。　以上より本系による酢化反応では用いるＴｓＣｌとＡｃＯＨが

等モルのときに最も速く反応が進行し、それからずれるにしたがって速度が減少すると結論できる。　またＴｓＣｌと等モル以上のＡｃＯＨを用いた条件では、最初の２－４時間で急速に反応し、その後もゆっくりと進行するのに対し、ＡｃＯＨが等モルより少ないＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：１では２時間でＤＳは１．３８となり２：６（ＤＳ＝０．８９）や２：４（ＤＳ＝１．２５）の条件より高い値を示すものの、それ以降反応は進行していない。　したがって、等モルからのずれは反応速度の低下を意味するものの、そのずれる方向によって酢化反応の様式が異なる可能性が示唆された。

図１．９はこれらの結果を反応時間をパラメーターとして、置換度とＯＨ基に対するＡｃＯＨのモル比との関係に書き改めたものであるが、この図からＡｃＯＨが２モル、即ちＴｓＣｌと等モルのときを境にして、少なくても多くても反応速度が低下しているのが一層明瞭に理解できるであろう。

このセルロースのＯＨ基に対するＴｓＣｌ／ＡｃＯＨのモル比に基づいて、先の図１．７の結果についてもう一度考えてみるとＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝７／４（ｇ）および７／３（ｇ）はＯＨ基に対するモル比でそれぞれ２：３．６０および２：２．７０であり、５／４（ｇ）および５／３（ｇ）は、それぞれ１．４３：３．６０、１．４３：２．７０となる。　したがってこの場合、ＴｓＣｌを減少させた結果ＡｃＯＨ量との関係が等モルより大きくずれたため反応速度が減少したものと考えられる。

また同じ等モルでもＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１：１の場合は２０時間の反応で生成物のＤＳは１．５２にすぎなかった。　しかし３：３の場合には２０時間でＤＳ＝２．６２となり、２：２（ＤＳ＝２．３３）より反応が進行していた。　これらより、用いるＴｓＣｌ／ＡｃＯＨが等モルであり、その対セルロースへの絶対量が多いほど反応がより速く進行することがわかった。

反応浴の着色はレーヨンの時と同様であり酢化が速い条件ほど濃く着色する傾向が見られた。　ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：３、２：２では反応開始後１０～２０分で黒褐色になる。　また２：１の場合は酢化が遅いにもかかわらず着色が激しく５分後にはすでに黒褐色となった。　したがってＡｃＯＨの割合が小さいほど反応

浴の着色が速くまた濃くなることが明らかになった。　得られた生成物についても、ソックスレーによるメタノール洗浄にもかかわらず着色が残っており、それは反応浴の傾向と対応していた。　この着色の原因については今のところはっきりと説明ができないが、セルロースが存在しない浴だけでもまったく同様の着色が見られることから酢化反応自体に由来するものではないと考えられる。　Ｓｅｙｍｏｕｒら〔9〕はセルロースをジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）／パラホルムアルデヒド（ＰＦ）系溶媒に溶解し、Ｐｙと無水酢酸（Ac_2O）によって均一酢化を行ったが、この場合にも本系とまったく同様な着色を認めている。　彼等はこの原因として、系内でＤＭＳＯ：Ac_2Oが穏やかな酸化剤として作用し、これによってわずかながらセルロース分子中のＯＨ基が酸化されたためと考えている。　しかし、この場合は反応浴の着色の原因としては考えにくい。　またＲｏｂｅｒｔｓ〔１６〕はメタンスルホニルクロライド（ＭｓＣｌ）を用いたセルロースのメシルエステル化反応を行い、ＰｙとＭｓＣｌを混合すると暗茶色を呈することを報告しているが、原因については述べられていない。　これらはいづれもＰｙが共通しており、Ｐｙが着色の一因となっていると推定されが、第２章でもう少し詳しく検討したい。

次にスルホニルクロライドとしてＴｓＣｌの代わりにＭｓＣｌを用いて同様の反応を行い、酢化反応に対する効果の違いについて検討した。　図１．１０はパルプをＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ（１５／７／３（ｇ））およびＰｙ／ＭｓＣｌ／ＡｃＯＨ（１５／４．２／３（ｇ））の両系を用いて５０℃で酢化を行ったときの反応時間と生成物のＤＳとの関係を示したものである。　ここでＭｓＣｌ４．２ｇはＴｓＣｌ７ｇに相当するモル量である。　ＭｓＣｌを用いた系では反応２時間ですでにＤＳは２．６５に達し、ＴｓＣｌを用いた系（ＤＳ＝１．９０）に比べてかなり速く反応が進行している。　その後反応は直線的にゆっくりと進み２０時間ではＤＳ＝２．８３に達した。　以上より本系による酢化反応ではスルホニルクロライドとしてはＭｓＣｌの方が高い反応性を示すことが認められた。　しかしこの場合でも生成物の反応浴への溶解はわずかであり大部分は膨潤しているだけであった。またＴｓＣｌを用いた場合と同様、反応の進行とともに反応浴が着色し、得られた生成物にも着色が見られた。

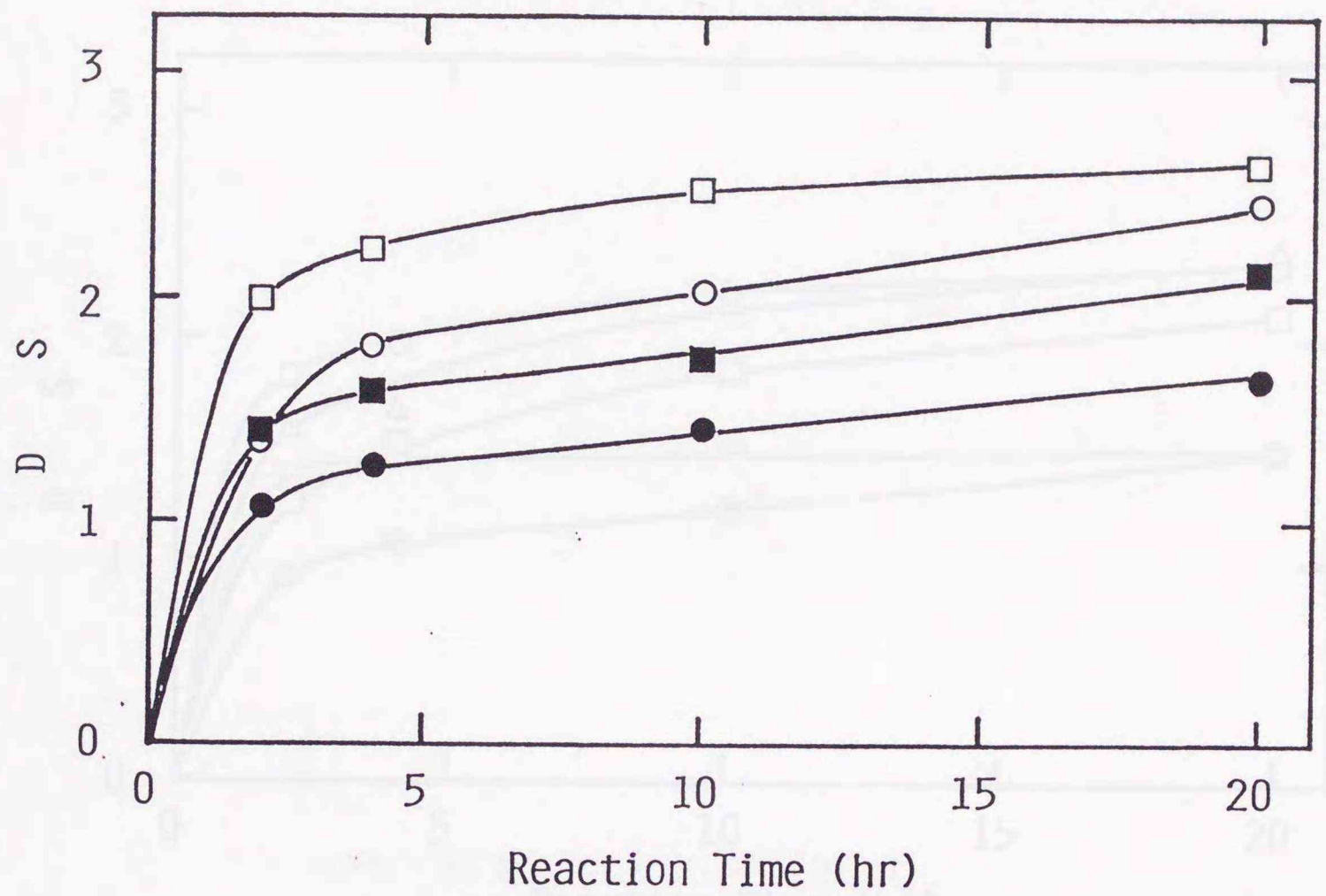


Fig. 1. 7. Effect of the TsCl amount on the acetylation with Py/TsCl/AcOH system at 50 °C.

Sample : pulp pretreated with H_2O.

System : -□- = Py/TsCl/AcOH=15/7/3 (g)

-■- = Py/TsCl/AcOH=15/5/3

-○- = Py/TsCl/AcOH=15/7/4 (g)

-●- = Py/TsCl/AcOH=15/5/4

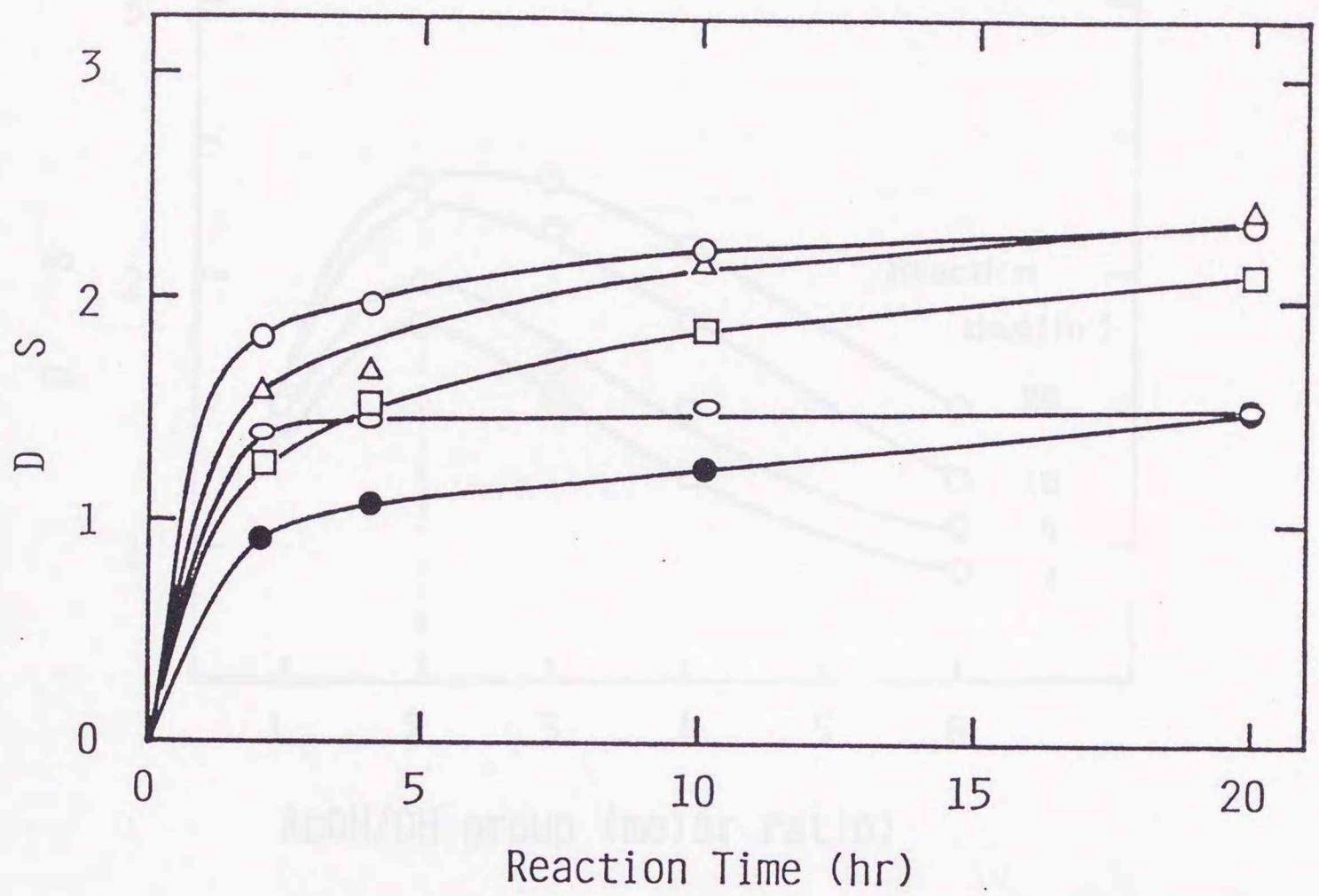


Fig. 1. 8. The rate of acetylation with Py/TsCl/AcOH system, at various TsCl/AcOH molar ratios to OH group of sample, at 50 °C. Sample : pulp pretreated with H_2O. Py : 30 g.
TsCl/AcOH molar ratio : ●— = 2 : 6
□— = 2 : 4
△— = 2 : 3
○— = 2 : 2
⊖— = 2 : 1

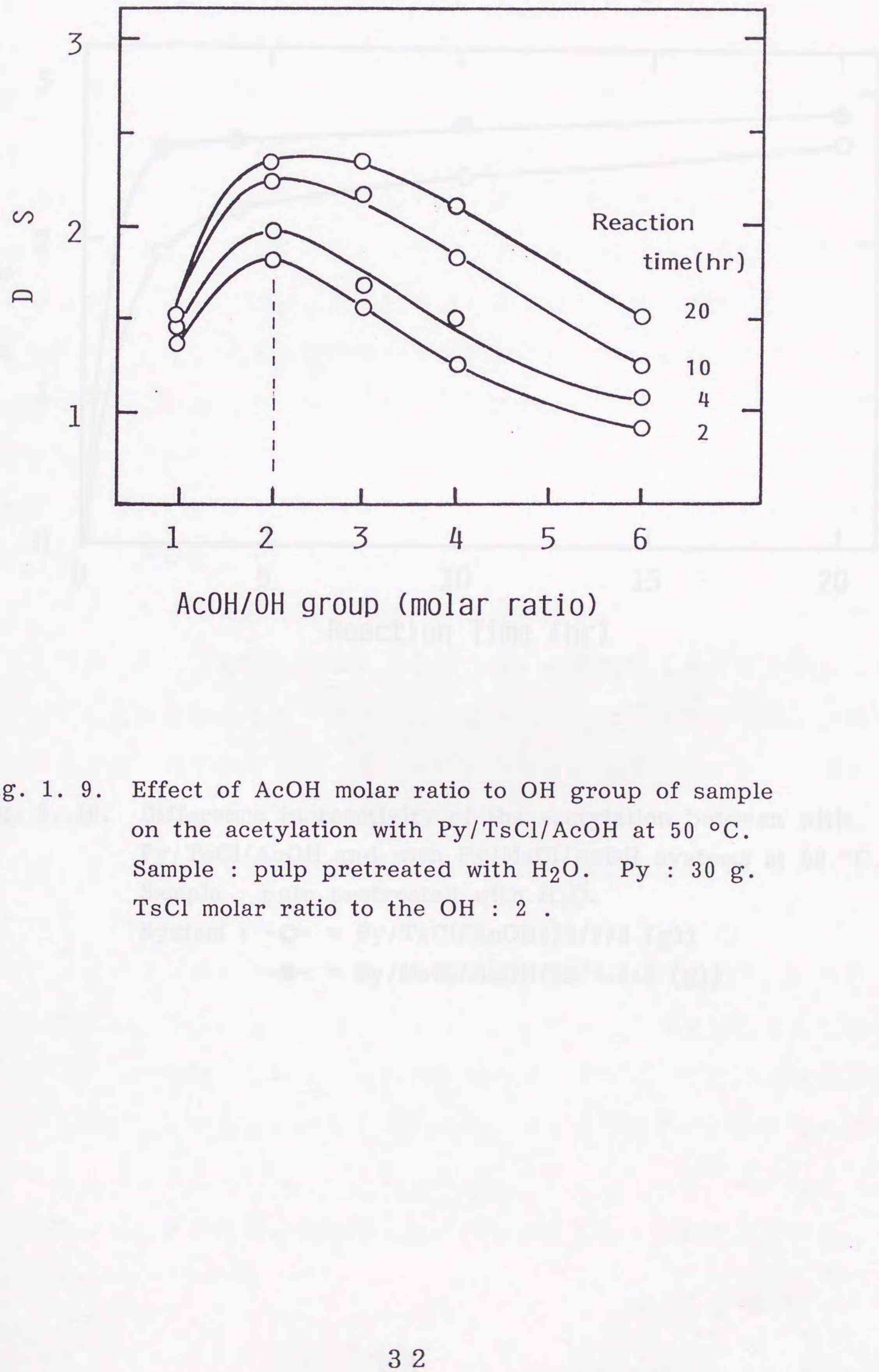


Fig. 1. 9. Effect of AcOH molar ratio to OH group of sample on the acetylation with Py/TsCl/AcOH at 50 °C. Sample : pulp pretreated with H_2O. Py : 30 g. TsCl molar ratio to the OH : 2 .

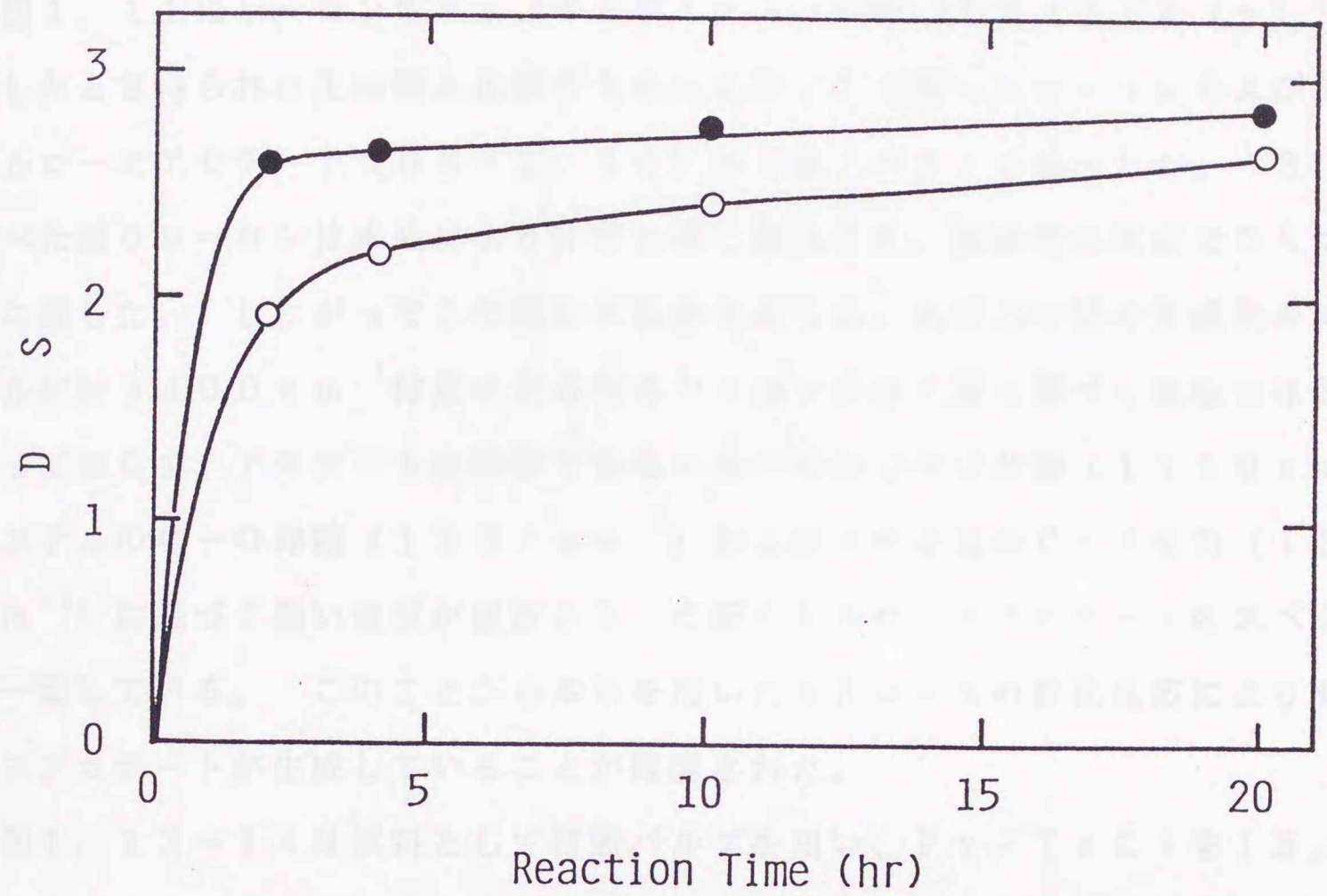


Fig. 1. 10. Difference in reactivity of the acetylation between with Py/TsCl/AcOH and with Py/MsCl/AcOH systems at 50 °C.
Sample : pulp pretreated with H_2O.
System : -○- = Py/TsCl/AcOH(15/7/3 (g))
-●- = Py/MsCl/AcOH(15/4.2/3 (g))

3．6．生成物のＩＲスペクトル

これまでＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系を用いることによって、セルロースはＡｃＯＨにより酢化されることを示してきた。　ここでは本系によって得られたセルロースアセテートについて、そのＩＲスペクトルを検討した。

図１．１１にレーヨンをＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ（１５／７／４（ｇ））で酢化したとき得られた生成物と比較のために試料として用いたレーヨンおよび市販のセルロースアセテート（ＤＳ＝２．５６）のＩＲスペクトルを示した。　３．１で述べた通りレーヨンは本系により非常に速く酢化され、短時間の反応でＤＳはほぼ３に達した。　したがってこの図からわかるように、各反応時間の生成物のスペクトルには３４００ｃｍ$^{-1}$付近に見られるレーヨンのＯＨ基に基づく吸収はほとんど残っておらず、アセテートの特徴であるエステルのＣ＝Ｏ伸縮（１７５０ｃｍ$^{-1}$）、エステルのＣ－Ｏ伸縮（１２３５ｃｍ$^{-1}$）およびメチル基のＣ－Ｈ変角（１３７５ｃｍ$^{-1}$）に基づく強い吸収が観察され、市販のセルロースアセテートのスペクトルと一致している。　このことから本系を用いたセルロースの酢化反応によりセルロースアセテートが生成していることが確認された。

図１．１２～１４は試料として精製パルプを用い、Ｐｙ／ＴｓＣｌを１５／７（ｇ）としてＡｃＯＨ量を６、４および３ｇと変えた系で酢化を行った時の、各反応時間で得られた生成物のＩＲスペクトルである。　図１．１１と同様、比較のために試料パルプおよび市販セルロースアセテートのスペクトルも合わせて示した。各系の生成物は、レーヨンの場合と同様、いずれもセルロースアセテートに由来する吸収を示しており、また反応時間が長くＤＳが高い生成物ほどパルプのＯＨ基に基づく吸収が小さくなっている。

ところでＡｃＯＨ量が４ｇ（図１．１３）および３ｇ（図１．１４）の系で得られた生成物には、６ｇの場合（図１．１２）およびレーヨンを試料とした場合（図１．１１）の生成物のスペクトルに加えて１６７０ｃｍ$^{-1}$に小さな吸収が認められた。　このピークの帰属については現時点では不明であるが、生成物の着色が関与しているものと考えられる。　というのは、これまでに何度か述べたように本系による酢化では反応浴の着色およびそれに伴い生成物にも着色が見られた。　ま

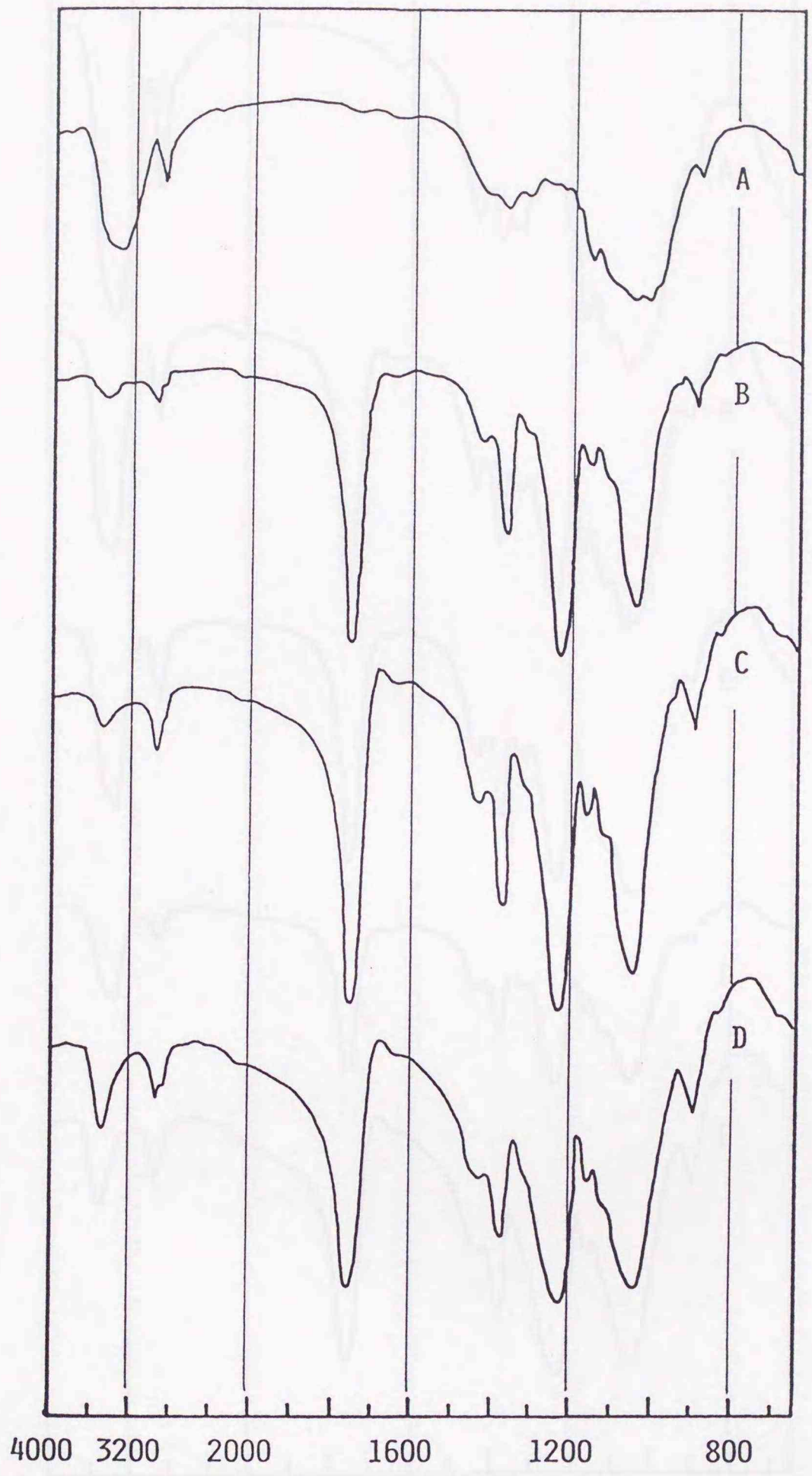


Fig. 1. 11. IR spectra of (A) original rayon,(B) product prepared with Py/TsCl/AcOH=15/7/4(g) for 2 hr ; DS=2.91, (C) product prepared with Py/TsCl/AcOH=15/7/6(g) for 2 hr ; DS=2.74 and (D) commercial cellulose acetate ; DS=2.56.
Pretreatment of rayon : 40% AcOK
Reaction temp. : 50°C

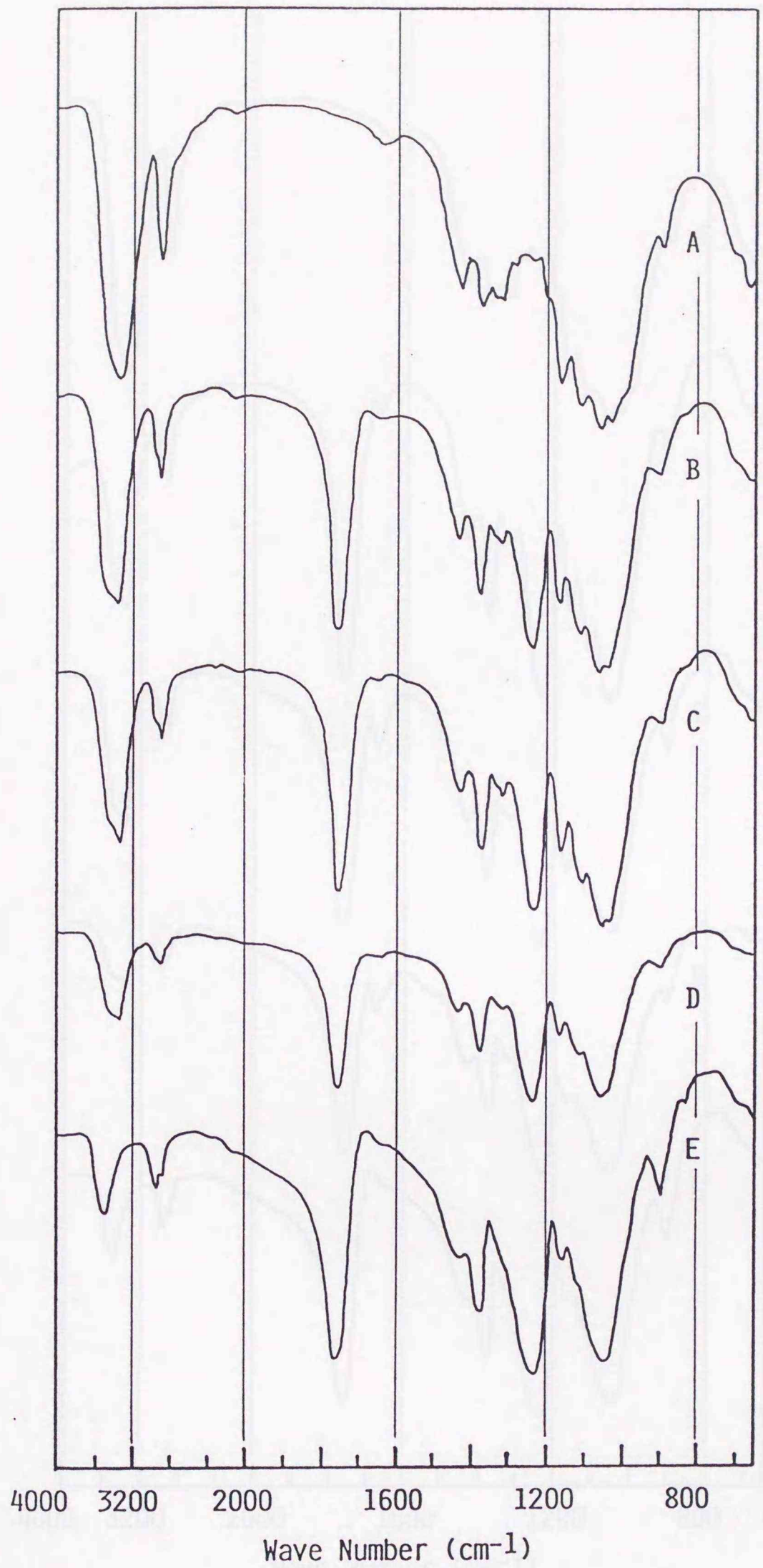


Fig. 1. 12. IR spectra of (A) original pulp, (B-D) products prepared with Py/TsCl/AcOH=15/7/6(g) at 50°C and (E) commercial cellulose acetate, DS=2.56.
Pretreatment of pulp : 40% AcOK
Reaction time & DS : (B) 2hr, 0.89 ; (C) 4hr, 1.06 ; (D) 20hr, 1.52

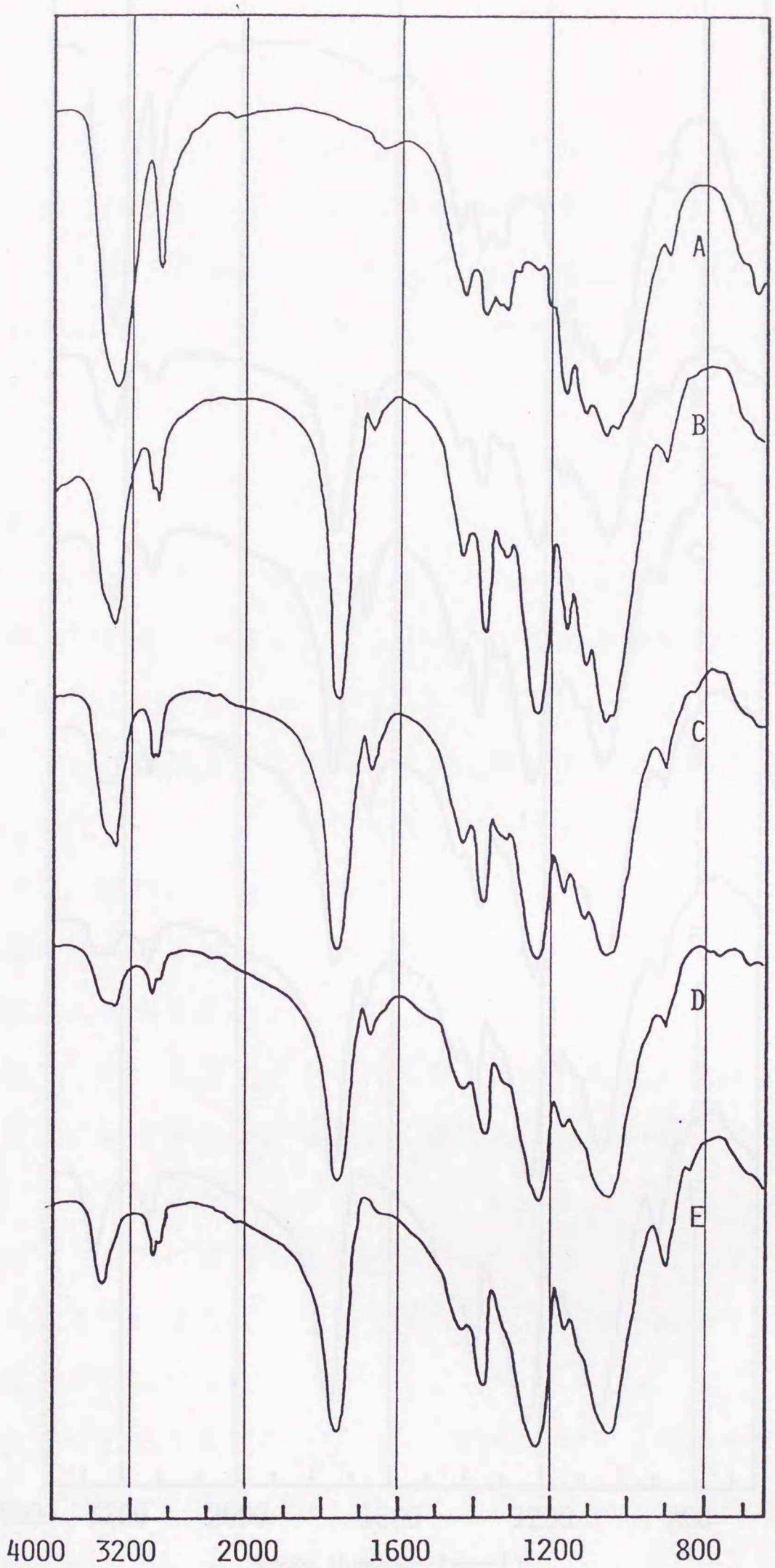


Fig. 1. 13. IR spectra of (A) original pulp, (B-D) products prepared with Py/TsCl/AcOH=15/7/4(g) at 50 °C and (E) commercial cellulose acetate.
Pretreatment of pulp : 40% AcOK
Reaction time & DS : (B) 2hr, 1.35 ; (C) 4hr, 1.77 ; (D) 20hr, 2.44

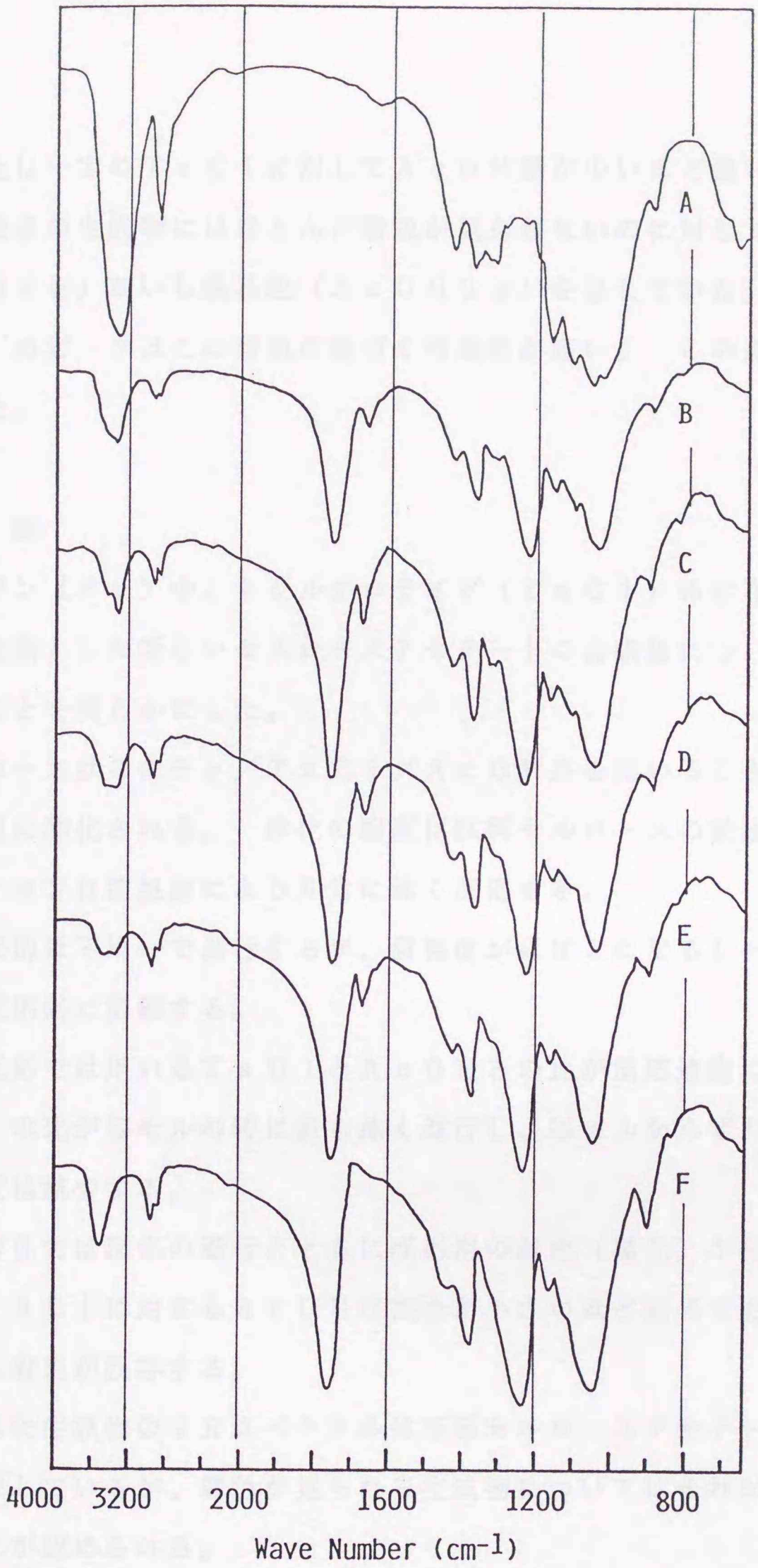


Fig. 1. 14. IR spectra of (A) original pulp, (B-E) products prepared with Py/TsCl/AcOH=15/7/3(g) at 50 °C and (F) commercial cellulose acetate.
Pretr eatment of pulp : 40% AcOK
Reaction time & DS : (B) 2hr, 2.00 ; (C) 4hr, 2.22 ; (D) 10hr, 2.49 ; (E) 20hr, 2.59

たこの着色は一定のＴｓＣｌに対してＡｃＯＨ量が少いほど濃いものであった。ここで、後者の生成物にはほとんど着色が見られないのに対して、前者では淡黄色（ＡｃＯＨ４ｇ）ないし淡茶色（ＡｃＯＨ３ｇ）を呈していた。　したがって１６７０ｃｍ$^{-1}$のピークはこの着色に基づく可能性が高い。　この点については第２章で検討した。

４．要　　約

ピリジン（Ｐｙ）中、トシルクロライド（ＴｓＣｌ）の存在下で酢酸（ＡｃＯＨ）を酢化剤とした新しいセルロースアセテートの合成法について検討を行った結果、次のことを明らかにした。

１）セルロースはこのＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系を用いることによって、酢酸でも容易に酢化される。　酢化の程度は試料セルロースの微細構造に依存し、特にレーヨンは前処理により非常に速く反応する。

２）この反応は不均一で進行するが、置換度がほぼ３になるレーヨンの場合は生成物は反応浴に溶解する。

３）この反応では用いるＴｓＣｌとＡｃＯＨとの比が反応速度に大きく影響しており、この比が等モルの時に最も速く進行し、等モルからずれるにしたがって反応速度は減少する。

４）この酢化では反応の進行とともに反応浴の着色（黒化）が見られるが、この傾向はＴｓＣｌに対するＡｃＯＨの割合が小さいほど顕著であり、得られる生成物にも着色が残存する。

５）得られた生成物のＩＲスペクトルは市販セルロースアセテートのそれとほとんど一致しているが、着色が見られる生成物についてはそれが原因と考えられるピークが認められる。

５．参考文献

〔１〕Ｅ．Ｊ．Ｂｏｕｒｎｅ，Ｍ．Ｓｔａｃｅｙ，Ｊ．Ｃ．Ｔａｌｌｏｗ and Ｊ．Ｍ．Ｔｅｄｄｅ，Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２９７６（１９

49)
〔2〕K. S. Barclay, E. J. Bourne, M. Stacey and M. Wwbb, ibid., 1501 (1954)
〔3〕A. F. Turbak, Proc. Dicel Cellulose Conf., Aug. 26-27, Himeji, Japan (1985)
〔4〕H. D. Williams, U. S. Pat. 3, 236, 669 (1966)
〔5〕K. Hata and K. Yokota, SEN-I GAKKAISHI, 22, 96 (1966)
〔6〕C. D. Johnson, M. D. Nicholson and F. C. Haigh, Appl. Polym. Symp., 28, 931 (1976)
〔7〕F. A. Turbak, A. El-kafraway and A. B. Auerbach, U. S. Pat. 4, 302, 252 (1981)
〔8〕L. P. Clermont and N. Manery, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2773 (1974)
〔9〕R. B. Seymour and E. L. Johnson, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 1 (1978)
〔10〕荒井健一郎，荻原允隆，豆生田映司，繊維学会誌，34，T-557 (1978)
〔11〕磯貝　明，石津　敦，中野準三，繊維学会誌，37，T-363 (1981)
〔12〕J. H. Brewster and C. J. Ciotti, Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 6214 (1955)
〔13〕斎藤正雄，笠井忠夫，繊維学会誌，19，465 (1963)
〔14〕L. J. Tangle, L. B. Genung and J. W. Mench "Method in Carbohydrate Che

mistry”, Vol. Ⅲ, Academic Press, 201 (1963)

〔15〕林　治助，高井光男，小野寺康全，日本木材学会北海道支部講演集，12，89（1980）

〔16〕R. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1175（1954）

第２章　酢酸による酢化の反応機構

１．緒　　言

第１章で述べたようにセルロースの酢化法（一般的なエステル化法）には酸触媒を用いて無水酢酸を作用させる方法、塩基存在下で塩化アセチルによる方法および無水トリフルオロ酢酸のような強酸無水物の存在下で酢酸を用いる方法に大別される。

工業的なセルロースアセテート製造法である無水酢酸／酢酸／硫酸による酢化反応ではまず次式により

$$(CH_3CO)_2O + H^{\oplus} \rightarrow CH_3CO^{\oplus} + CH_3COOH$$
（１）

アセトキシイオン（１）が生じ、これがセルロースの水酸基を攻撃すると考えられている。　また硫酸は反応初期に、セルロースと結合し硫酸エステルを形成するが、これは反応の進行とともにアセチル基に置き変わる〔１〕。

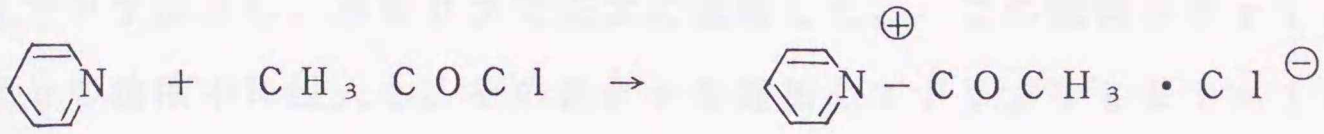
その他、硫酸がアセチル化硫酸（２）となり、これが酢化剤として作用するという考えも提出されている〔２〕。

$$(CH_3CO)_2O + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CO\cdot SO_4H + CH_3COOH$$
（２）

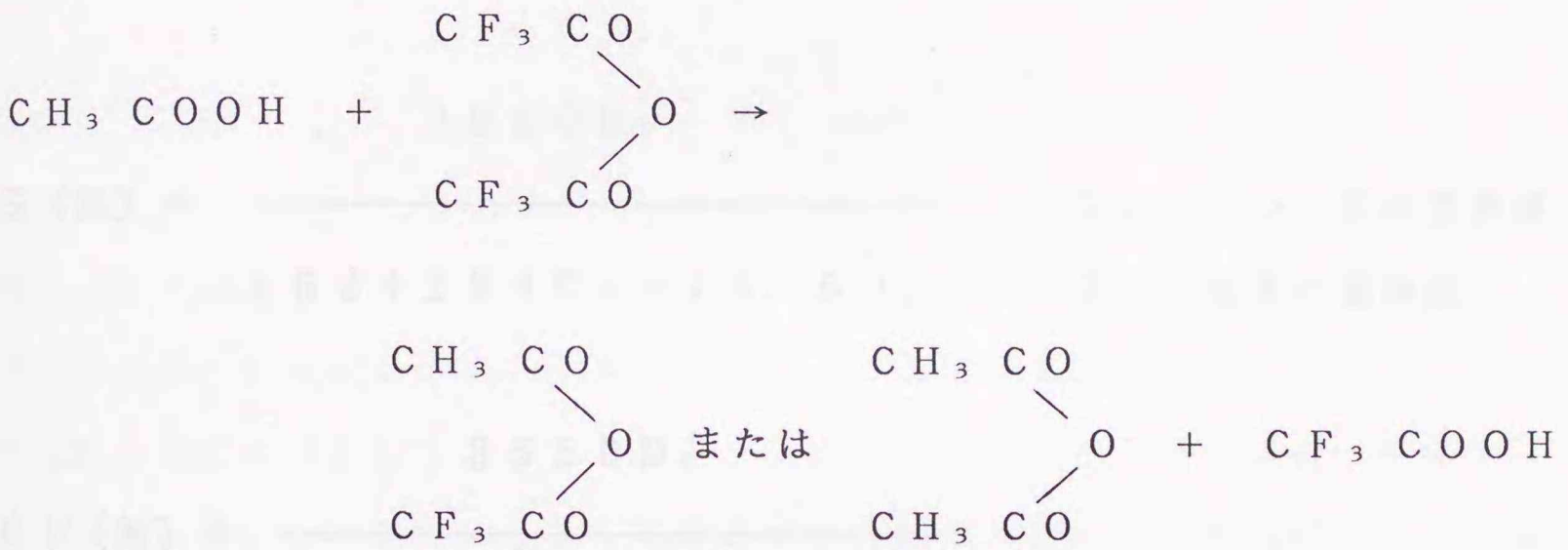
$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3CH_3CO\cdot SO_4H \rightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + 3H_2SO_4$$

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3CH_3CO\cdot SO_4H \rightarrow C_6H_7O_2(SO_4H)_3 + CH_3COOH$$

Ｐｙの存在下、ＡｃＣｌによる酢化では、ＰｙがＡｃＣｌと結合して強力な酢化作用を持つＮ－アセチルピリジニウム塩を形成することに基づいている〔３〕。



また酢酸と無水トリフルオロ酢酸とを用いる方法では、次式に示すように酢酸から無水物が生成し、これが酢化剤として作用する。



本章では、本研究のＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によるセルロースの酢化反応がどの様な反応機構で進行するかについて検討した。　はじめに、ＴｓＣｌが存在することから、このＴｓＣｌによりトシルセルロースが生成しそのトシル基がＡｃＯＨによって置換される機構の可能性について検討を行い、次いで、^{1}ＨＮＭＲスペクトルにより反応浴中に何が生成しているのかを調べ、さらにその組成の経時変化を解析し反応機構についての知見を得た。　また反応浴、生成物の着色の原因について考えてみた。

2．実　　験

2．1．セルロースのトシル化

４０メッシュに粉末化した精製パルプ１ｇを水前処理後、１Ｇ３ガラスフィルター上でＰｙ洗浄し、水をＰｙで完全に置換した。　この試料をＰｙ１０ｇ、ＴｓＣｌ７ｇの溶液中に投入し、その後Ｐｙを追加してＰｙ／ＴｓＣｌ＝１５／７（ｇ）の条件下、反応温度５０℃で所定時間トシル化反応を行った。　反応終了後、反応物は多量の水中へ投入し生成物を得た。　生成物はメタノールで洗浄後、P_2O_5下で減圧乾燥した。　トシル基および塩素の置換度は元素分析によるイオウ（Ｓ）および塩素（Ｃｌ）の含有量から次式により求めた。

$$S(\%) = \frac{3200D_T}{162+154D_T+18.5D_C}$$

D_T：トシル基の置換度

D_C：塩素の置換度

$$Cl(\%) = \frac{3550D_C}{162+154D_T+18.5D_C}$$

2．2．^{1}ＨＮＭＲスペクトルの測定

反応浴の一部（約２０ｍｇ）を、パストゥールピペットを用いて５ｍｍφのＮＭＲサンプル管に採り、それに１（v/v ％）ＴＭＳ（テトラメチルシラン）を内部標準として含む重クロロホルム（クロロホルム－d_1）を、サンプル管に高さ３５～４０ｍｍまで加えた。　測定には日立Ｒ－９０ＦＴＮＭＲを使用した。

2．3．赤外吸収スペクトル（ＩＲ）の測定

生成物のＩＲスペクトルは第１章２．５と同様ＫＢｒ法により測定した。

3．結果および考察

3．1．トシルセルロースを経由する反応機構の可能性

まず、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による反応機構について、反応浴中にＴｓＣｌを用いることから、ＴｓＣｌによるセルロースのトシル化が起こり、生成したトシルセルロースのトシル基がＡｃＯＨにより置換され最終的にセルロースアセテートを生成する反応機構（３．１式）について検討を行った。

$$\mathrm{Cell\text{-}OH} + \mathrm{TsCl} \xrightarrow{\mathrm{Py}} \mathrm{Cell\text{-}OTs} \xrightarrow{\mathrm{AcOH}} \mathrm{Cell\text{-}OAc} \qquad (3.1)$$

実際ＴｓＣｌはＰｙ中でセルロースのトシルエステル化に用いられている〔４〕。この反応はセルロースの一級水酸基へのトシル化速度が第二級水酸基に対するよりも相当速かである〔５〕ことからセルロース水酸基の反応性や反応機構の研究が行われた〔６－９〕。　またＭｓＣｌによるメシル化セルロースの合成についても研究が行われた〔１０〕。　このトシルセルロースのようなスルホン酸エステルの特徴は３．２式で示したように－ＯＴｓの脱離のしやすさのため、求核置換反応が起こりやすいことである。　このことを利用してＲｏｇｏｖｉｎらは種々のセルロース誘導体を合成している（３．２式）〔１１〕。

$$\mathrm{Cell\text{-}OTs} \xrightarrow{\mathrm{X}} \mathrm{Cell\text{-}X} + \mathrm{OTs} \qquad (3.2)$$

Ｘ＝Ｉ，ＣＨＯ，ＳＣＮ，アミンなど

本系によるセルロースの酢化が、この様なトシルセルロースを経由するものか

どうかを調べるために、まず本研究で用いたパルプがＰｙ中、ＴｓＣｌにより（以下Ｐｙ／ＴｓＣｌと表す）どの程度トシル化されるかを検討した。　表２．１は水前処理後のパルプ（１ｇ）をＰｙ／ＴｓＣｌ＝１５／７（ｇ）、５０℃でトシル化したときの各反応時間で得られたトシルセルロースの元素分析値の結果である。反応の進行とともに浴はうすい黄色～うすい茶色を呈したが、パルプは多少膨潤した感じが見られるもののほとんど繊維状のままであった。　反応終了後、反応物を多量の水中へ投入すると、生成物に付着した状態で未反応のＴｓＣｌが析出したが、これはメタノール洗浄により容易に除去された。　イオウおよび塩素の元素分析値を基に２．１で述べた計算式により、トシル基および塩素の置換度を求めた結果が表２．２である。　これらの置換度から炭素および水素の含有量を計算すると表２．１に示した値とほとんど一致すること、生成物の収量が置換度からの計算値とほぼ一致することからこれらの置換度の値は妥当であると考えられる。　図２．１は表２．２を図示したものであり、反応時間と置換度の関係を表している。　なお、塩素は３．３式で示した副反応〔４〕によりセルロースに導入されたものであり、高温ほどこの副反応が起こりやすいことが知られている〔１２〕。

$$\mathrm{Cell\text{-}OH + TsCl \xrightarrow{Py} Cell\text{-}OTs + Py^{\oplus}H + Cl^{\ominus}}$$

$$\mathrm{Cell\text{-}OTs + Cl^{\ominus} \longrightarrow Cell\text{-}Cl + TsO^{\ominus}} \qquad (3.3)$$

この図からわかるように、セルロースのトシル化反応はそれほど速く進行せず、反応２０時間でもトシル基の置換度は０．７１にすぎなかった。　またこの時Ｃｌの置換度は約０．１であり、両者を合わせても約０．８１である。　したがって、生成したトシルセルロースのトシル基および塩素に対するＡｃＯＨによる置換反応が非常に速いと仮定しても、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系により得られた高置換度のセルロースアセテートが生成するとは考えにくい。　また、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系で得られたセルアセテート中にＳおよびＣｌは検出されなかった（ＴｓＣｌに対してＡｃＯＨが等モル以上の条件のとき）ことから考えて、まずトシルセルロ

ースが生成し、そのトシル基がＡｃＯＨで置換されてアセテートになるという機構の可能性は小さいと思われる。

さらに、この機構に可能性を検討するために、あらかじめ調製したトシルセルロースをＰｙ／ＴｓＣｌおよびＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨにより処理した場合、トシル基のＡｃＯＨによる置換が起こりセルロースアセテートが生成するかどうかを調べた。　用いるトシルセルロースをできるだけ高置換度にしたいため、先のトシル化の条件中、反応時間を４０時間とした。　得られたトシルセルロースの置換度は元素分析値（表３．３）よりD_T＝１．１８、D_{Cl}＝０．２８であった。　図２．２はP_2O_5上で減圧乾燥したこのトシルセルロース２．１０ｇ（反応前のセルロース１ｇに相当）をＰｙ／ＡｃＯＨ＝３０／２．２２（ｇ）、５０℃で４および１０時間処理して得られた生成物とＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝３０／７／２．２２（ｇ）、５０℃で４時間処理して得られた生成物のＩＲスペクトルを元のトシルセルロースと比較したものである。　トシルセルロース（図中、Ａ）にはスルホン酸エステルに特徴的なSO_2の逆対称（１３６０ｃｍ$^{-1}$）および対称（１１８０ｃｍ$^{-1}$）伸縮による吸収の他、芳香環のＣ＝Ｃ（１４９０，１６００ｃｍ$^{-1}$）およびＣ－Ｈ（３０００～３１００ｃｍ$^{-1}$）伸縮の吸収が見られ、ＩＲスペクトルからもセルロースのトシルエステルであることが確認された。　図中Ｂ、Ｃはトシルセルロースをピリジン／ＡｃＯＨ＝３０／２．２２（ｇ）により酢化を試みた時の生成物のスペクトルであるが、これは元のトシルセルロースのそれと全く一致している。　またこれら生成物の元素分析値も表２．３（ａ，ｂ）に示したように元のトシルセルロースとほとんど変化が見られなかった。　以上の結果は、トシルセルロースがＰｙ／ＡｃＯＨにより全く反応していない、即ちトシル基のＡｃＯＨによる置換は全く起こらない事を意味している。　一方、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨにより酢化を試みた場合の生成物のスペクトル（図中、Ｄ）はセルロースのＯＨ基に基づく吸収がほとんど消え、カルボン酸エステルのＣ＝Ｏ（１７６０ｃｍ$^{-1}$）およびＣ－Ｏ（１２２０ｃｍ$^{-1}$）伸縮による吸収が現れており、酢酸エステルが生成したことを示している。　しかし、１３６０ｃｍ$^{-1}$および１１８０ｃｍ$^{-1}$にSO_2に基づく吸収も、前二者と全く同様に残ってることおよび元素分析の結果イオウ、塩素が相当

Table 2.1. Elemental Analysis of the Tosylcellulose

Reaction Time	C	H	N	S	Cl
2hr	45.68	5.64	0	4.37	0
4hr	46.48	5.56	0	5.92	0
10hr	47.67	5.45	0	6.59	0.38
20hr	47.93	5.19	0	8.33	1.25

Table 2.2. Degree of Substitution (DS) of Tosyl group and Chlorine in the Tosylcellulose

Reaction Time / DS	2 hr	4 hr	10 hr	20 hr
D_T a)	0.28	0.42	0.49	0.71
D_C b)	0	0	0.025	0.096

a) DS of tosyl group
b) DS of chlorine

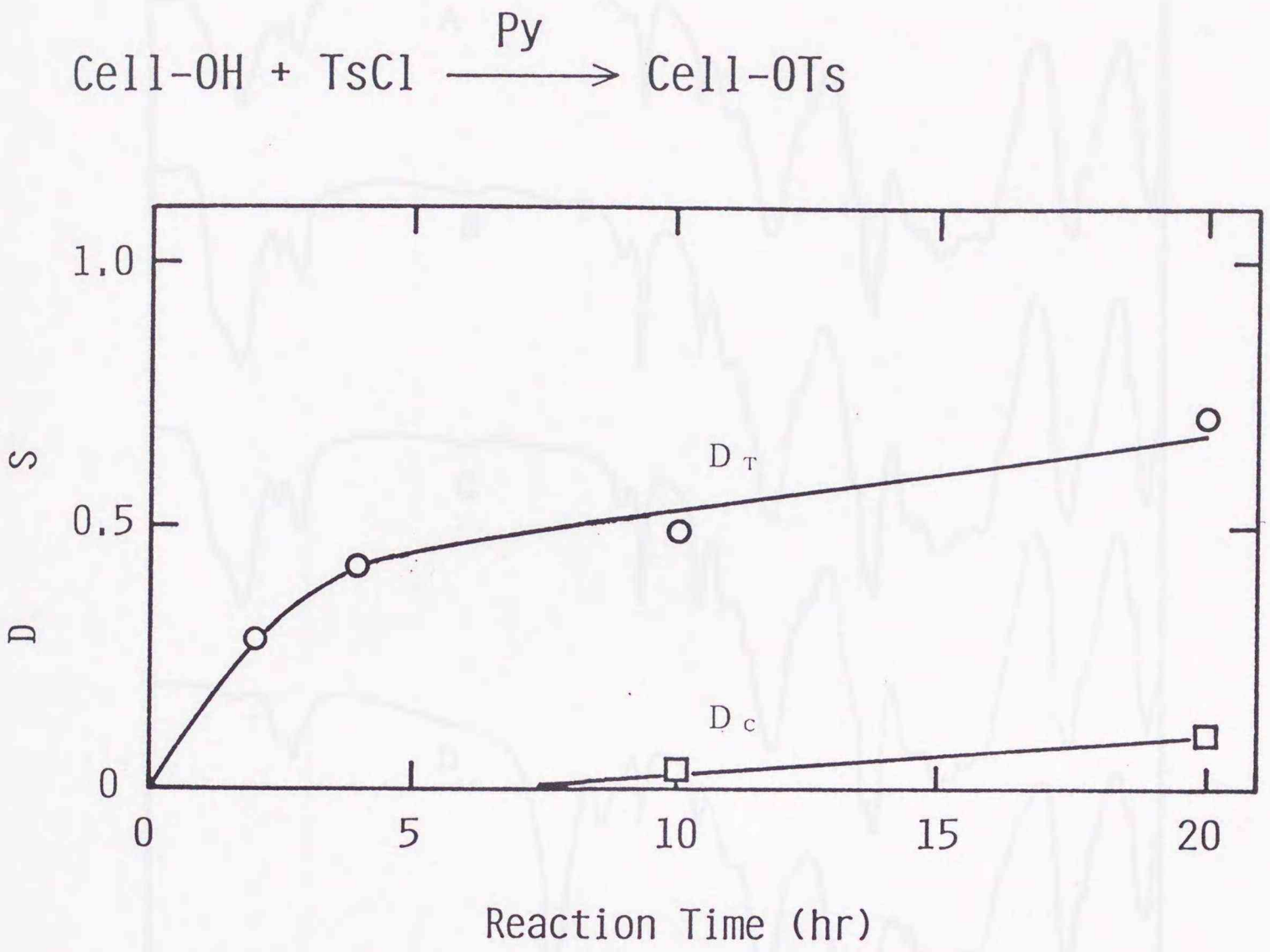


Fig. 2.1. DS of tosyl group (○) and chlorine (□) of products prepared by tosylation of pulp with Py/TsCl(15/7 g) system at 50 °C.

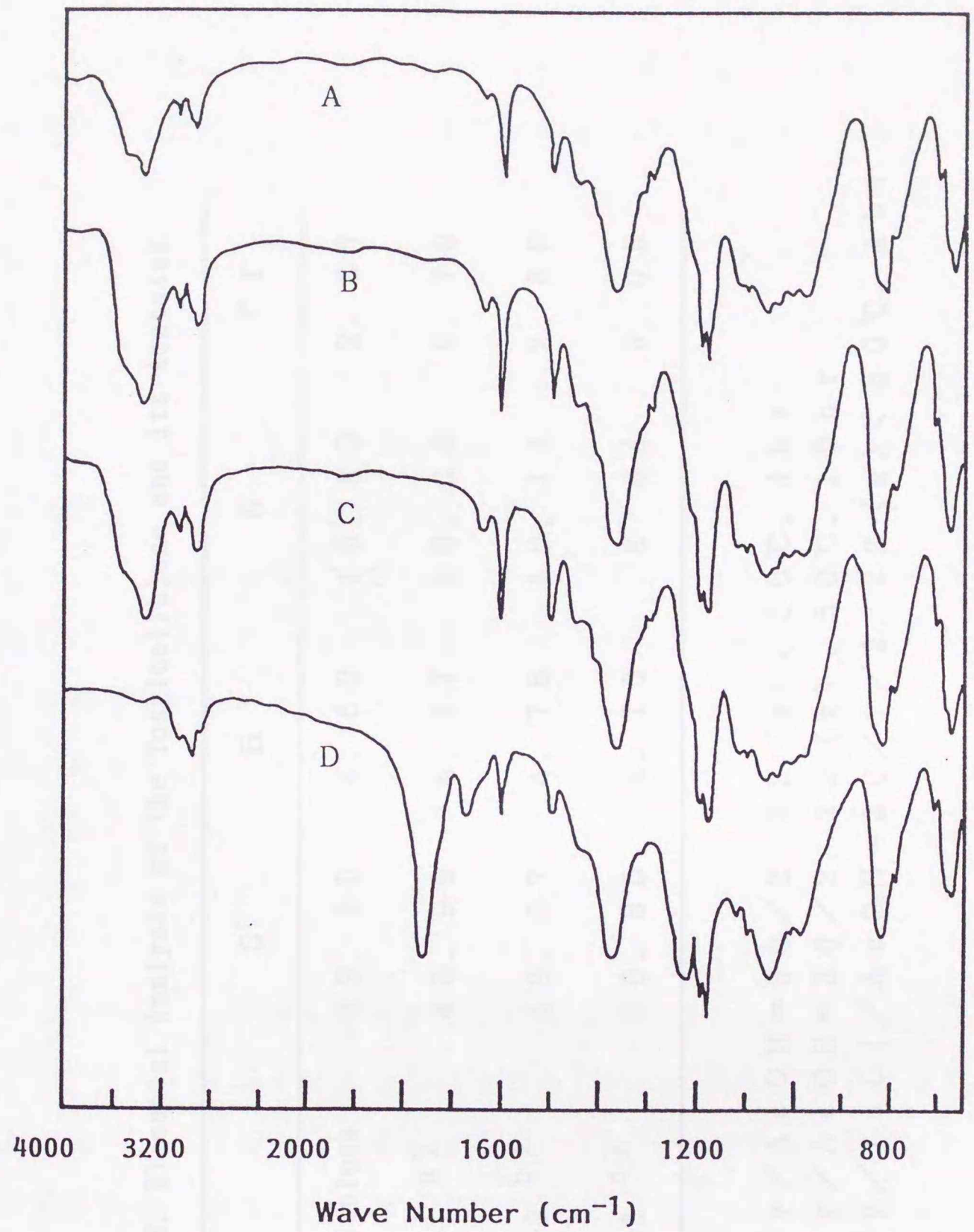


Fig. 2.2. IR spectra of (A) original tosylcellulose prepared Py/TsCl (30/7 g) system for 40 hr at 50 °C, (B, C) the acetylated products of (A) with Py/AcOH (30/2.22 g) for 4, 10 hr at 50 °C and (D) the acetylated product of (A) with Py/TsCl/AcOH (30/7/2.22 g) for 4 hr at 50 °C.

Table 2.3. Elemental Analysis of the Tosylcellulose and its Acetates

	C	H	S	Cl
Tosylcellulose	49.40	4.63	10.80	2.87
Acetate-1 [a)]	48.99	4.77	10.34	2.78
Acetate-2 [b)]	49.07	4.76	10.14	2.69
Acetate-3 [c)]	50.80	4.70	8.04	3.05

a) Py／AcOH＝30／2.22（g）、50℃、4hr
b) Py／AcOH＝30／2.22（g）、50℃、10hr
c) Py／TsCl／AcOH＝30／7／2.22（g）、50℃、4hr

含まれている（表２．３、ｃ）ことから、この反応では元のトシルセルロース中の未反応のＯＨ基が酢化されただけで、トシル基の置換は起こっていないことがわかる。　この実験では生成したトシルセルロースを単離後に酢化を試みたが、つぎにＰｙ／ＴｓＣｌによりセルロースのトシル化を行い、十分トシル化が進むまで反応させた後に系内へＡｃＯＨを加えた場合について、トシル基が置換されアセテートが生成するかどうかを検討した。　すなわち、セルロースを先の条件と同様、Ｐｙ／ＴｓＣｌ＝１５／７（ｇ）、５０℃で４０時間トシル化した後、反応浴中へＡｃＯＨ２．２２ｇを追加して更に２０時間反応を続けた。　反応物を水中へ投入して得られた生成物のＩＲスペクトルを測定したところ、図２．２、Ｄで示したものとほぼ一致した。　したがって、生成したトシルセルロースを単離せずにＡｃＯＨを加えて酢化を行った場合も、先と同様トシルセルロース中の未反応のＯＨ基が酢化されただけに過ぎなかった。

以上のことから、たとえトシルセルロースが生成したとしても、その後ＡｃＯＨによって置換されるとは考えられず、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によるセルロースの酢化がトシルセルロースを経由して進む機構の可能性はないと結論できる。

３．２．Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系における塩の形成

ピリジン、ＴｓＣｌおよびＡｃＯＨを混合した反応浴を室温で放置すると、第１章で述べたように浴は茶－褐色を呈するが、ＡｃＯＨが少ない系ではそれと共に結晶性の沈殿が析出し始め、その量は次第に増加した。　この結晶は水、アルコール、アセトンにはよく溶解したが、エーテル、ベンゼンには溶解しなかった。　また、反応浴からガラスフィルターによりこの結晶部分をろ別して得られる液部分にはセルロースの酢化能力が残っていることが確認された。　すなわち、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１５／７／４（ｇ）を混合し、室温で２４時間放置後に生成した結晶をろ別した液部を用いて水前処理したパルプを酢化したところ、５０℃、２０時間の反応でＤＳ＝１．８０のセルロースアセテートが得られた。　このことより、この結晶の生成は反応機構を検討する上で重要であると考え、その同定を行った。結晶はベンゼンで十分洗浄して精製したものを用いた。　（僅かに黄色を帯び、吸

湿性）

3．2．1．元素分析

この結晶の元素分析値を示す。

C	H	N	S	Cl
56．91	5．27	5．50	12．41	0（%）

酸素は次式により19．91（%）とした。

O ： 100－（56．91＋5．27＋5．5＋12．41）

＝19．91

3．2．2．質量分析

図2．3にこの結晶のFD－MSスペクトルを示した。 M／E＝80、252、331および503に大きなピークがみられるが、このうちM／E＝252を$(M^* + H)^+$ また503を$(2M^* + H)^+$ と考えると、親イオン$(M^*)^+$ としてM／E＝251の可能性が高い。 したがって分子量を251とすると、3．2．1の元素分析の結果から

$$C : \frac{251 \times 0.5691}{12} = 12$$

$$H : \frac{251 \times 0.0527}{1} = 13$$

$$N: \frac{251 \times 0.055}{14} = 1$$

$$S: \frac{251 \times 0.1241}{32} = 1$$

$$O: \frac{251 \times 0.1991}{16} = 3$$

となり組成式は$C_{12}H_{13}O_3NS$となる。　ここで、用いた試薬から考えると、この結晶はＰｙ・ｐ－トルエンスルホン酸（ＴｓＯＨ）塩（$C_5H_5N \cdot CH_3C_6H_4SO_3H$：$C_{12}H_{13}O_3NS$、分子量２５１．３０）と考えられる。なおこの塩の各元素の計算値は

C	H	N	S	
５７．３５	５．２１	５．５７	１２．７５	（％）

であり、元素分析値の結果と良く一致する。　またＭ／Ｅ＝８０および３３１はそれぞれ（$C_5H_5N \cdot H$）$^+$および（$M^* + C_5H_5N \cdot H$）$^+$であろう。

３．２．３．^{1}ＨＮＭＲおよびＩＲスペクトル

つぎに^{1}ＨＮＭＲおよびＩＲスペクトルによりこの結晶の同定をおっこなった。またこの結晶がＰｙ・ＴｓＯＨ塩であることを確認するために、ＰｙとＴｓＯＨと

M/E	RAW INT.	R.INT.	SIGMA(%)
80.0	318.6	1000.0	32.03
81.0	20.9	65.8	2.10
190.0	6.7	21.1	0.67
252.0	212.4	666.6	21.35
253.0	28.2	88.6	2.84
254.0	12.7	39.9	1.27
269.0	13.8	43.3	1.39
331.0	142.9	448.6	14.37
332.0	29.6	92.9	2.97
333.0	14.0	44.1	1.41
422.0	7.2	22.7	0.73
424.0	11.1	34.8	1.11
441.0	8.2	25.7	0.82
501.0	7.4	23.3	0.74
503.0	99.1	311.1	9.96
504.0	29.7	93.4	2.99
505.0	16.7	52.5	1.68
506.0	6.0	19.0	0.61
675.0	8.6	27.0	0.86

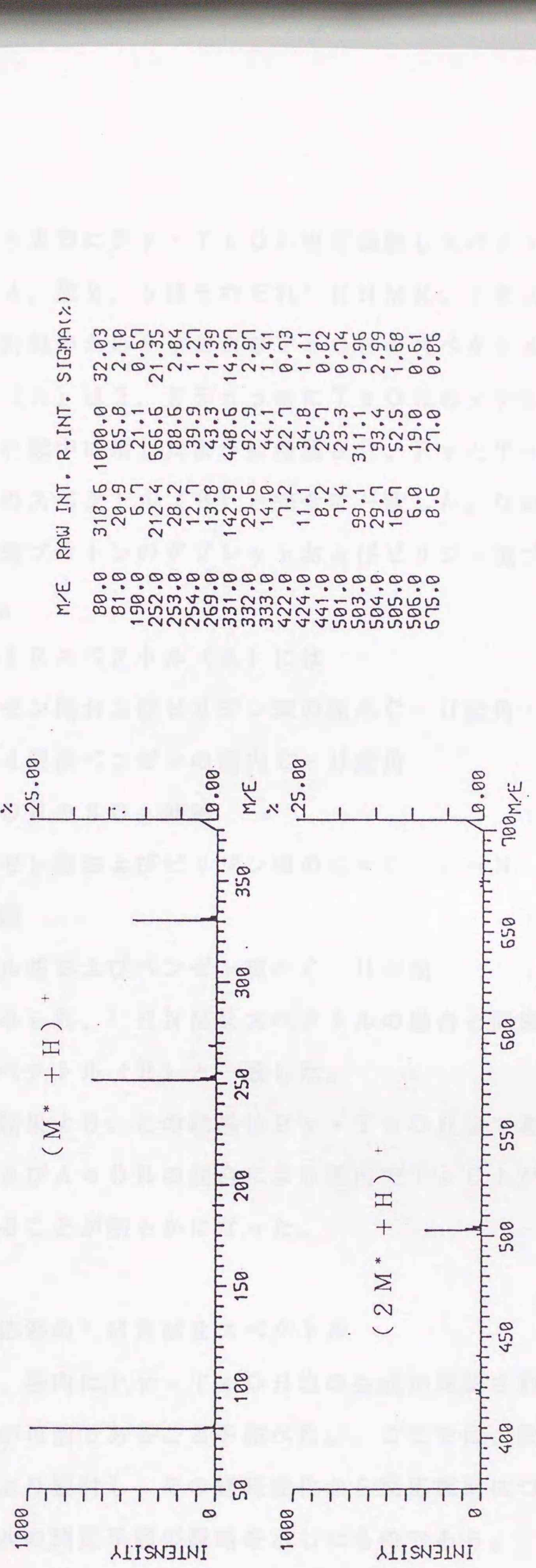


Fig.2.3. FD-Mass spectrum of the salt obtained from Py/TsCl/AcOH system.

の反応により実際にＰｙ・ＴｓＯＨ塩を調製しスペクトルを比較した。

図２．４，図２．５はそれぞれ^{1}ＨＮＭＲ、ＩＲスペクトルである。ＩＲスペクトルには対照のためＰｙおよびＴｓＯＨのスペクトルを併記した。 ^{1}ＨＮＭＲスペクトル（Ａ）は２．３５ｐｐｍにＴｓＯＨのメチルプロトンによるピークのほか、それぞれ図中に示したように帰属され、ＰｙとＴｓＯＨから調製されたＰｙ・ＴｓＯＨ塩のスペクトル（Ｂ）と完全に一致した。なお、７．６－８．０ｐｐｍにはベンゼン環プロトンのダブレットおよびピリジン環プロトンのトリプレットが重なっている。

結晶のＩＲスペクトル（Ａ）には

ベンゼン環およびピリジン環の面外Ｃ－Ｈ変角：　６９０－　８２０ｃｍ$^{-1}$

１、４置換ベンゼンの面内Ｃ－Ｈ変角　　：１０２０－１０４０

ＴｓＯＨのSO_2伸縮　　：１１２０－１２４０

ベンゼン環およびピリジン環のＣ＝Ｃ、Ｃ＝Ｎ

伸縮　　：１３９０－１６４０

メチル基およびベンゼン環のＣ－Ｈ伸縮　　：２９５０－３０６０

の各吸収がみられ、^{1}ＨＮＭＲスペクトルの場合と同様、ＰｙとＴｓＯＨから調製した塩のスペクトル（Ｂ）と一致した。

以上の結果より、この結晶はＰｙ・ＴｓＯＨ塩であることが確認され、Ｐｙ、ＴｓＣｌおよびＡｃＯＨの混合により系内でＴｓＣｌがＴｓＯＨへ変化し、Ｐｙと塩を形成することが明らかになった。

３．３．反応浴の^{1}ＨＮＭＲスペクトル

前節で、系内にＰｙ・ＴｓＯＨ塩の生成が確認され、その塩を取り除いた反応浴でも酢化が可能であることを述べた。　ここでは、反応浴の組成を^{1}ＨＮＭＲスペクトルにより検討し、その経時変化から反応機構について考察した。　図３．６はスペクトルの測定手順の概略を示したものである。　即ち、まずＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４、２：３、２：２および２：１の反応浴をそれぞれ調製し、直ちにその^{1}ＨＮＭＲを測定した（図２．６．Ａ）。　それぞれの反応浴を室温で放置し、

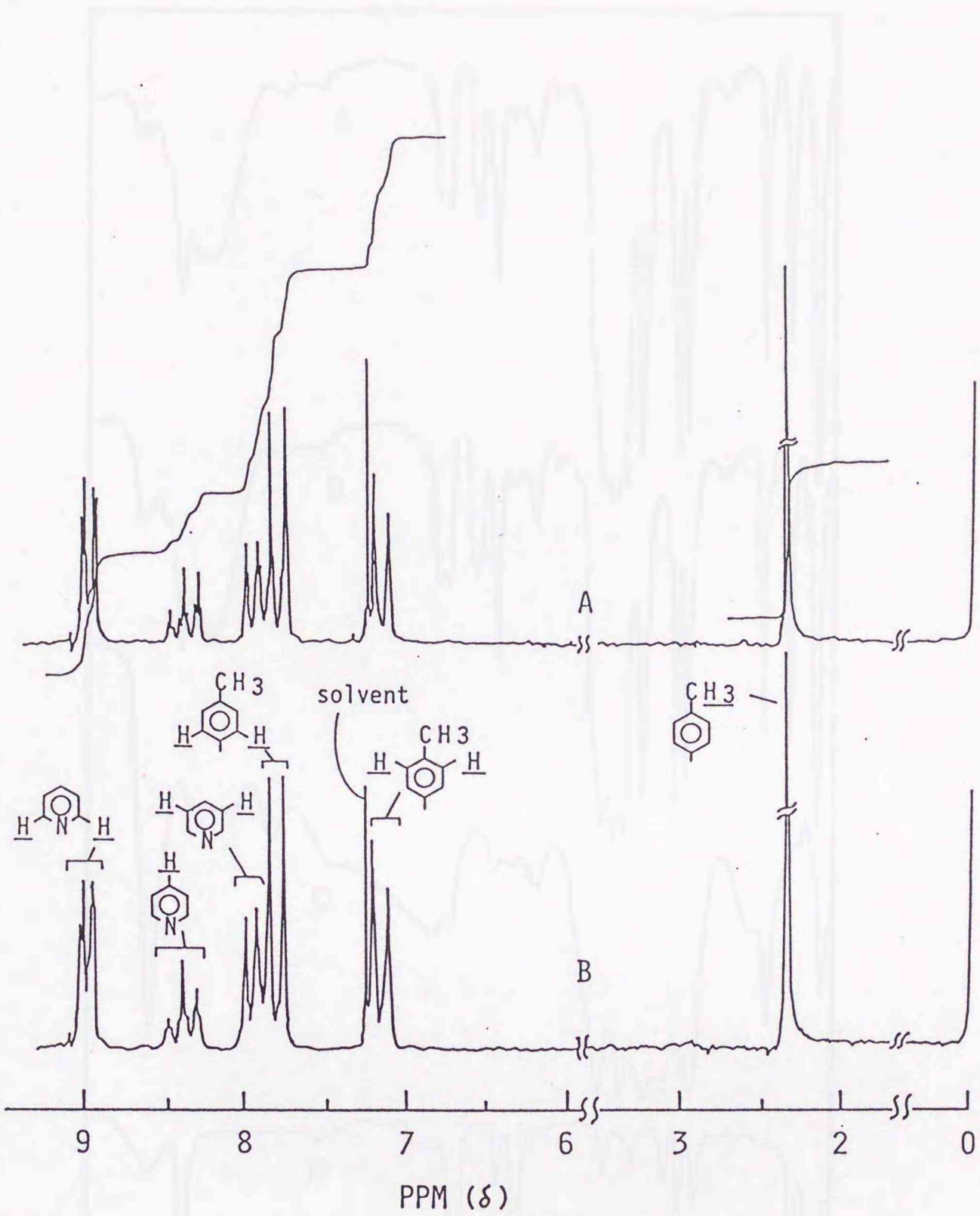


Fig. 2.4. 1H NMR spectra of (A) the salt obtained from Py/TsCl/AcOH system and (B) the product prepared by the reaction of Py and TsOH.

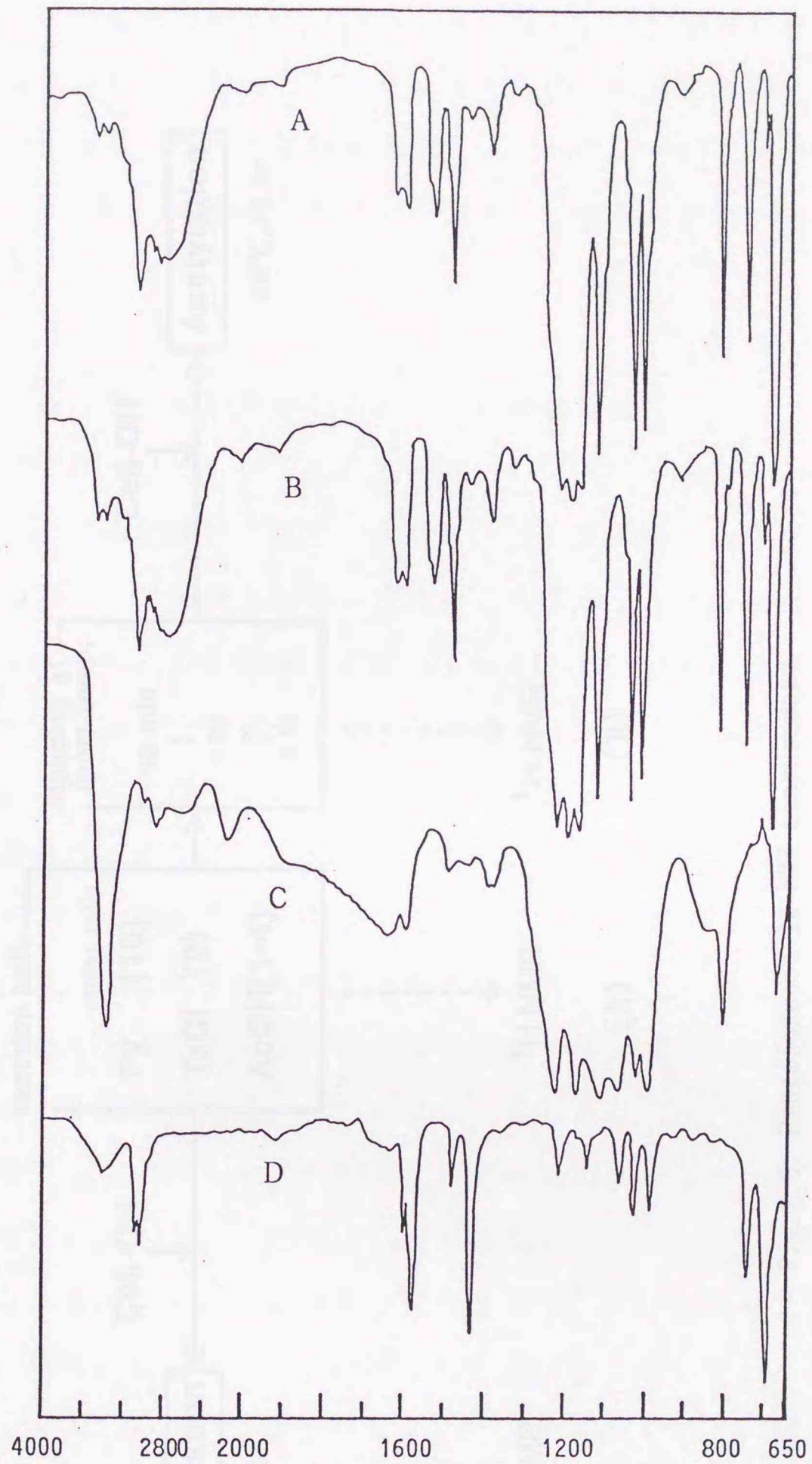


Fig. 2.5. IR spectra of (A) the salt obtained from Py/TsCl/AcOH system, (B) the product prepared by the reaction of Py and TsOH, (C) TsOH and (D) Py.

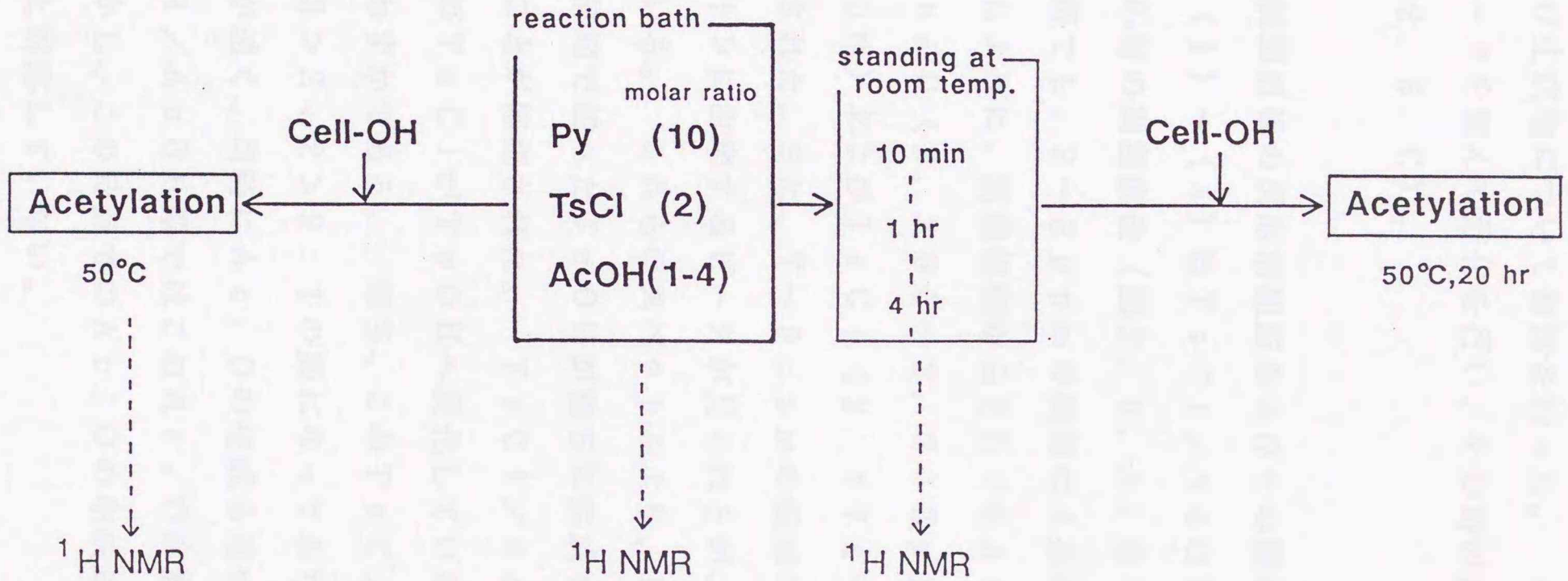


Fig. 2.6. Procedure of 1H NMR measurement.

所定時間後に^{1}ＨＮＭＲを測定し（図２．６．Ｂ）、その変化を観察した。　また、その所定時間放置した反応浴へセルロースを加えて、５０℃で酢化を行ない、その反応速度および生成物について検討を行った。　一方、それぞれの反応浴を調製後、直ちにセルロースを加えて酢化を行い、その時の反応浴の変化を^{1}ＨＮＭＲにより追跡した（図２．６．Ｃ）。

３．３．１．調製直後の反応浴組成およびその経時変化

図２．７（１）～（４）はＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４、２：３、２：２および２：１の反応浴の調製直後（図２．６．Ａ）の^{1}ＨＮＭＲスペクトルである。いずれの反応浴でも、２～３ｐｐｍの領域に４本のピークが観察された。　これらは図中に示したように、高磁場側からそれぞれＡｃＯＨ（２．０６９～２．０８２ｐｐｍ）、Ac_2O（２．２０６～２．２１３ｐｐｍ）、ＴｓＯＨ（２．３４５～２．３５５ｐｐｍ）およびＴｓＣｌ（２．４７４～２．４８２ｐｐｍ）のメチルプロトンに帰属された。また、７～９ｐｐｍの領域にはＰｙ、ＴｓＣｌおよびＴｓＯＨの環のプロトンに由来するピークが見られるが、一部でこれらのプロトンのピークは重なっている。　これらのスペクトルより、Ｐｙ、ＴｓＣｌおよびＡｃＯＨの混合により、前節で述べたＴｓＯＨが直ちに生成すると同時に、系内にAc_2Oが生成していることが確認された。　ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４の系では、混合直後にほとんどのＴｓＣｌがＴｓＯＨへ変化しているのに対して、２：１ではＴｓＯＨへの変化はわずかである。　即ち、このＴｓＣｌからＴｓＯＨへの変化の割合は２：４＞２：３＞２：２＞２：１の順になっており、用いたＡｃＯＨが多いほどＴｓＯＨの生成が速く、同時にAc_2Oの生成も速いことがわかった。　したがってＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系ではこのAc_2Oが酢化剤として作用するものと考えられる。　しかし、この時点でのAc_2Oの生成速度は第１章で述べた酢化速度（図１．８）と対応していない。

つぎに、この反応浴組成、特に酢化剤が時間とともにどの様に変化していくかをみるため、各反応浴を室温で１０、３０分、１、４および２０時間放置した後に^{1}ＨＮＭＲを測定（図２．６Ｂ）した。　これらのスペクトルの２～３ｐｐｍ付近

TsCl/AcOH= 2 : 4

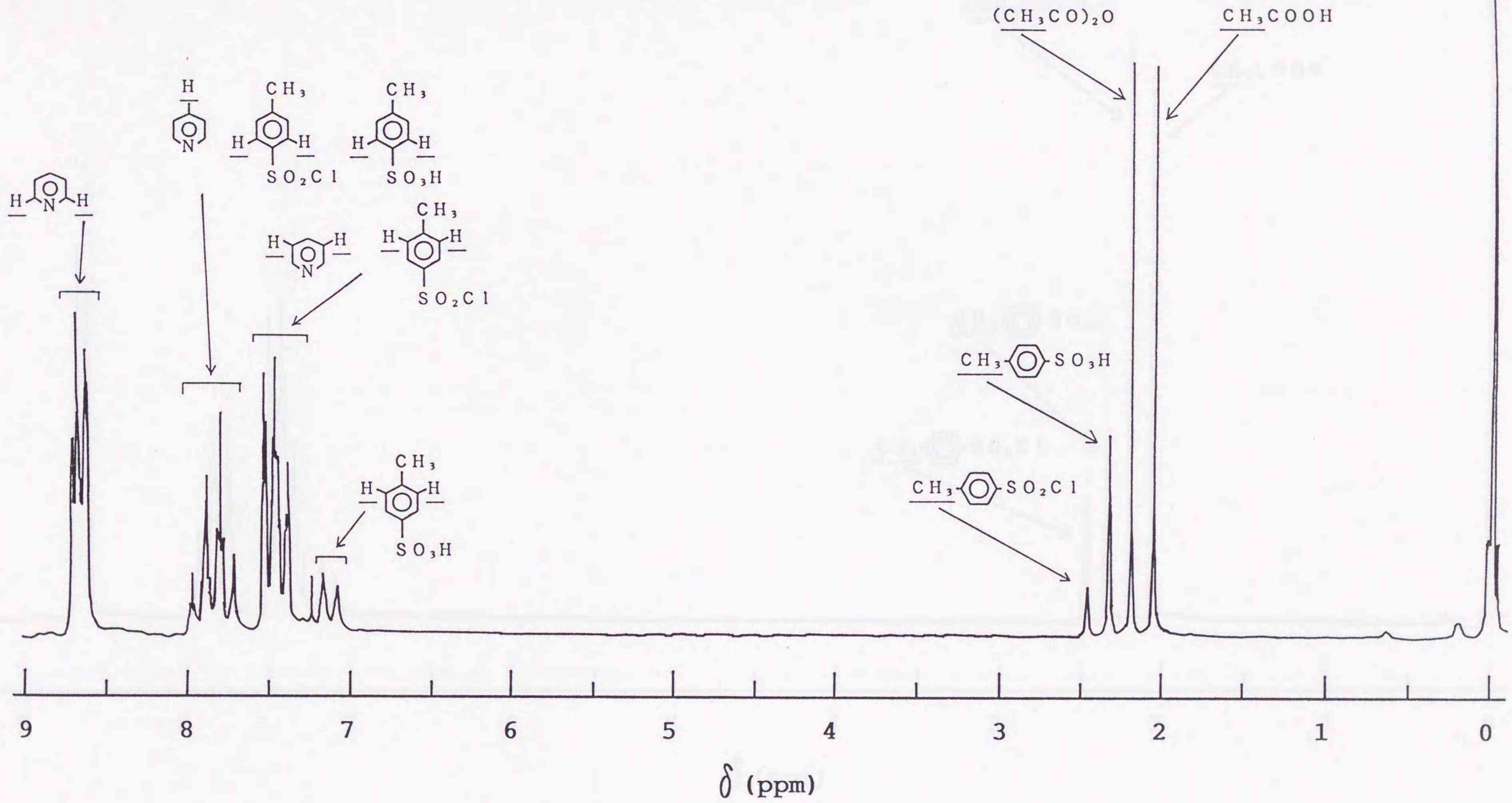


Fig. 2.7.(1) 1H NMR spectrum of Py/TsCl/AcOH system (TsCl/AcOH=2:4) just after the preparation.

TsCl/AcOH= 2 : 3

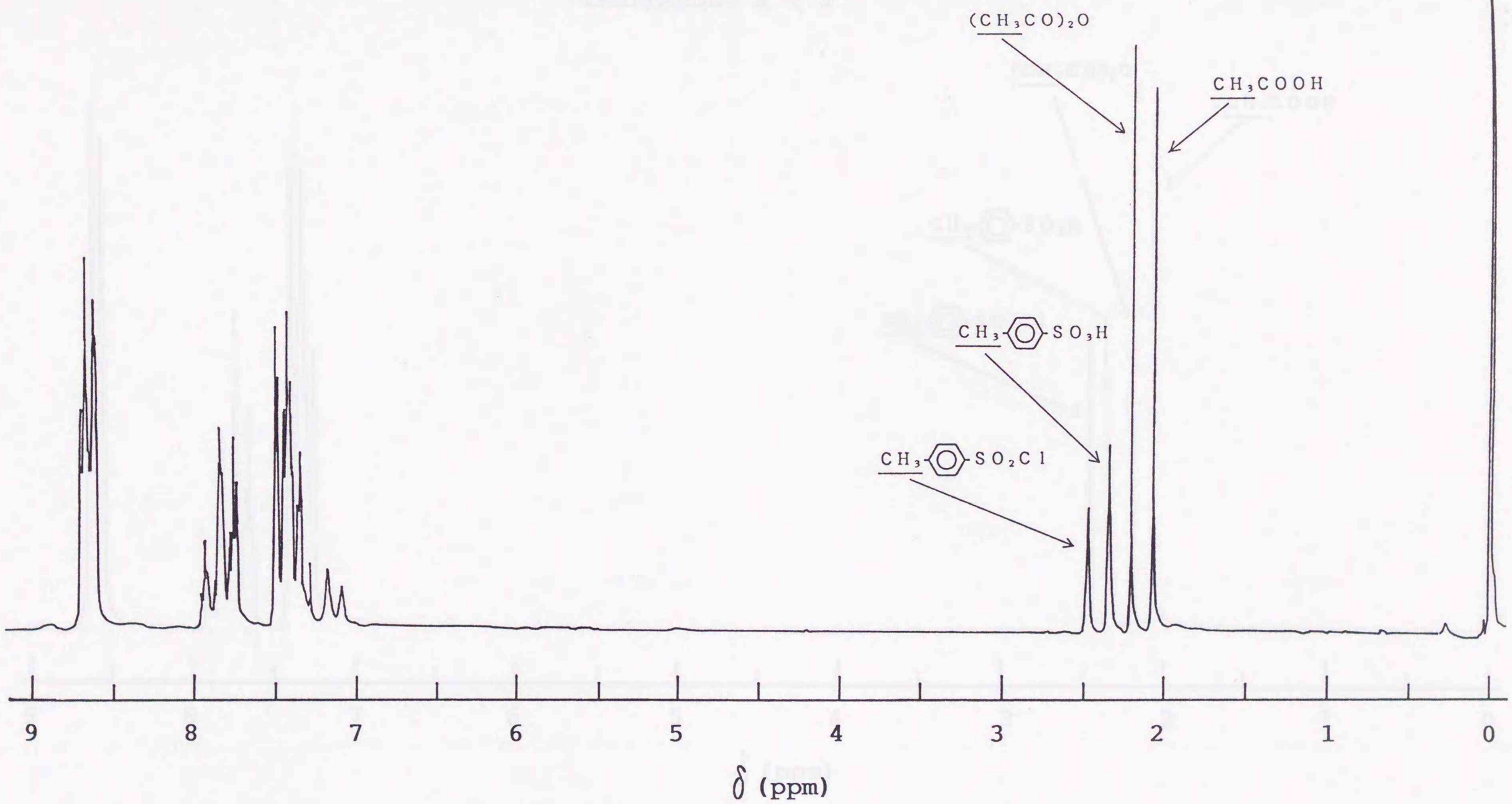


Fig. 2.7.(2) 1H NMR spectrum of Py/TsCl/AcOH system (TsCl/AcOH=2:3) just after the preparation.

TsCl/AcOH= 2 : 2

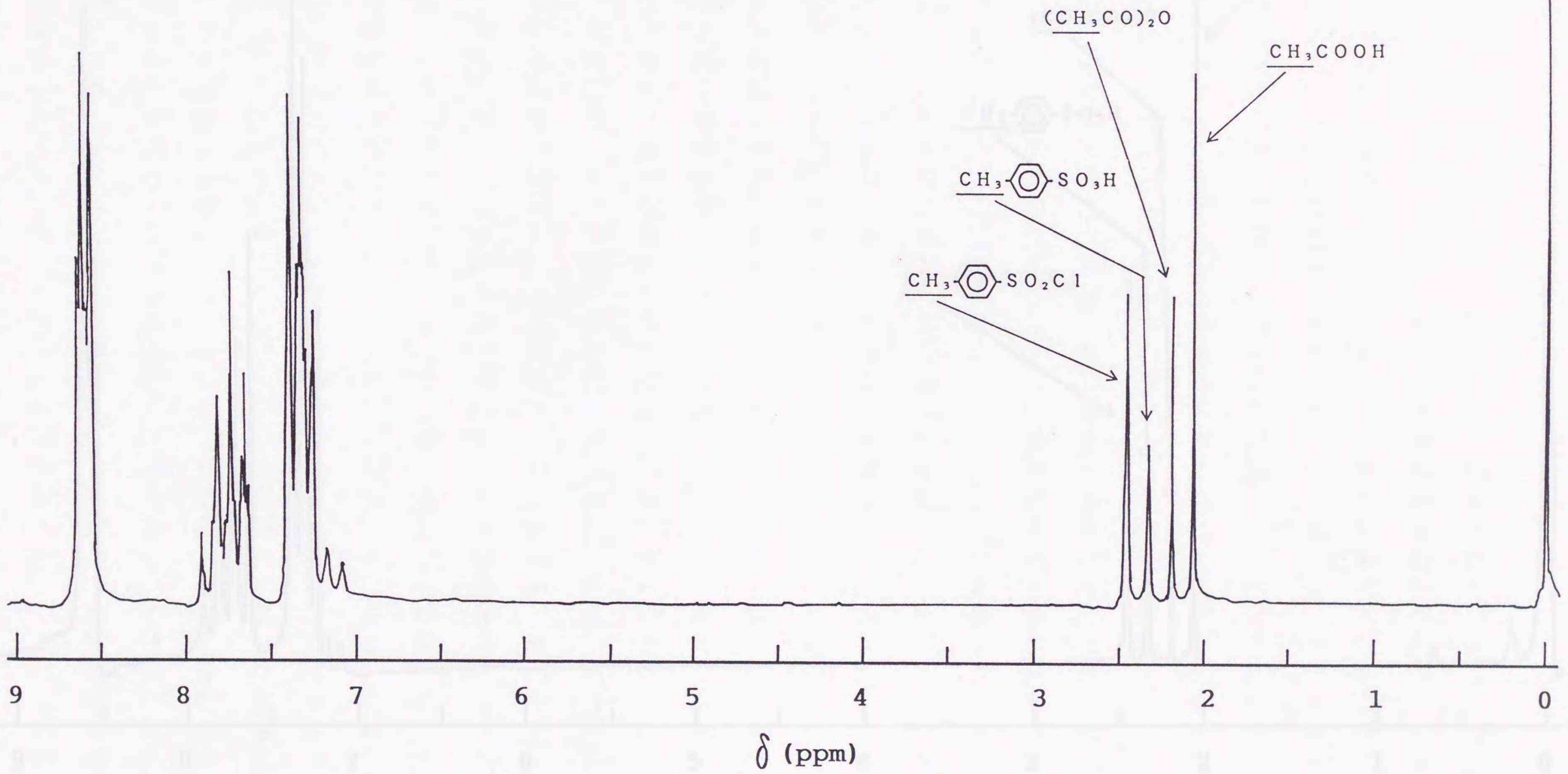


Fig. 2.7.(3) 1H NMR spectrum of Py/TsCl/AcOH system (TsCl/AcOH=2:2) just after the preparation.

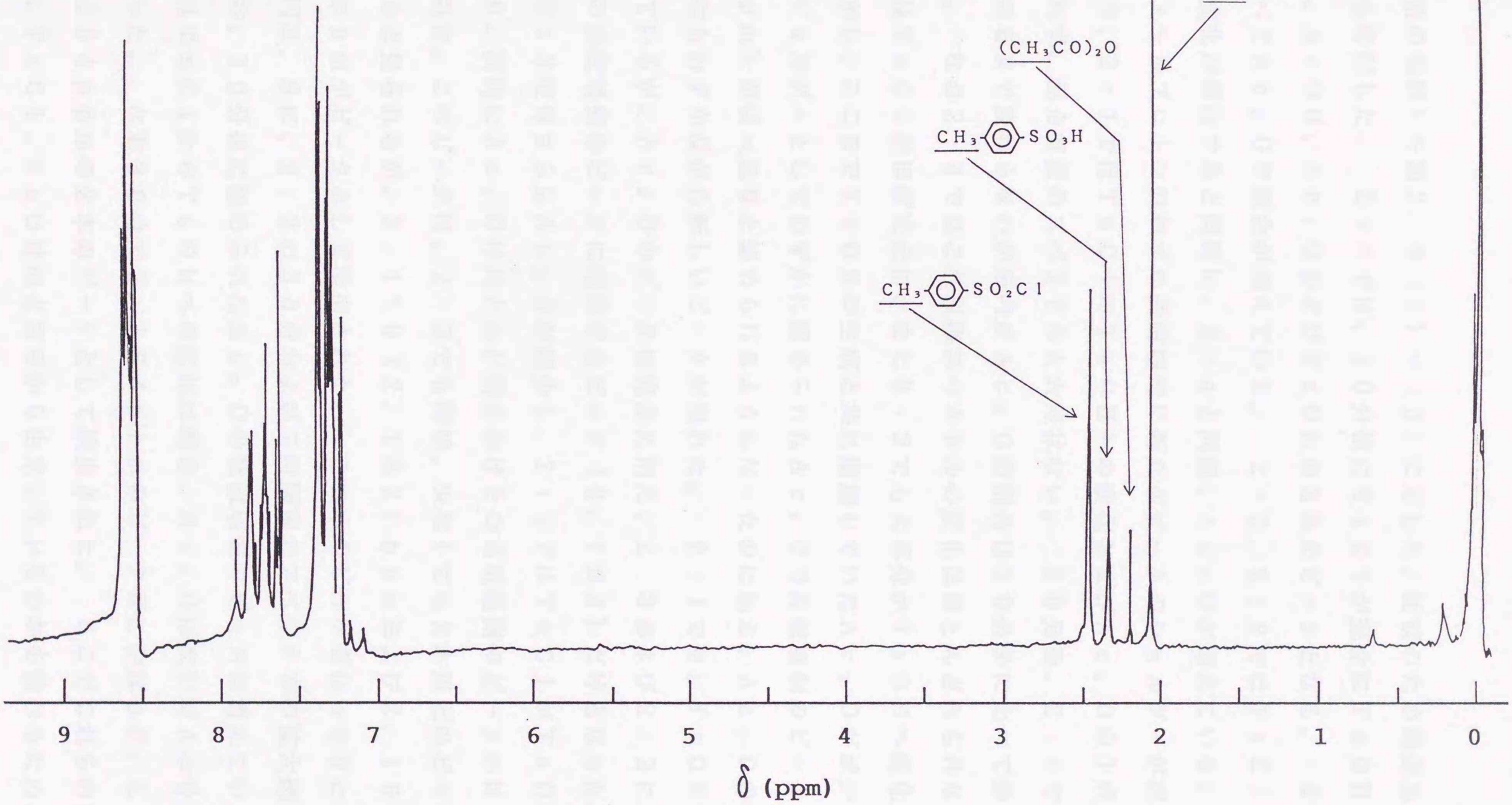


Fig. 2.7.(4) 1H NMR spectrum of Py/TsCl/AcOH system (TsCl/AcOH=2:1) just after the preparation.

（メチル基の領域）を図２．８（１）～（３）に示した。比較のため調製直後のスペクトルも併記した。　２：４では、１０分後にＴｓＣｌが完全にＴｓＯＨへ変わっており、ＡｃＯＨ、Ac_2OおよびＴｓＯＨの３本のピークとなる。　また混合直後に比べてAc_2Oの割合が増えている。　２：３、２：２ではＴｓＣｌのＴｓＯＨへの変化が進行すると同時に、２：４と同様、Ac_2Oが増えている。またAc_2Oのメチルプロトンのわずか高磁場側に新たなピークのショルダーが認められた。　一方、２：１ではＴｓＣｌのＴｓＯＨへの変化およびAc_2Oの生成はほとんど見られず、混合直後のスペクトルと大差はない。　３０分後、２：４ではピークは３本のままで変わらないが系内のAc_2Oの割合は１０分後に比べて多少減少している。　なお２：４ではこれ以降スペクトルの変化はほとんどみられない。
２：３ではＴｓＣｌがほぼ完全に、また２：２でも大部分がＴｓＯＨへ変化している。　しかし、ここまでＴｓＯＨの生成と共に増加していたAc_2Oが減少し、１０分後にショルダーとしてわずかに認められたAc_2Oの高磁場側のピーク（２．１６９ｐｐｍ）がはっきりと認められるようになったのに加え、Ac_2Oのわずか低磁場側にもわずかながら新しいピークが現れた。　２：１では、ＴｓＯＨがさらに増加しているが、Ac_2Oのピークは完全に消え、２：３および２：２におけるAc_2Oの高磁場側のピークに相当するピーク（２．１６４）だけとなった。　１時間後、２：３ではさらにAc_2Oが減少し、２：２ではＴｓＣｌがＴｓＯＨへ変化しており、同時にAc_2Oはほとんど消えかけその高磁場側のピークがはっきりと確認された。このピークは、２：３でも同様、少なくても２本以上のピークが重なっていると見られるが、２．１７９（２．１８２）ｐｐｍおよび２．１６０（２．１６２）ｐｐｍがピークとして検出された。　これらのピークをはっきりと観察するために図２．９に、２：２の３０分および１時間後のスペクトルの拡大図を示した。　なお、３０分後に認められたAc_2Oの低磁場側のピークは消えている。
２：１ではＴｓＣｌからＴｓＯＨへの変化は続き、Ac_2Oに次いでＡｃＯＨもわずかとなった。　なお３０分で２．１６４ｐｐｍのピークは、やはり２．１８２および２．１６４ｐｐｍの２本のピークとして検出された。　ここでこれらの新たなピークが、ＴｓＣｌ、ＡｃＯＨのどちらから由来しているのかを調べるため、Ｔｓ

Ｃｌの代わりに、メチル基を持たないベンゼンスルホニルクロライド（ＢｓＣｌ）を用いて同様のスペクトルを測定した。　もしこれらのピークがＴｓＣｌに由来していると、ＢｓＣｌを用いた場合は現れないと考えられる。　図２．１０はＰｙ／ＢｓＣｌ／ＡｃＯＨ（ＢｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２）系を室温で１０、３０分および1時間放置した後のスペクトルである。　ＴｓＣｌの場合とまったく同様な経時変化を示し、Ac_2Oの高磁場側に新たなピークが認められたことから、これらのピークはＡｃＯＨのメチル基に由来していると考えられる。　４、２０時間後、２：３では１時間以降大きな変化は見られないが、２０時間では先の２．１８２および２．１６２ｐｐｍに検出されたピークのうち高磁場側が減少して２．１７９ｐｐｍだけが検出された。　２：２でも４時間で同様に２．１７９ｐｐｍにピークが検出され、２０時間ではそれがさらに減少した。　２：１では、ＴｓＣｌからＴｓＯＨへの変化がほぼ完結したとともに、Ac_2Oの高磁場側に現れたピークおよびＡｃＯＨのピークが消えているようにみえる。　しかし、図２．１１に示した２０時間後のスペクトルの拡大図ではこれらのピークはわずかながら確認できる。　なお、２：４の場合も１時間後からAc_2Oの高磁場側に新たなピークが認められたが、その後Ac_2Oが減少することはなかった。　スペクトルの７～９ｐｐｍの領域では、それぞれＴｓＣｌからＴｓＯＨの変化にともなって環プロトンが高磁場側へシフトした以外は変化は見られなかった。

以上よりＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系ではＰｙ、ＴｓＣｌおよびＡｃＯＨを混合すると直ちにAc_2Oが生成するが、用いるＴｓＣｌ／ＡｃＯＨの比の違いにより、その組成の経時変化が大きく異なることが明らかとなった。　このAc_2Oが酢化剤としてセルロースへ作用すると考えられるが、ＡｃＯＨがＴｓＣｌの２倍モル以下では時間とともに、生成したAc_2Oの減少があり、特にＴｓＣｌに対して等モル以下のＡｃＯＨを用いた場合はAc_2Oは系内からほぼ完全に消える。　またAc_2Oの減少に伴って、その高磁場側に新たなピークが現れるがこれも時間とともに減少した。　第１章で、ＡｃＯＨの割合が少ない条件ほど反応浴の着色（黒化）が速く、また反応速度が速い（ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：１を除く）ことを述べたが、さらにここでは、この黒化が速い条件ほど放置によって系内に生成したＡ

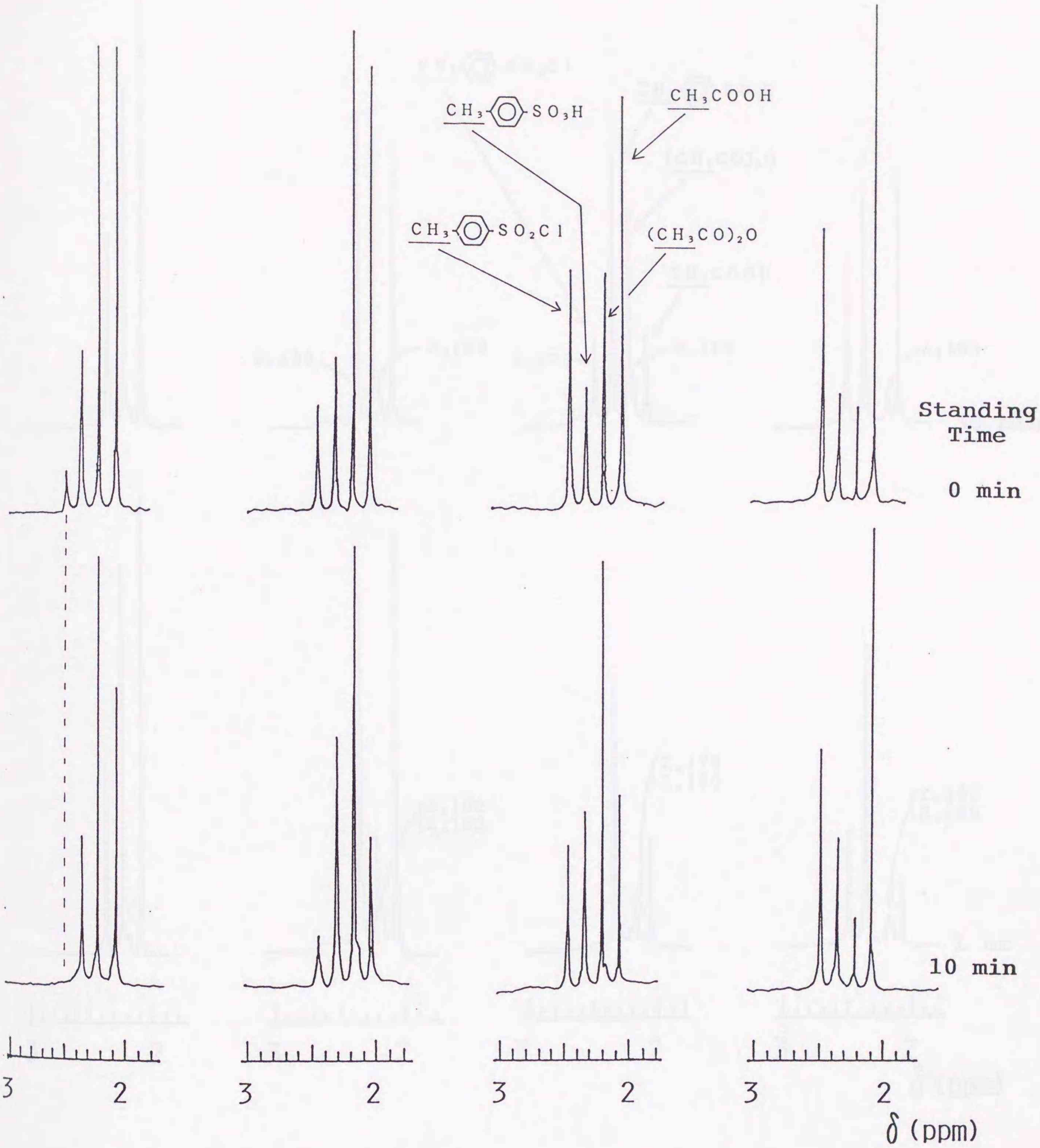


Fig. 2.8.(1) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH systems just and stood for 10 min at room temperature after the preparation.

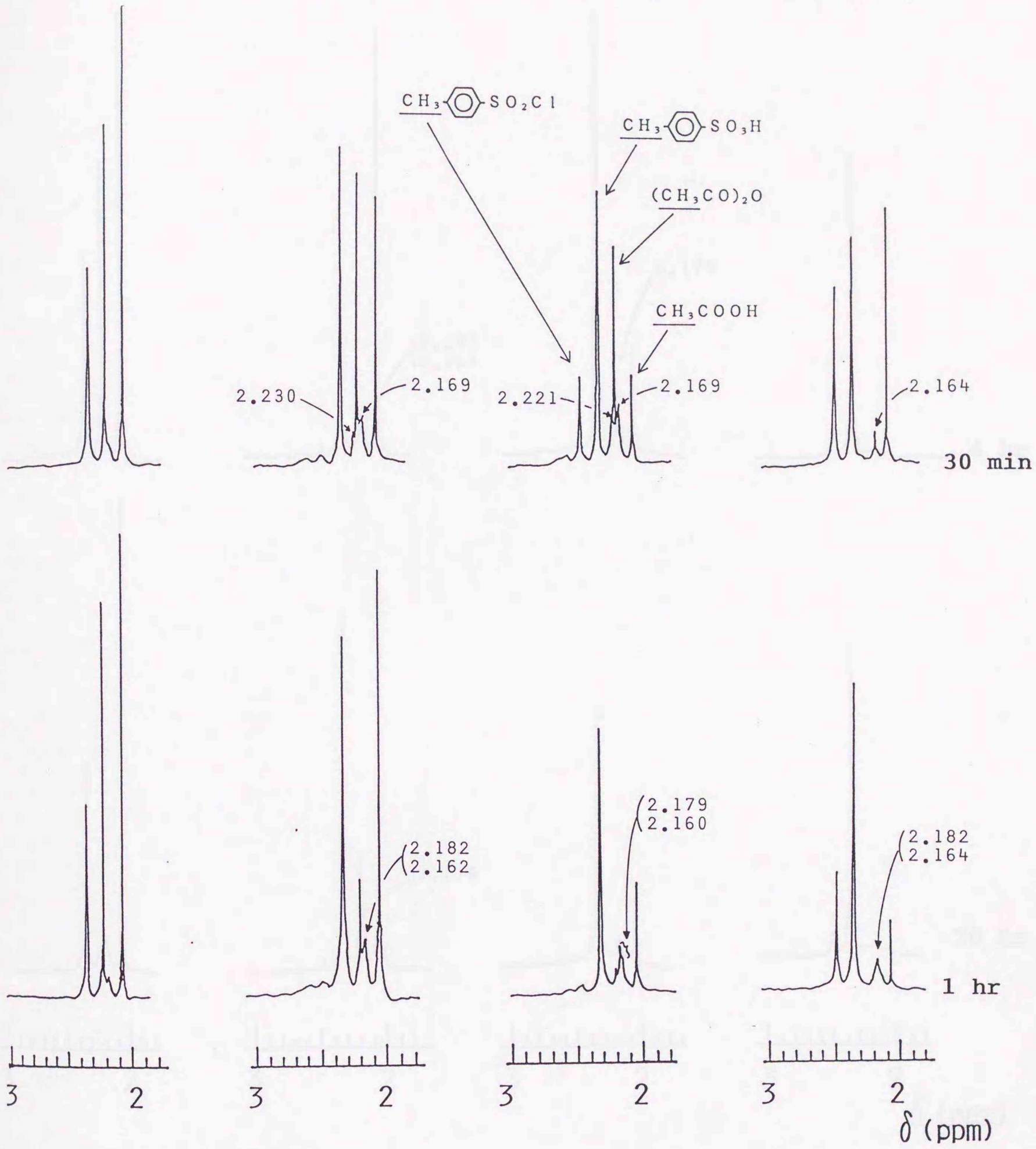


Fig. 2.8.(2) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH systems stood for 30 min and 1 hr at room temperature after the preparation.

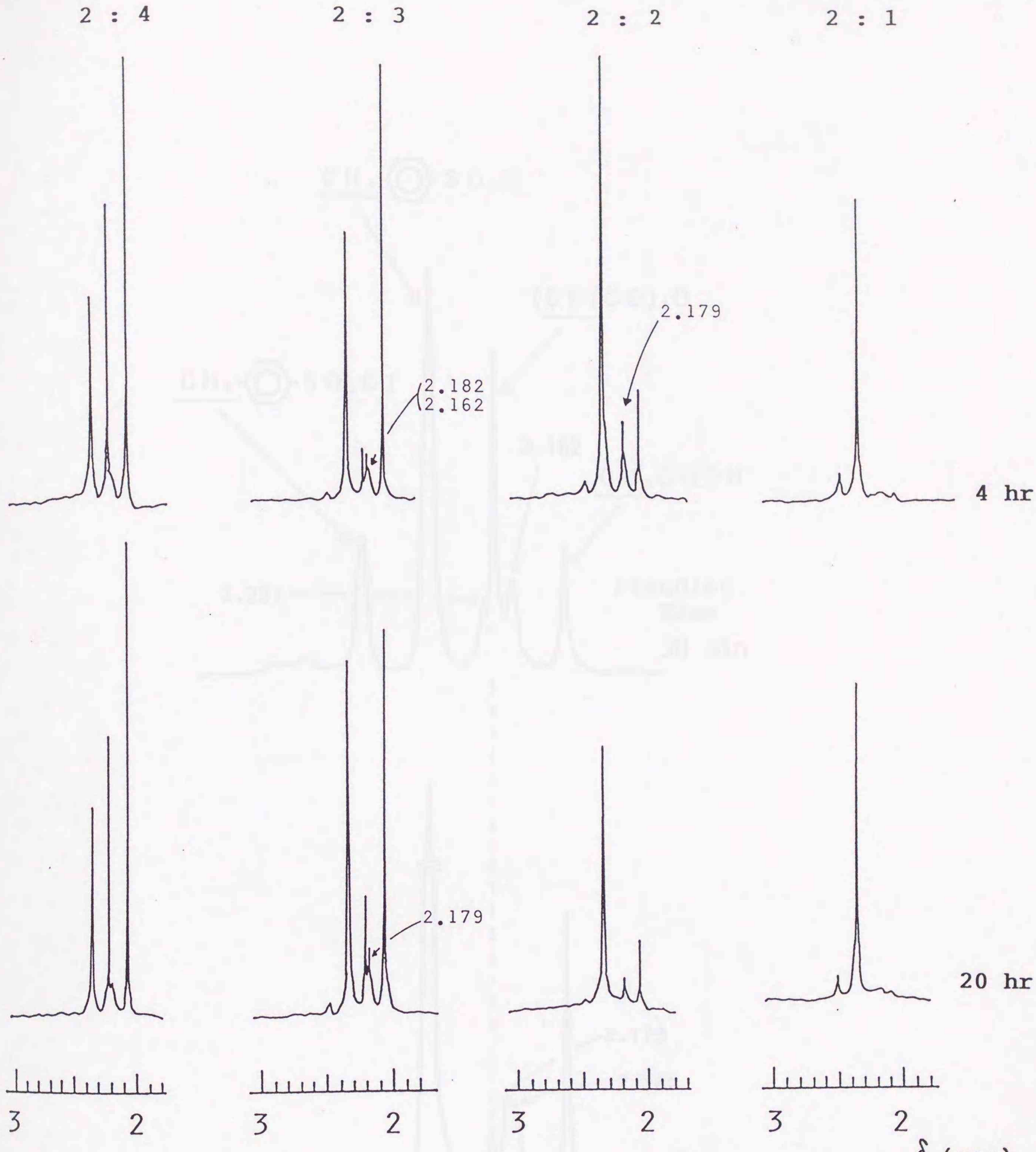


Fig. 2. 8. (3) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH systems stood for4 and 20 hr at room temperature after the preparation.

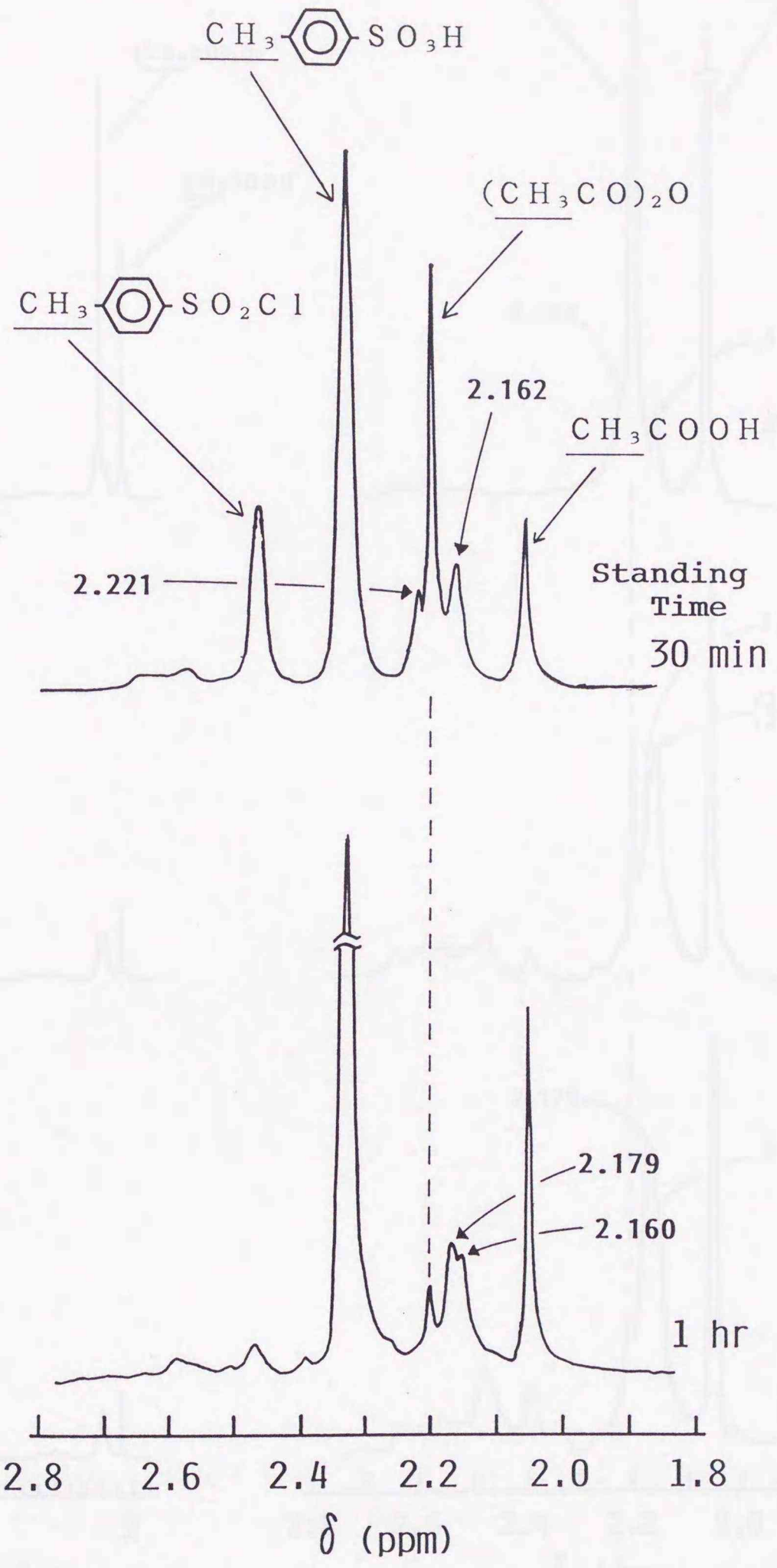


Fig. 2.9. Enlarged 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) system stood for 30 min and 1hr at room temperature after the preparation.

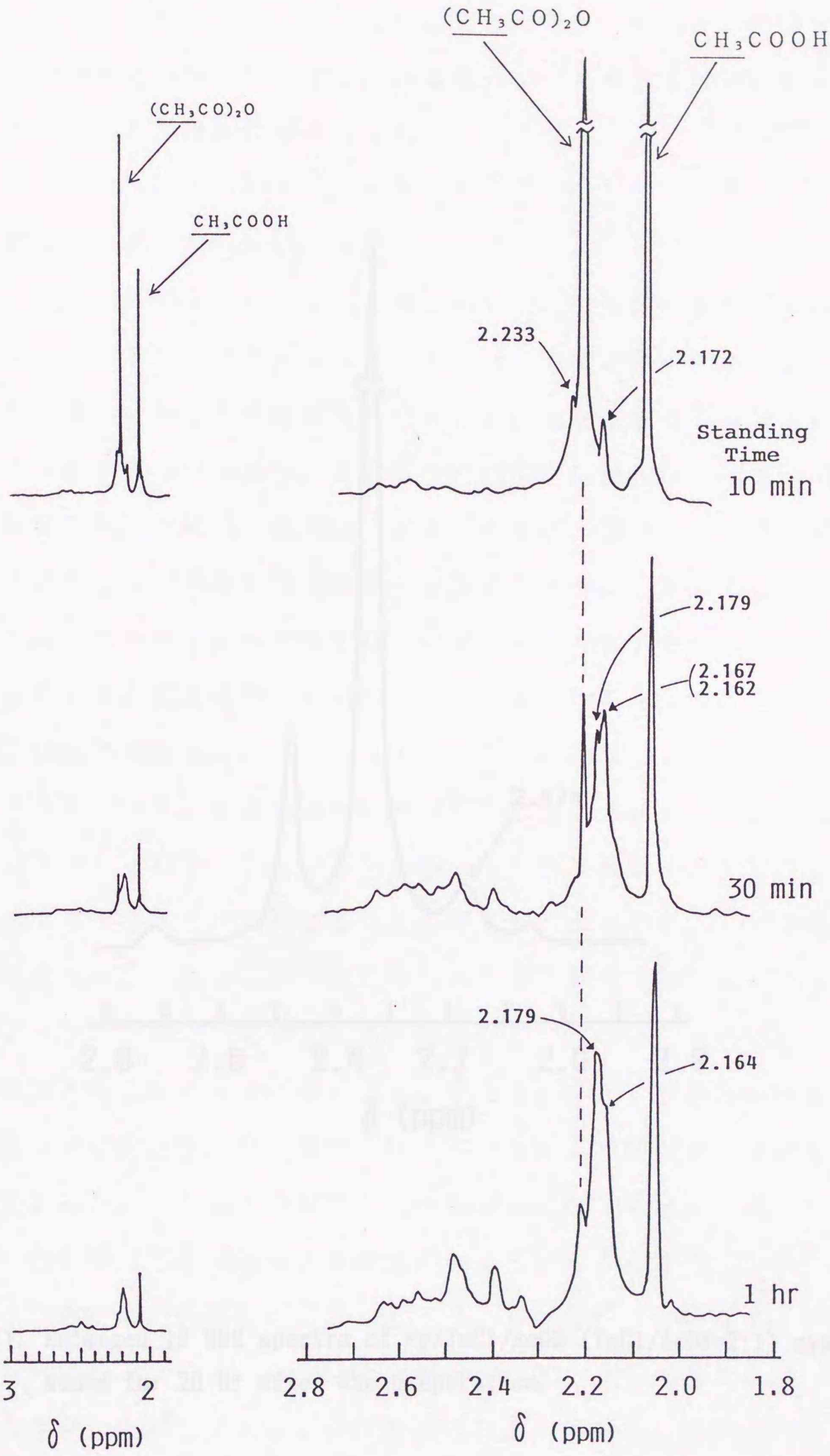


Fig. 2.10. Enlarged 1H NMR spectra of Py/BsCl/AcOH (BsCl/AcOH=2:2) system stood for 10 min, 30 min and 1hr at room temperature after the preparation.

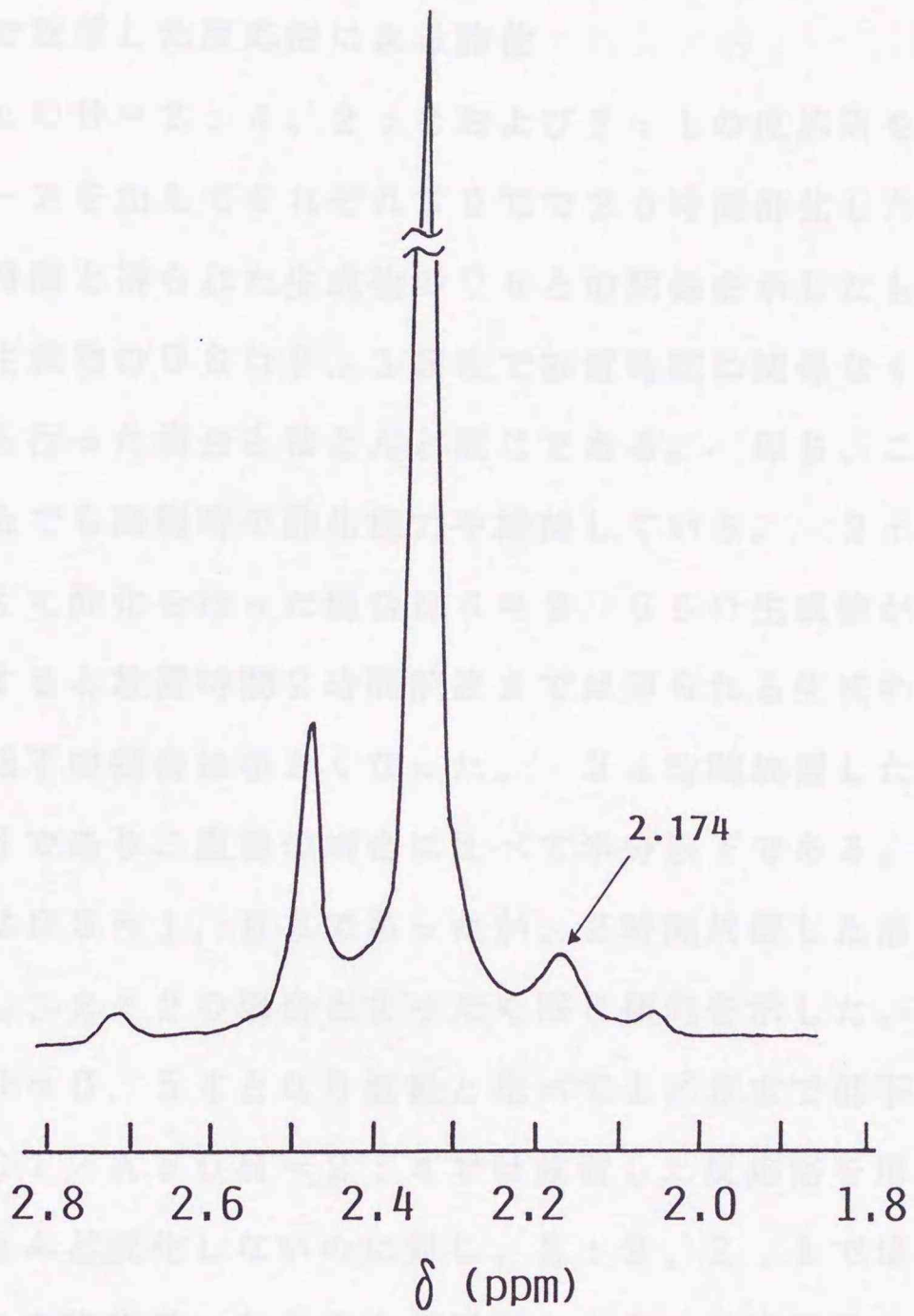


Fig. 2.11. Enlarged 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:1) system stood for 20 hr after the preparation.

c_2ＯおよびＡｃＯＨの減少が激しいことを見出だした。　そこで、このような系でセルロースの酢化がどの様に進行するのかを検討するため、これら所定時間放置した反応浴へセルロースを加え酢化を行った。

３．３．２．室温で放置した反応浴による酢化

ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４、２：２および２：１の反応浴を室温で各時間放置した後、セルロースを加えてそれぞれ５０℃で２０時間酢化した。　図２．１２はこのときの放置時間と得られた生成物のＤＳとの関係を示したものである。２：４で得られた生成物のＤＳは２．１前後で放置時間に関係なくほぼ一定であり、調製後直ちに酢化を行った場合とほとんど同じである。　即ち、この系の反応浴は室温で放置した場合でも調製時の酢化能力を維持している。　２：２では調製直後にセルロースを加えて酢化を行った場合ＤＳ＝２．０６の生成物がえられたのに対して、室温で放置すると放置時間２時間前後までは得られる生成物のＤＳは急激に低下し、その後は低下の割合は小さくなった。　２４時間放置した反応浴での生成物のＤＳは０．８６であり、直後の場合に比べて半分以下である。　２：１でも調製直後の反応浴ではＤＳ＝１．６０であったが、２時間放置した浴ではＤＳ＝０．８５と急激に低下し、２：２の場合とまったく同じ傾向を示した。　２２時間放置した反応浴ではＤＳ＝０．５４となり直後と比べて１／３まで低下した。　これらの結果より、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４では放置した反応浴を用いても得られる酢化物のＤＳはほとんど変化しないのに対し、２：２、２：１では調製直後で最も高いＤＳを示し、その後急激に酢化能力が低下し、２～３時間後からはあまり低下しないことがわかった。　これらの結果は、先の放置した反応浴のＮＭＲスペクトル変化と照らし合わせて考えてみると次の理由によると考えられる。　すなわち２：４では放置した場合でも調製直後に生成したAc_2Oが系内に存在し、その組成に大きな変化がないため、反応浴の酢化能力が維持されているのに対し、２：２、２：１では放置により最初生成したAc_2Oは急激に減少し最終的には系内にほとんど存在しなくなるためである。　特に、２：１でこの傾向が大きいため、２：２に比べて酢化能力の低下が著しい。　この様に、放置した反応浴の酢化能力は、そのＮ

MRスペクトルからの組成と対応している。　しかし、２：２では放置時間１時間以降、また２：１では３０分以降系内にAc_2Oはほとんど存在しないにもかかわらず、小さいながらも酢化能力を有している。　これらの反応浴のＮＭＲスペクトルにおいて、ＡｃＯＨ由来と考えられるのはAc_2Oの高磁場側の新たなピークだけであることから考えてこのピークの成分が第２の酢化剤として作用している可能性が高い。　これについては後で触れる。

以上は各時間放置した反応浴を用いて２０時間酢化した結果だけであったが、次にこれら放置した反応浴を用いて酢化速度を検討した。　図２．１３にＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４および２：２の反応浴を室温で３０分、１および５時間放置した後、セルロースを加えて５０℃で酢化したときの反応時間と得られた生成物のＤＳとの関係を示したものである。　２：４では、放置時間に関係なく同様な速度で反応が進行して、２時間でＤＳ＝１に達し、その後もゆっくりではあるが反応が進み２４時間でＤＳ＝２の生成物が得られた。　調製直後の反応浴を用いた結果（図１．８）と比べて全体的に多少遅いが、まったく同様な傾向で酢化が進行している。

２：２では放置時間による反応速度の違いが認められた。　すなわち放置時間が長い反応浴を用いるほど反応は遅く、特に系内にAc_2Oがほとんど存在しない放置時間１ないし５時間の場合、２時間以降反応は非常に遅い。　また調製直後の反応浴による酢化（図１．８）に比べて、特に反応初期に置ける速度の大幅な低下が認められた。

次に、調製直後の反応浴にセルロースを加えて５０℃で酢化を行った場合について、その反応浴の組成変化を^{1}ＨＮＭＲにより追跡した。

３．３．３．酢化反応による反応浴の組成変化

図２．１４にＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４の結果を、図２．１５に２：２の結果を示した。それぞれ図中（Ａ）がセルロースを加えて酢化を行っている反応浴であり、（Ｂ）は対照としてセルロースを加えずに５０℃で放置した反応浴のスペクトルである。　２：４、１０分後のスペクトル（Ｂ）より室温で放置した場合と同様、系内のＴｓＣｌは完全にＴｓＯＨへ変化しておりAc_2Oが生成しているのが

わかるが、Ac_2Oの生成割合は室温の場合より大きい。　１０分間反応させた場合も（Ｂ）と大きな差は無いが、Ac_2Oが相対的に少ない。　これは生成したAc_2Oがセルロースの酢化に使われたためAc_2Oが減少し、逆にＡｃＯＨが増えたものと思われる。　１時間後は（Ａ）（Ｂ）とも同様なスペクトルを示したが、4時間後、放置浴に比べ酢化浴のAc_2OおよびＡｃＯＨはかなり少ない状態となり、２０時間後では酢化浴中に残存するAc_2Oの量は僅かになる。　この結果から２：４では、調製直後に系内に生成したAc_2Oによりセルロースの酢化が進行することが確認された。　一方２：２、１０分後の酢化浴中のAc_2Oの量は２：４の場合と同様放置浴に比べて相対的に少なく、酢化に消費されていることがうかがえる。　３０分後の放置浴のスペクトルから系内のAc_2Oが急激に減少しており、酢化浴ではさらに酢化に消費されたためもはやAc_2Oはほとんど確認できず、その高磁場側の新たなピークだけとなる。　この時点で調製直後に生成したAc_2Oが完全に消費されたことになる。　その後は酢化の進行にしたがって、この新たなピークが減少していくことから、前述したようにこのピークの成分が第２の酢化剤ということができる。　以上より２：２では酢化初期では生成したAc_2Oが酢化剤として作用するものの、時間と共にその減少は激しく、Ac_2Oが系内に無くなってからは第２の酢化剤により反応が継続されることが確認された。　したがってＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化では用いるＴｓＣｌ／ＡｃＯＨの比によって反応機構が異なることが示唆される。

３．４．反応浴および生成物の着色について

第１章で述べたように、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化ではＴｓＣｌ／ＡｃＯＨのＡｃＯＨの割合が小さくなるほど、反応は速く進行するが、反応浴および生成物の着色（黒化）も大きい。　斎藤ら〔１３〕は無水酢酸－酢酸－酢酸カリの混合液によるセルロースの酢化反応において、時間と共に酢化液および酢化繊維が黒化することを報告している。　そしてその黒化速度を詳細に検討し、用いる酢酸カリ／酢酸の比が黒化速度に大きく影響し、酢酸がある量以下になると急激に速度が大きくなることを見出だした。　さらに酢酸が酢化反応を抑制するため〔１

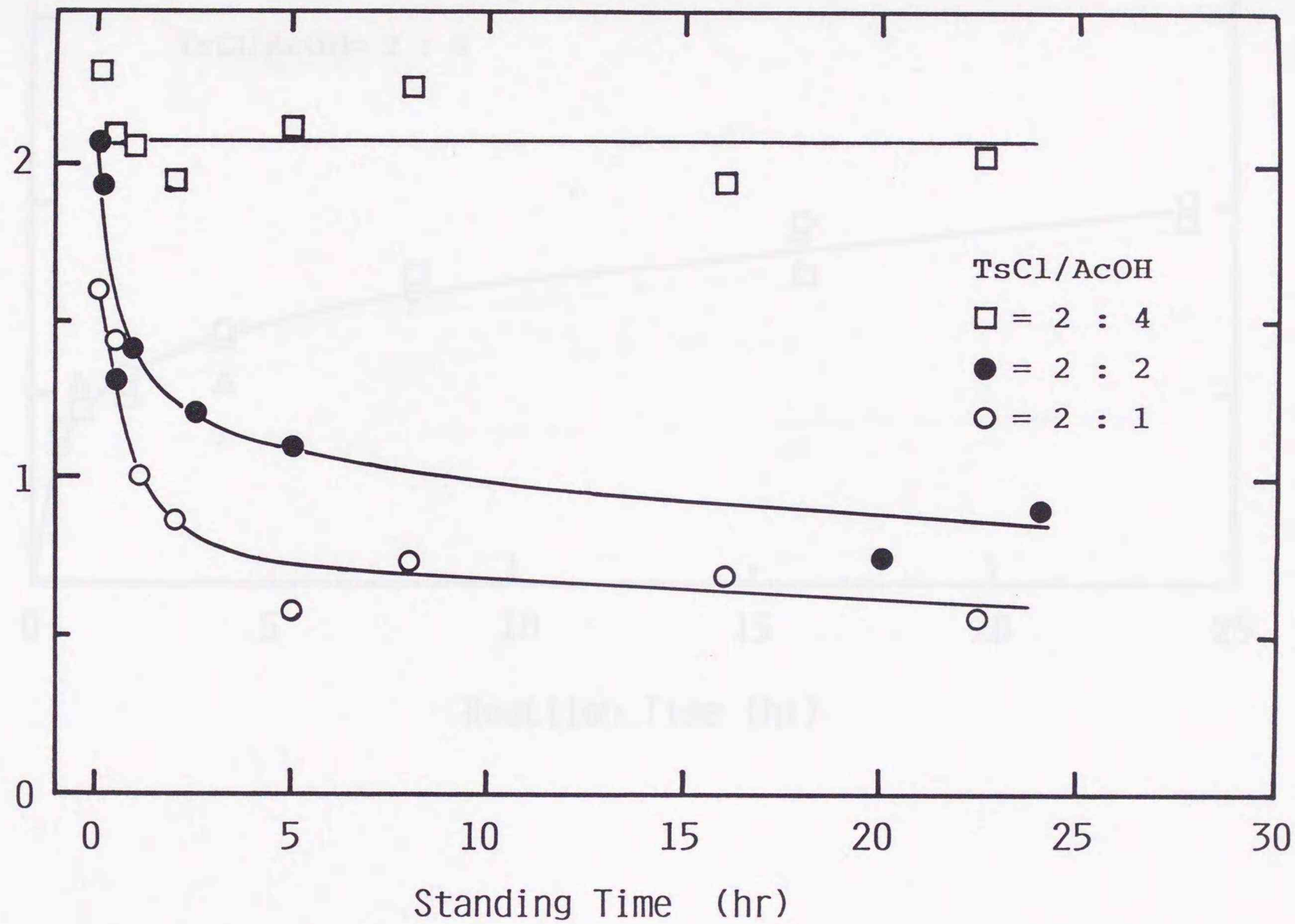


Fig. 2.12. Relationship between standing times of Py/TsCl/AcOH systems and DS of the products obtained by the stood systems fo 20 hr at 50 °C.

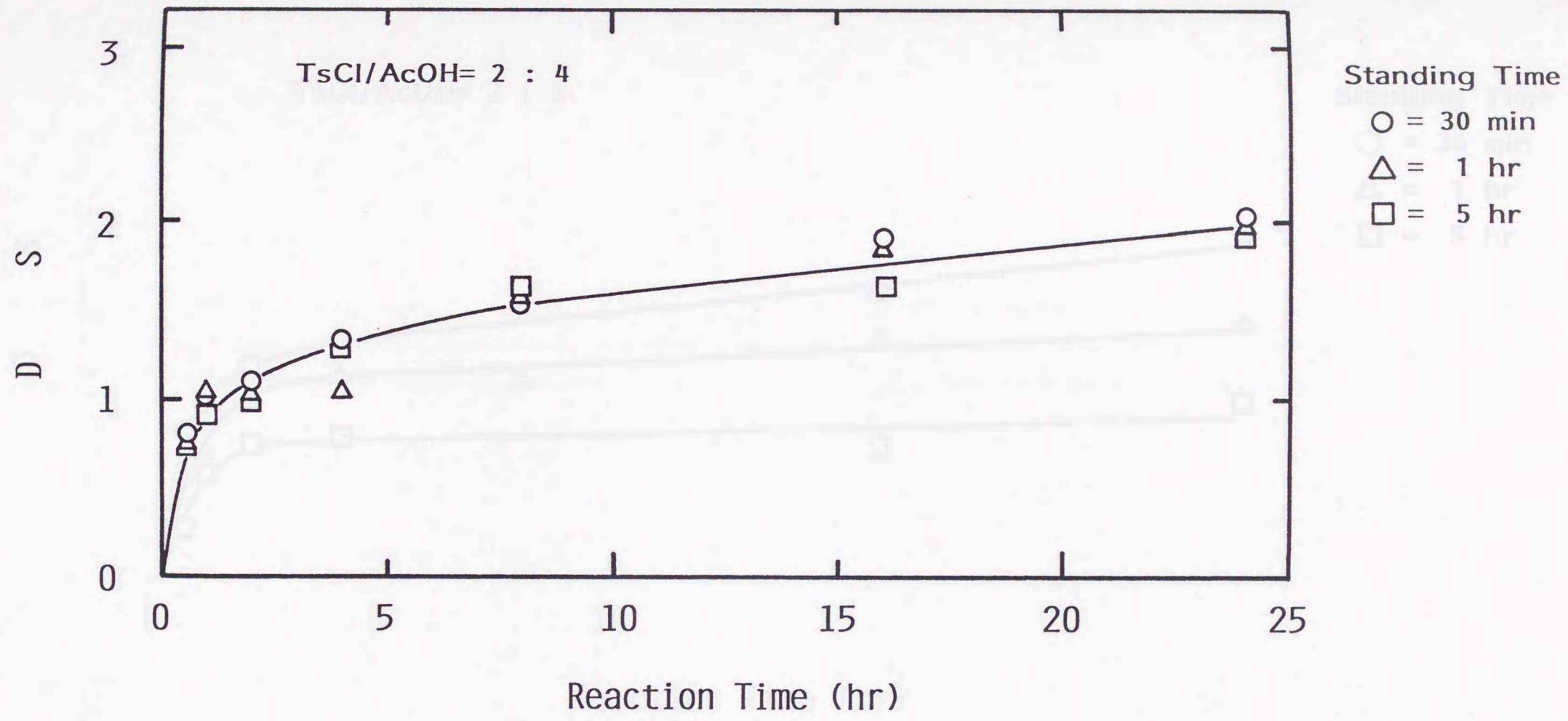


Fig. 2.13.(1) The rate of acetylation with Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:4) systems stood for 30 min, 1 and 5 hr at room temperature after the preparation.

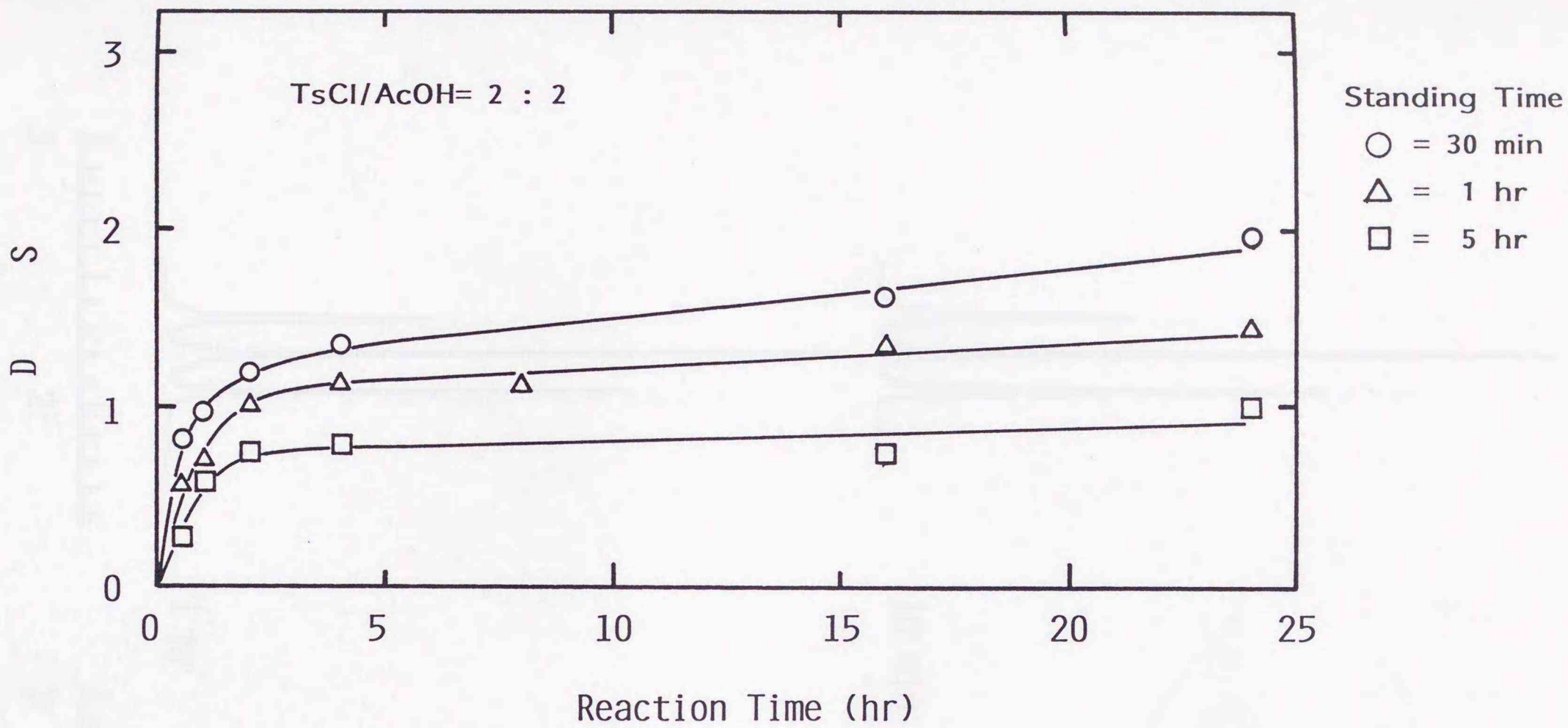


Fig. 2.13.(2) The rate of acetylation with Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems stood for 30 min, 1 and 5 hr at room temperature after the preparation.

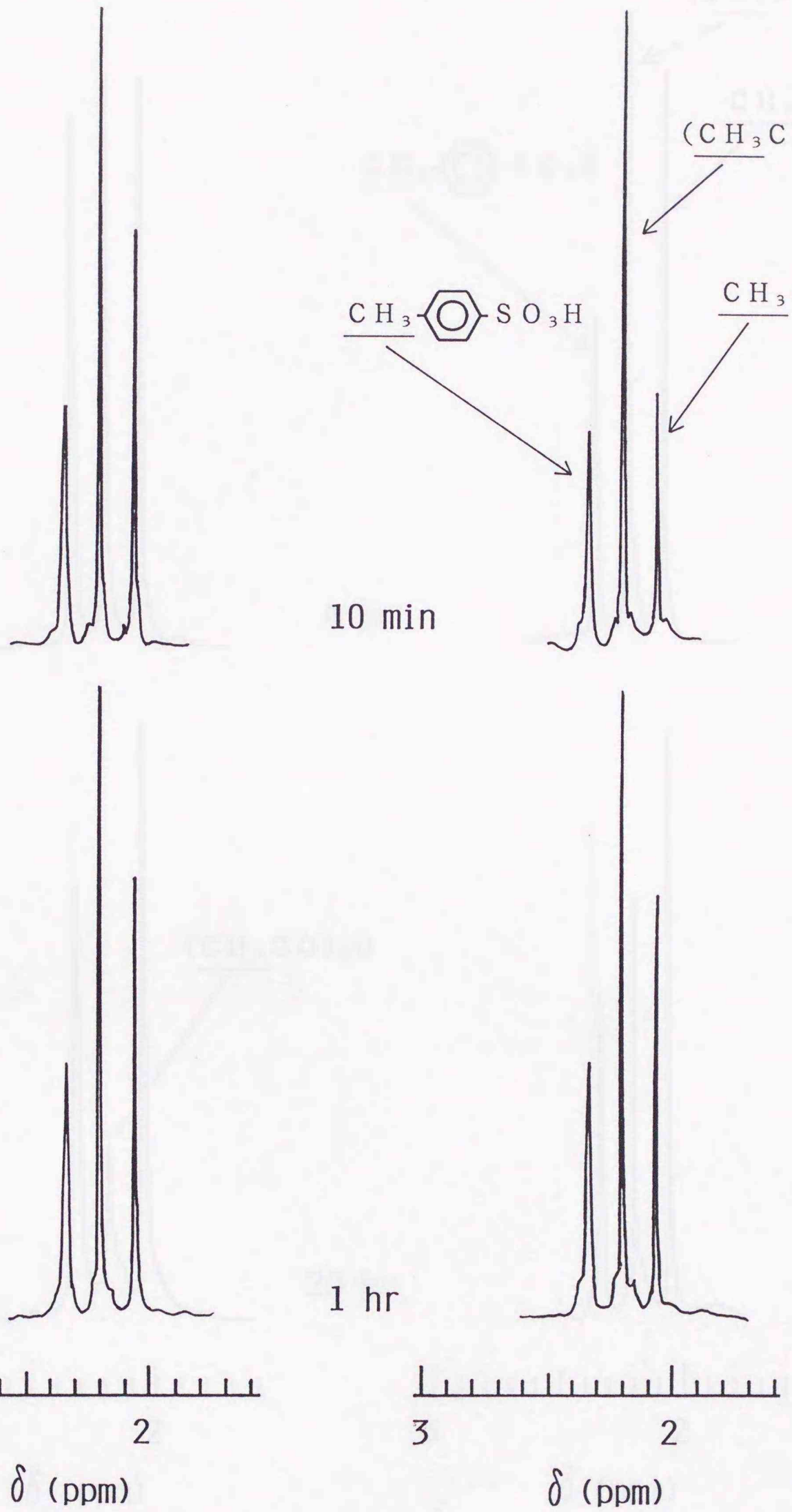


Fig. 2.14. (1) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:4) systems after (A) reaction and (B) standing for 10 min and 1 hr at 50 ℃.

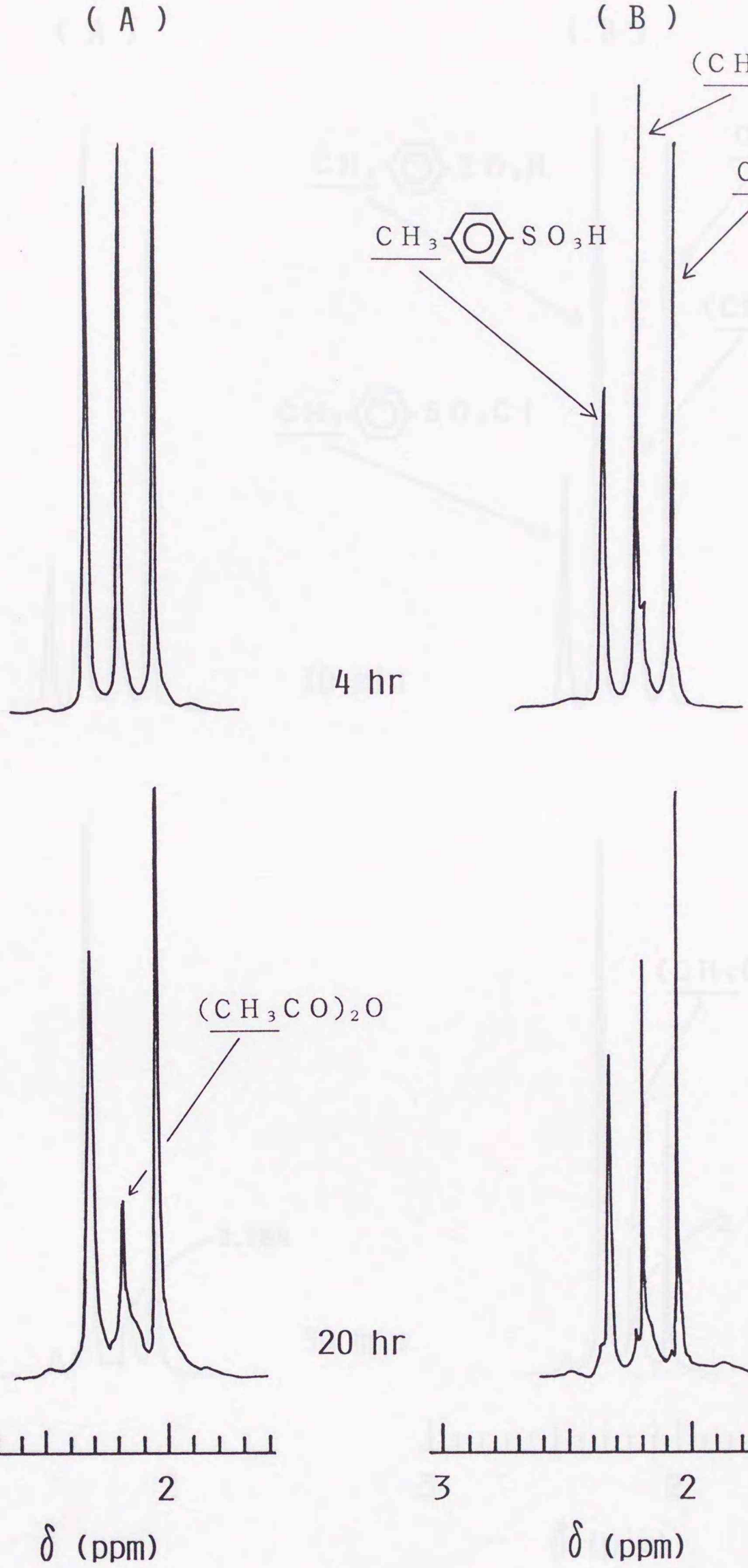


Fig. 2.14.(2) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:4) systems after (A) reaction and (B) standing for 4 and 20 hr at 50°C.

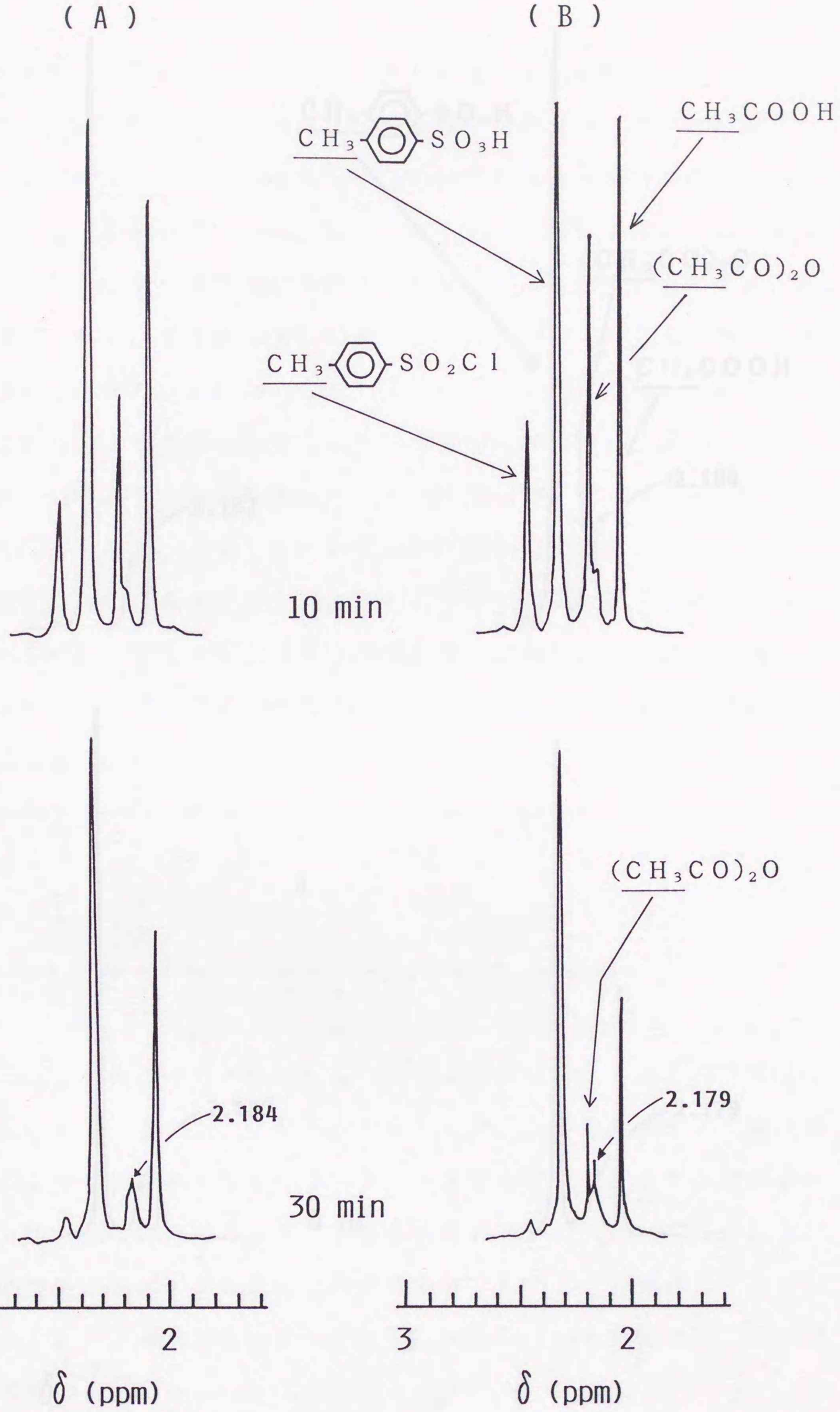


Fig. 2.15. (1) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems after (A) reaction and (B) standing for 10 and 30 min at 50°C.

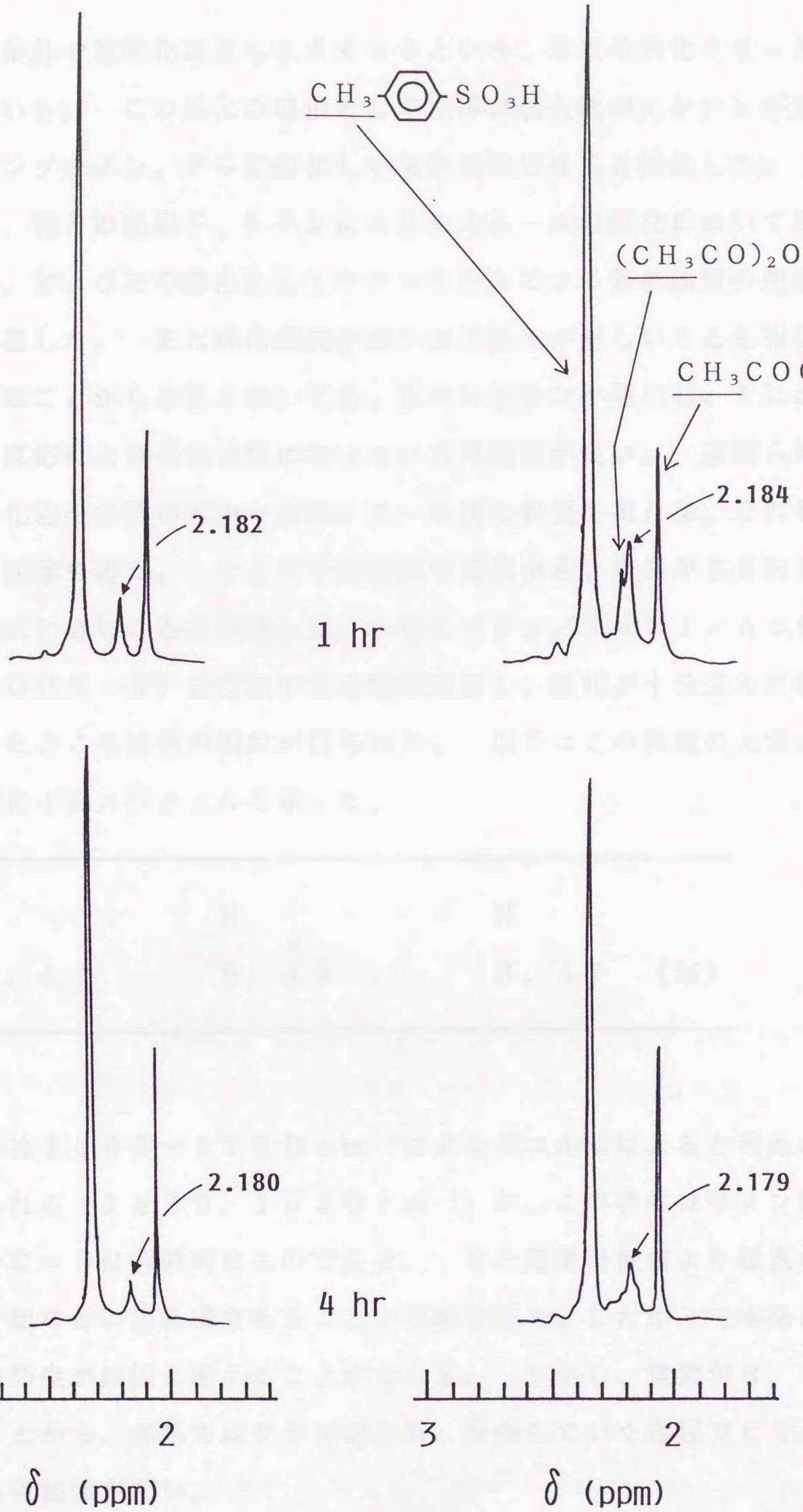


Fig. 2.15. (2) 1H NMR spectra of Py/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems after (A) reaction and (B) standing for 1 and 4 hr at 50°C.

4〕、黒化が遅い条件では酢化速度も小さくなるという、本系の酢化とまったく同じ現象を報告している。　この黒化の理由として彼等は混合液中にケテンが発生し、それが縮合してベンゾキノン、さらに変化して黒色物質になると結論した。　また岩倉ら〔１５〕は、種々の触媒下、ケテンによるセルロースの酢化において同様な黒化が起こること、およびその理由としてケテンの重合による着色物質の生成を考えていることを報告した。　また酢化速度が速いほど黒化が激しいことも報告している。　このようなことから本系においても、系内にケテンが発生し、それが分解、重合などの複雑な反応により黒色物質になっている可能性が高い。　斎藤らは［13］は黒化した酢化浴を多量の水中へ入れ、タール状の物質を得た後、それを水中で煮沸して黒色の固体を得た。　そしてその元素分析値から、炭素が６８％と多くベンゾキノンの組成に近いことを確認した。　そこでＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ（ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ２：２）を室温で２４時間放置し、黒化が十分進んだ後に、同様な操作を試みたところ黒色の固体が得られた。　以下にこの物質の元素分析値および図２．１６にＩＲスペクトルを示した。

C	H	N	
６６．４７	５．４９	８．４７	（％）

ＩＲスペクトルには１６００～１７００ｃｍ$^{-1}$にカルボニル基によると考えられる大きな吸収が見られる（１６７０，１６３０ｃｍ$^{-1}$）が、この吸収はキノン類（特にパラキノン）のＣ＝Ｏに特徴的なものである。　また元素分析値より炭素が多いことからもキノン類などの縮合環であることが示唆される。したがって本系における着色もケテンの発生が原因と考えることができる。　しかし、窒素が８．４７％も含まれていることから、本系ではケテンが分解、重合していく過程でピリジン環を取り込んでいる可能性が高い。

生成物の着色は、この着色物質が、酢化中に繊維内に侵入し、分散染料的に吸着されているものと考えられるが、これを確かめるために生成物の置換度と収率の

関係を調べた。　また元素分析をおこなった。

図２．１７にＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４～２：１で酢化したときの生成物のＤＳと収量の関係を示した。　図中の直線は理論値の関係を示す。　この図から明らかなように、着色がわずかな２：４の酢化では生成物の収量はほぼＤＳから求めた理論値であるのに対し、生成物が着色している２：３～２：１ではＤＳから計算される以上の収量があり、このずれは着色が多いほど大きい。　表２．４は３．３．３の室温で各時間放置した反応浴で２０時間酢化して得られた生成物の元素分析値である。　比較のためＤＳから計算される炭素（％）を併記した。　この表からも、生成物の着色が多いほど炭素の割合が計算値より大きく、しかも窒素を含んでいるのに対し、着色がわずかな２：４では炭素（％）が計算値に近い値をしめしている（計算値より値が小さいのは生成物中の水分の影響とかんがえられる）のが認められた。　さらに第１章３．６で、着色生成物のＩＲスペクトルにはアセテートに基づく吸収の他１６７０ｃｍ$^{-1}$に不明のピークが観察された。　これは黒色物質のＩＲスペクトルに見られたものと一致している。　以上のことより、生成物の着色は、黒色物質が繊維内部に含まれているためであることが確認できた。

３．５．反応機構

以上、ＮＭＲスペクトルの結果や黒色物質の結果を基にＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によるセルロースの酢化機構について考察した。　Ｐｙ中での芳香族スルホニルクロライド（$ArSO_2Cl$）はアルドキシムや１級アミドのニトリルへの脱水〔１６，１７〕、

$$C=N-OH \quad あるいは \quad -CONH_2 \longrightarrow -C\equiv N$$

１．４－，１．５－ジオールのテトラヒドロフラン、テトラヒドロピランへの環化〔１８〕などの脱水剤として知られているが、この時はまずＯ－Ｓ結合が形成され、その後$ArSO_3^-$として脱離することが知られている。　したがって本系においていずれのＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ比でも、先ずＴｓＣｌからＴｓＯＨへの変化にとも

なってＡｃ$_2$Ｏの生成が確認されることから、

$$AcOH + TsCl \xrightarrow{Py} Ac-OTs + HCl \cdot Py$$

$$Ac-OTs + AcOH \longrightarrow Ac_2O + TsOH$$

により混合酸無水物を経由して直ちにＡｃ$_2$Ｏが生成していると考えられる。　調製直後のスペクトルでさえ混合酸無水物のピークが認められないことからもこの反応は非常に速いと思われる。　本系においてセルロースのトシル化が起こらないのは、このようにＴｓＣｌの－ＣＯＯＨへの反応性がセルロースの－ＯＨへのそれに比べて十分高いためであろう。　ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４以上にＡｃＯＨが多量に存在する場合は、ＴｓＣｌは短時間ですべてＴｓＯＨへ変化しており、生成したＡｃ$_2$Ｏは系内に安定に存在している。　酢化反応によりこのＡｃ$_2$Ｏが減少していくことから、このＡｃ$_2$Ｏがセルロースの酢化剤であることがわかった。
２：４以下でＡｃＯＨの割合が小さくなるほど、調製直後に生成したＡｃ$_2$Ｏが時間と共に減少し、その高磁場側に新たなピークが現れた。　このピークはＡｃＯＨのメチル基に由来で、しかも酢化能力があることが確認できたので、これは次式により生成したＮ－アセチルピリジニウム塩（Ａｃ・Ｐｙ$^+$）であると考えられる。
即ち、系内にＴｓＣｌが存在している間は

$$Ac_2O + TsCl \xrightarrow{Py} (Ac \cdot Py^+)Cl^- + Ac-OTs$$

$$Ac-OTs \xrightarrow{Py} (Ac \cdot Py^+)TsO^-$$

系内にＴｓＣｌがなくなった場合は

$$Ac_2O + TsOH \longrightarrow Ac-OTs + AcOH$$

によって生成すると考えられる。　この（Ａｃ・Ｐｙ$^{+}$）は強力な酢化剤であり、これが第２の酢化剤としてセルロースに作用する。　しかしこれも時間と共に減少することおよびケテンが生成していることから、この（Ａｃ・Ｐｙ$^{+}$）のアセチル基のプロトンが引き抜かれてケテンが生成すると考えられる。　別にＰｙとＡｃＣｌとから調製した（Ａｃ・Ｐｙ$^{+}$）Ｃｌ$^{-}$を用いた酢化においても同様な着色が見られた。　この様にＴｓＣｌが存在しない系でもケテンが生じることから、アセチル基のプロトンのひきぬきはＰｙによって引き起こされるものと推定される。

$$Ac \cdot Py^{+} \xrightarrow{Py} CH_2=C=O + Py \cdot H^{+} + Py$$

ＡｃＯＨが多量に存在する反応浴では

$$Ac_2O \rightleftharpoons Ac^{+} + AcO^{-} \rightleftharpoons CH_2=C=O + AcOH$$

によるケテンの生成は起こりにくいと考えられるし、例えケテンが生成した場合でもＡｃＯＨが十分存在すれば直ちに（Ａｃ$^{+}$＋ＡｃＯ$^{-}$）あるいはＡｃ$_2$Ｏに戻るため黒化は起こらない。　この様な考えに基づき、本系による反応機構として図２．１８に示したものを提出した。

第１章３．５で述べたようにＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２、２：３が２：４より酢化速度が、特に反応初期において速いのは、第２の酢化剤としてのアセチルピリジニウム塩の酢化能力がＡｃ$_2$Ｏより大きいためと考えられるが、２：１ではその絶対量が少ないことおよび消滅が速いため酢化速度は低下し、２時間以降は反応が進行しなかったと推定される。　２：４以上ではＡｃ$_2$Ｏが酢化剤として作用するが、本系による酢化は、Ｐｙ中、同量のＡｃ$_2$Ｏだけを用いた酢化に比べて速いことがわかった。したがって、本系では生成するＴｓＯ$^{-}$が触媒的作用をしている可能性が考えられる。

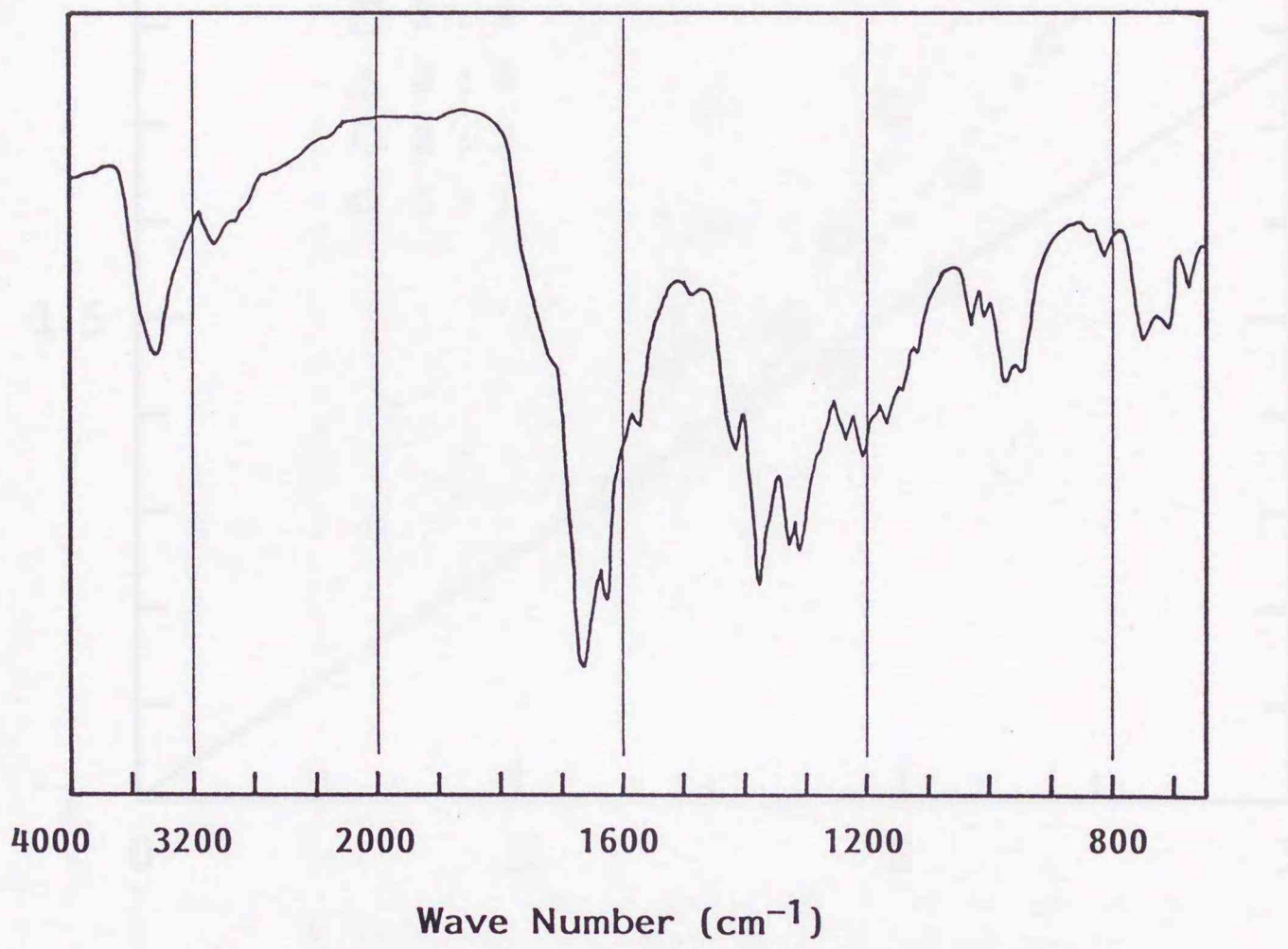


Fig. 2.16. IR spectrum of the black substance obtained from Py/TsCl/AcOH system stood for 24 hr at room temperature.

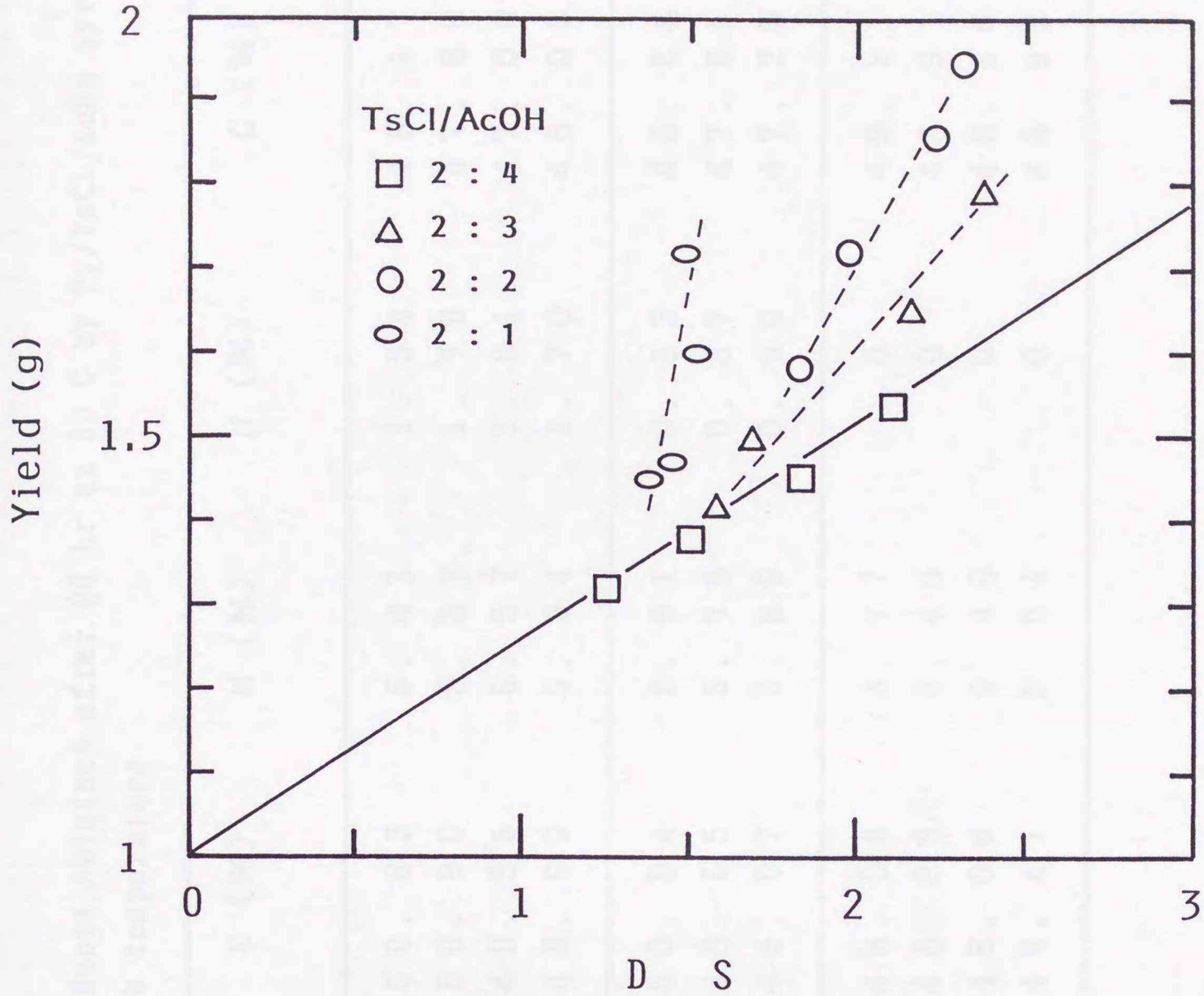


Fig. 2.17. Relationship between DS and yield of the products with Py/TsCl/AcOH system.

Table 2.4. Elemental analysis of the products obtained after 20 hr at 50 C by Py/TsCl/AcOH sytems stood for various time at room temperature

TsCl/AcOH	Standing Time(hr)	D S	C (%)	H (%)	N (%)	C (%) *
2 : 1	0	1. 6 0	5 0. 8 5	5. 4 1	1. 5 4	4 8. 1 7
	0. 5	1. 4 3	5 0. 9 0	5. 3 7	1. 7 9	4 7. 8 8
	1	0. 9 7	4 9. 5 5	5. 5 7	1. 8 1	4 7. 0 0
	5	0. 5 7	4 8. 9 9	5. 6 4	1. 7 0	4 6. 0 8
2 : 2	0	2. 0 6	5 0. 0 4	5. 5 1	0. 8 3	4 8. 8 6
	0. 5	1. 3 0	4 8. 5 5	5. 7 6	0. 8 7	4 7. 6 5
	5	1. 1 0	4 8. 0 7	5. 8 9	0. 6 0	4 7. 2 6
2 : 4	0	2. 3 2	4 8. 0 6	5. 7 7	0	4 9. 2 1
	0. 5	2. 0 9	4 8. 8 8	5. 4 8	0	4 8. 9 1
	1	2. 0 6	4 8. 0 6	5. 4 0	0	4 8. 8 6
	5	2. 1 2	4 8. 4 1	5. 5 4	0	4 8. 9 5

* : Values calculated from the DS

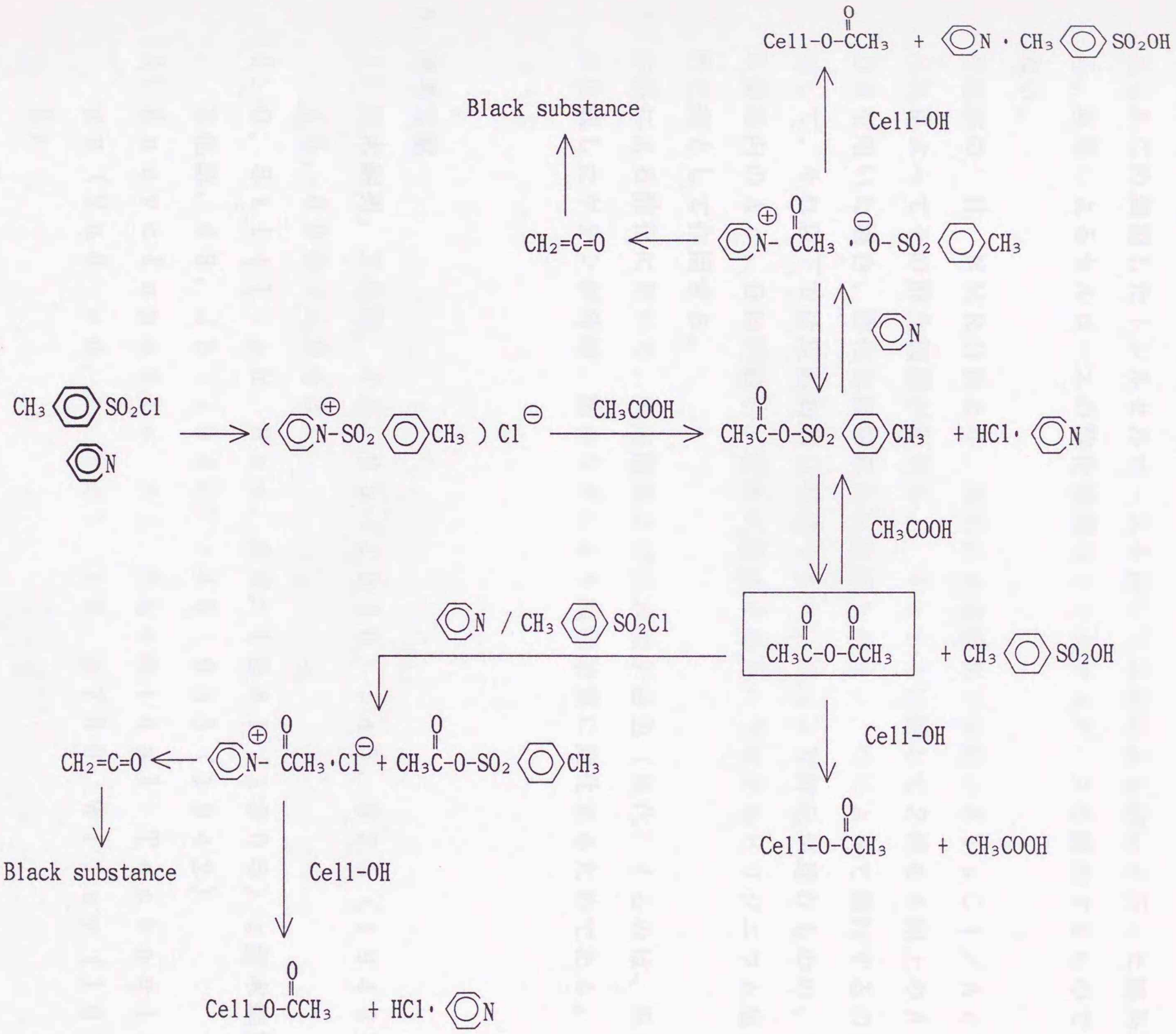


Fig. 2.18. Raction mechanism of the acetylation with Py/TsCl/AcOH system.

4. 要　約

Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によるセルロースの酢化機構について検討を行った結果、次のことを明らかにした。

1）あらかじめ調製したトシルセルロースを用いて本系による酢化を行った結果から、本系によるセルロースの酢化機構はトシルセルロースを経由するものではない。

2）反応浴の^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析より、本系による酢化では用いるＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ比によってその酢化機構が異なる。　ＴｓＣｌに対して２倍モル以上のＡｃＯＨを用いた場合、酢化は終始系内に生成したAc_2Oによって進行するのに対して、それ以下では反応初期は同様なAc_2Oにより酢化が進むものの、その後系内のAc_2Oは消滅し、新たに生成するＮ－アセチルピリジニウム塩が酢化剤として作用する。

3）本系による酢化において、反応浴および生成物が着色（黒化）するのは、系内に生成したケテンが分解、縮合などにより黒色物質に変化するためである。

5. 参考文献

〔1〕荒木綱男，工化誌，４３，９５（１９４０）；４５，９３５（１９４２）；４６，６９８（１９４３）

〔2〕Ｏ．Ｓｔｉｌｌｉｃｈ，Ｂｅｒ，３８，１２４１（１９０５）；荒木綱男，工化誌，４３，４９（１９４０）；４５，９３５（１９４２）

〔3〕Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（２ｎｄ　ｅｄ．），Ｖｏｌ．１６，ｐ７８０，Ｗｉｌｅｙ（１９６８）

〔4〕Ｅ．Ｐａｃｓｕ，“Ｍｅｔｈｏｄ　ｉｎ　Ｃａｒｂｏｈｙｄｒａｔｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ”，Ｖｏｌ．Ⅲ，ｐ２５１，Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ（１９６３）

〔5〕Ｆ．Ｂ．Ｃｒａｍｅｒ　ａｎｄ　Ｃ．Ｂ．Ｐｕｒｖｅｓ，Ｊ．Ａｍ．

Chem. Soc., 61, 3458 (1939)
〔6〕 J. F. Mahoney and C. B. Purves, ibid., 64, 9 (1942)
〔7〕 T. S. Gardner and C. B. Purves, ibid., 64, 1539 (1942)
〔8〕 C. J. Malm, L. J. Tangle and B. C. Laird, ibid., 70, 2740 (1948)
〔9〕 E. Heuser, M. Heath and W. H. Shockley, ibid., 72, 670 (1950)
〔10〕 R. W. Roberts, ibid., 79, 1175 (1954)
〔11〕 L. S. Galbraikh and Z. A. Rogovin, "Cellulose and CelluloseDerivatives", PartV, p877, Wiley-Interscience (1971)
〔12〕 K. Hess and N. Ljuhitsch, Ann., 507, 62 (1933)
〔13〕 斎藤正雄、笠井忠夫、永井一弘、繊維学会誌、19、87 (1963)
〔14〕 斎藤正雄、笠井忠夫、永井一弘、繊維学会誌、19、7 (1963)
〔15〕 岩倉義男、中島通公、上田一郎、繊維学会誌、12、861 (1956)
〔16〕 P. Oxley, D. A. Peak and W. F. Short, J. Chem. Soc., 1618, (1948)
〔17〕 C. R. Stephens, et al, J. Am. Chem. Soc., 76, 3568 (1954)
〔18〕 D. D. Reynolds and W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 72, 1593 (1950)

第３章　アミド系溶媒／ｐ－トルエンスルホニルクロライド／酢酸系によるセルロースの酢化

1．緒　言

第１章において、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系を用いることによりＡｃＯＨによっても高置換度のセルロースアセテートが調製できること、およびその反応条件と反応速度との関係について述べてきた。

Ｐｙ以外の有機溶媒を検討する目的で、最近セルロース有機溶媒系の一成分としても利用されているアミド系溶媒を用い同様な酢化反応を試みたところ、その有効性が認められた。そこで本章では、このアミド／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によるセルロースの酢化反応について検討した。　アミド系溶媒は、誘電率大きい極性溶媒として、一般溶剤としてばかりでなく反応溶媒、反応試剤として広く用いられている〔１、２〕。　アミド系溶媒としては代表的なジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、およびジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）を使用した。

2．実　験

2．1．試　料

セルロース試料は第１章で使用した精製パルプ（Ｎ材）を同様にウィリーミルで４０メッシュ以下に粉末化したものを用いた。

2．2．前処理

第１章のＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化反応において、４０％ＡｃＯＫおよび水前処理はほぼ同様の前処理効果を示したことから本章では水前処理を採用した。　水前処理後、１Ｇ３ガラスフィルター上で濾過、圧搾し２０ｍｌ溶媒を用いて洗浄、置換を３回繰り返した。　さらにその後３０ｍｌの溶媒中に１時間以上浸漬することにより試料中の水を溶媒で完全に置換した。　この試料を再びガラ

スフィルター上で圧搾した後反応に供した。

2．3．酢化反応

基本的には第１章で行った酢化と同様の操作により反応を行なった。　前処理した試料（１ｇ）を溶媒２０ｇ，ＴｓＣｌ７ｇの溶液中に投入した。　つぎに前処理試料に含有している溶媒量を考慮した上で、全体で３０ｇになるように溶媒を追加した。　その後所定量のＡｃＯＨを加え、十分攪拌してから５０℃の湯浴中で反応させた。　反応終了後は第１章と同様の操作により洗浄、乾燥した。

2．4．生成物の分析

得られた生成物の置換度およびＩＲスペクトルの測定は第１章２．４および２．５と同様に行なった。

2．5．ＧＰＣによる分子量分布の測定

反応による分子量変化を検討するため、各反応時間の生成物の分子量分布をＧＰＣにより測定した。　試料は各生成物の置換度を測定した後のケン化物、即ち再生したセルロースを用いた。　セルロースはそのままでは一般的な有機溶媒に不溶であるため誘導体にして可溶化する必要がある。　この目的のための一般的な誘導体は三硝化セルロースであり、これはアセトン、ＴＨＦなどの有機溶媒に可溶となる。

セルロースを硝化するためには、いくつかの硝化用混酸が知られているが、ここでは試料の分子量分布を測定することが目的であることから、硝化反応中の重合度低下が最も小さいとされているリン硝系混酸（Ｍｉｔｃｈｅｌｌ混酸）を用いて硝化を行った。

2．5．1．リン硝系混酸の調製

予め氷水中で冷却しておいた９４％発煙硝酸（比重１．５２）１４５ｇと６１％硝酸（比重１．３８）２０ｇを、３００ｍｌ三角フラスコにとり混合して９０％

硝酸を調製した。　次に、この９０％硝酸中へP_2O_5 ６６．７ｇ（９０％硝酸１０００ｇに対してP_2O_5 ４０４ｇの割合）を加えるのであるが、この時硝酸は氷水中で冷却し、良く攪拌しながら、P_2O_5を少量（１～２ｇ）づつ６６．７ｇになるまで断続的に加えた（前に加えたP_2O_5がほぼ溶解した後、次の少量を加えた）。　なおこのようにして調製した混酸の組成は６４％HNO_3、２６％H_3PO_4、１０％P_2O_5である。

２．５．２．硝　化

P_2O_5を入れたデシケーター中で２４時間減圧乾燥した試料０．１ｇを、予め５０ｍｌ三角フラスコ中で－２～３℃に冷却しておいた混酸１０ｍｌ中へ投入し、すばやく攪拌して分散させた。　その後、０℃で５時間硝化を行った。　終了後１Ｇ３ガラスフィルターで硝化物を手早く吸引濾過し、ガラス棒で圧搾して付着した混酸をできるだけ絞った後、多量の氷水中へ手早く分散させ、良く攪拌した。　再び硝化物をガラスフィルター上に集め、洗液が酸性を示さなくなるまで氷水による同様の洗浄を繰り返した。　最終的に新たな蒸留水中で一晩浸漬した後、ガラスフィルターで濾過し、蒸留水を用いて洗浄した。　さらに付着している酸を完全に除去するために、硝化物を２００ｍｌビーカーに移し、１５０ｍｌ前後の蒸留水を加え１０時間煮沸する安定化処理を行った。　この時ビーカー上に時計皿を置き蒸留水の蒸発を防ぐとともに、適時蒸留水を補充した。　また数時間に１回の割合で蒸留水を新しいものに交換した。　最後にガラスフィルターで捕集し、メタノールで洗浄後、P_2O_5を入れたデシケーター中で減圧乾燥した。

２．５．３．ＧＰＣ測定

各乾燥試料２０ｍｇをＴＨＦ１０ｍｌに溶解し、以下の条件で分子量分布を測定した。

装置	Ｖａｒｉａｎ　８５００
カラム	ＧＭＨ－６（東ソー）
溶離液	ＴＨＦ（試薬特級）

流速	５０ｍｌ／ｈｒ
検出器	ＵＶ－２３０ｎｍ（日本分光、ＵＶＩＤＥＣ１００－Ⅱ）
測定温度	室温
試料注入量	２０μｌ

３．結果および考察

３．１．ＤＭＦ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化

Ｐｙの代わりに、まずアミド系溶媒の中では最も一般的なＤＭＦを用いてセルロースの酢化を行なった。　図３．１　は、セルロースのＯＨ基に対するＴｓＣｌ／ＡｃＯＨのモル比をいろいろと変えて反応させたときの反応時間と得られた生成物の置換度を示したものである。　Ｐｙを用いた場合に比べて、すべてのＴｓＣｌ／ＡｃＯＨモル比の範囲で反応は速く、２０時間で生成物の置換度は２．６～３．０に達した。　等モルのＴｓＣｌ／ＡｃＯＨで最も速く反応が進行し、等モルからずれるにしたがって速度が遅くなる傾向はＰｙの場合と同様であるが、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：１の条件でも、Ｐｙ系では２時間以降反応が進まなかったのに対してＤＭＦ系では反応が進行している。　なお、この２：１の場合のＡｃＯＨ量は三置換体を得るための理論量であるが、このような少量でも２０時間の反応で置換度は２．６２に達しており、明らかにＤＭＦのほうが酢化反応に有効であることがわかった。

この系では反応の進行とともに生成物の膨潤や反応浴への溶解が見られ、特にＴｓＣｌ／ＡｃＯＨが等モルあるいは２：３の条件では反応１０時間以降ほぼ完全に反応浴へ溶解した。　したがって溶解法酢化ということができる。　またこの系による酢化では、Ｐｙ系で見られた反応浴および生成物の着色は全くなく、得られた生成物は常に白色であった。

以上は用いたＴｓＣｌをセルロースのＯＨ基当り２倍モルと一定とし、それに対してＡｃＯＨ量を変えて酢化を行った結果であるが、次にＴｓＣｌ量を変えた場合についてその反応速度を検討した。

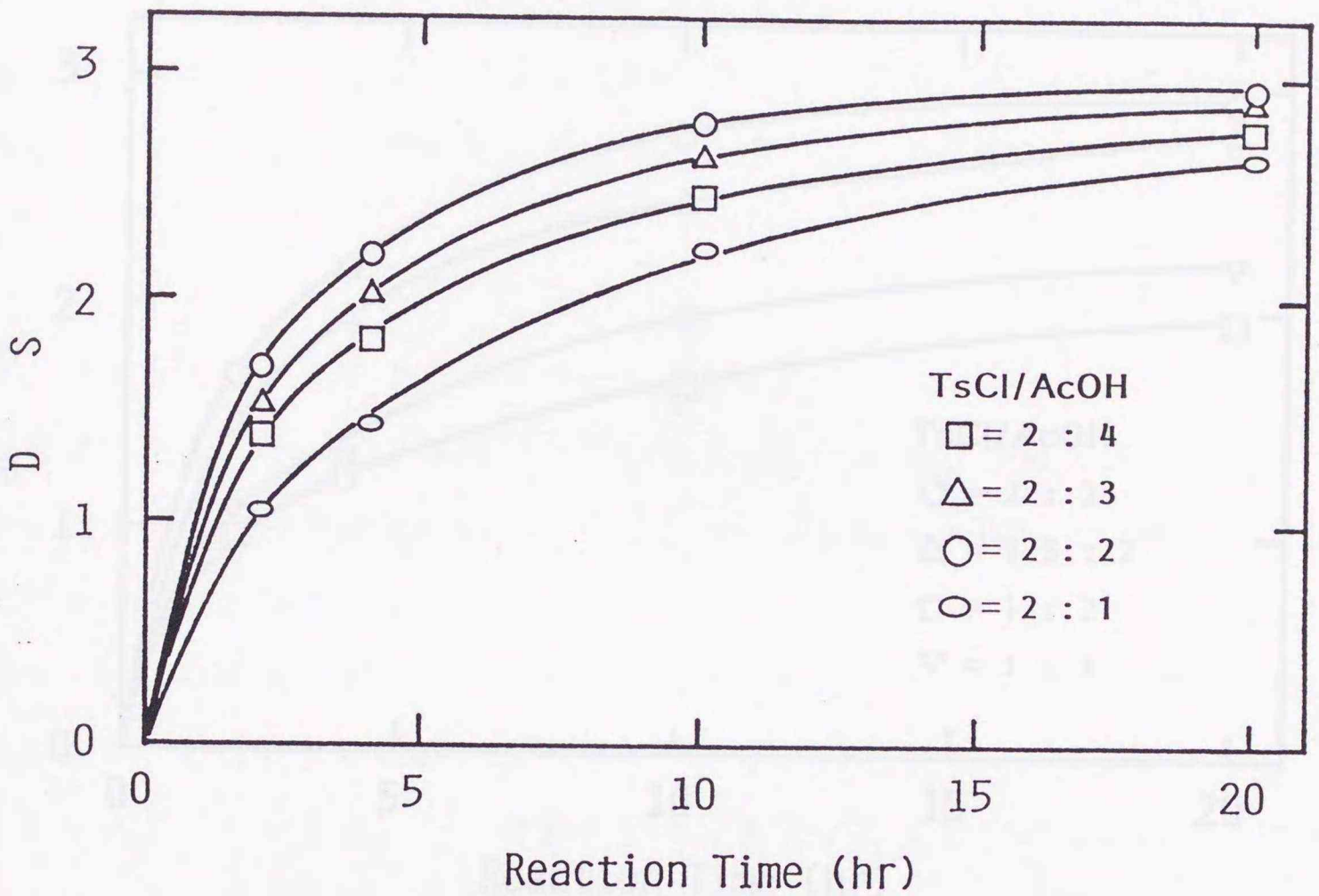


Fig. 3.1. The rate of acetylation with DMF/TsCl/AcOH system, at various TsCl/AcOH molar ratios to OH group of sample, at 50°C.

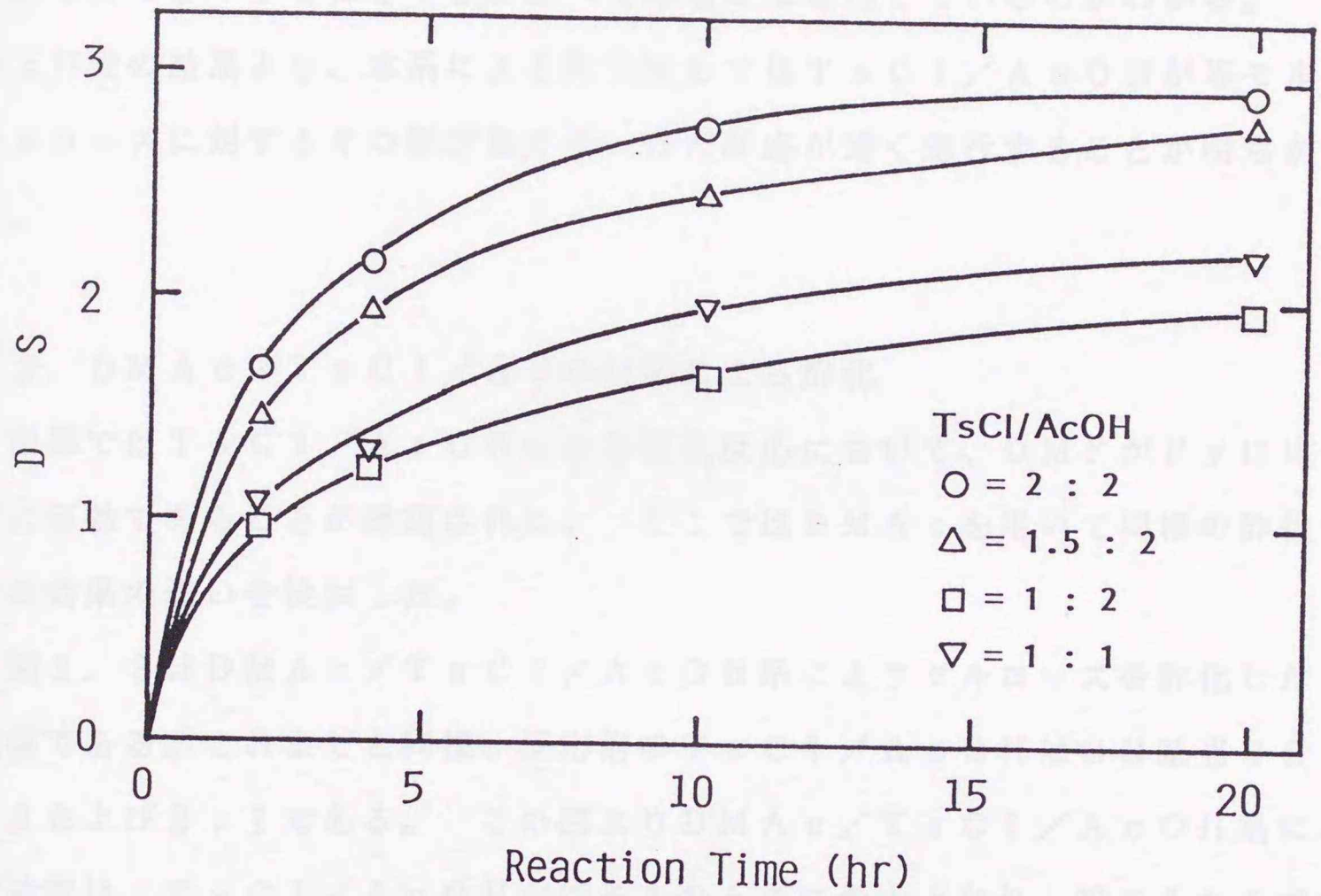


Fig. 3.2. The rate of acetylation with DMF/TsCl/AcOH system, at various TsCl/AcOH molar ratios to OH group of sample, at 50°C.

図３．２はセルロースのＯＨ基当りＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝１．５：２，１：２および１：１の条件で酢化したときの結果である。　比較のため前図の２：２の時の結果を併記した。　先の結果と同様、２：２＞１．５：２＞１：２の順、すなわちＴｓＣｌの割合が等モルから減少するにしたがって反応速度は低下した。　しかし、等モルの１：１では１：２に比べ反応速度は増加しているのがわかる。　これらおよび先の結果より、本系による酢化反応ではＴｓＣｌ／ＡｃＯＨが等モルでかつセルロースに対するその絶対量が多いほど反応が速く進行することが明らかになった。

３．２．ＤＭＡｃ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化

前節ではＴｓＣｌ／ＡｃＯＨによる酢化反応において、ＤＭＦがＰｙに比べて非常に有効であることが確認された。　ここではＤＭＡｃを用いて同様の酢化を行いその効果の違いを検討した。

図３．３はＤＭＡｃ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系によりセルロースを酢化したときの結果である。これまでと同様、反応浴のＴｓＣｌ／ＡｃＯＨはＯＨ基当り２：４、２：２および２：１である。　この図よりＤＭＡｃ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による酢化速度は、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨが等モルのときに最大となり、等モルからずれると減少する傾向は同じであるものの、全体的にはＤＭＦ系に比べて著しく低下している。　ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２の場合でも反応２０時間でＤＳは２．２３までしか達せず、これはＰｙ系による同条件での酢化に比べても低い値である。　このように類似のアミド系溶媒であるにもかかわらず、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨによる酢化反応に対して大きな違いが認められた。　なおＤＭＡｃ系では反応の進行にともなって反応浴は薄い黄色を呈するものの、ＤＭＦ系と同様、Ｐｙ系に見られた反応浴が黒化することはなく生成物にも着色は見られなかった。

３．３．生成物のＩＲスペクトルおよび収量

図３．４にＤＭＦ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系、図３．５にＤＭＡｃ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系による生成物のＩＲスペクトルを示した。　いずれの系の生成物もＤＳ

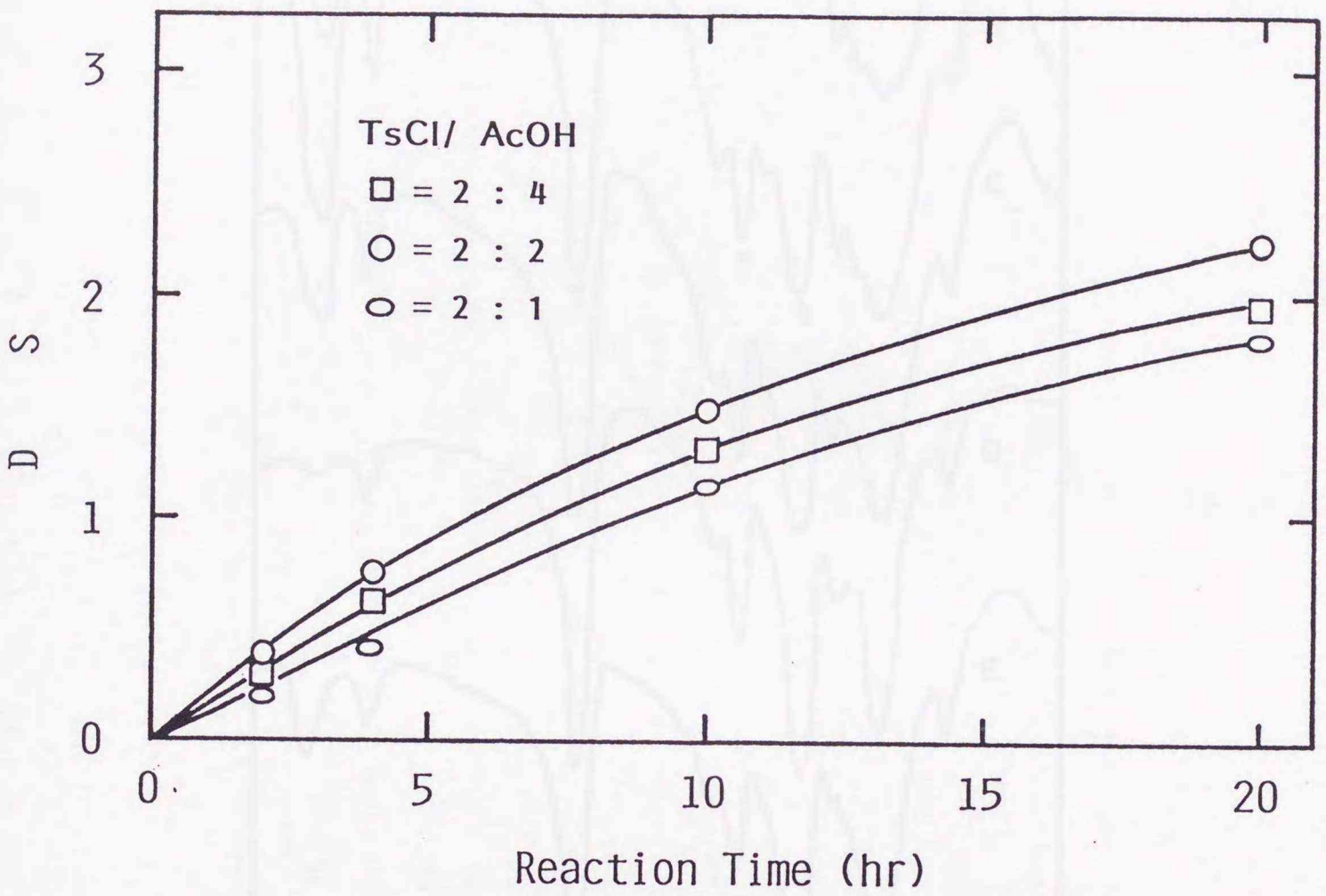


Fig. 3.3. The rate of acetylation with DMAc/TsCl/AcOH system, at various TsCl/AcOH molar ratios to OH group of sample, at 50°C.

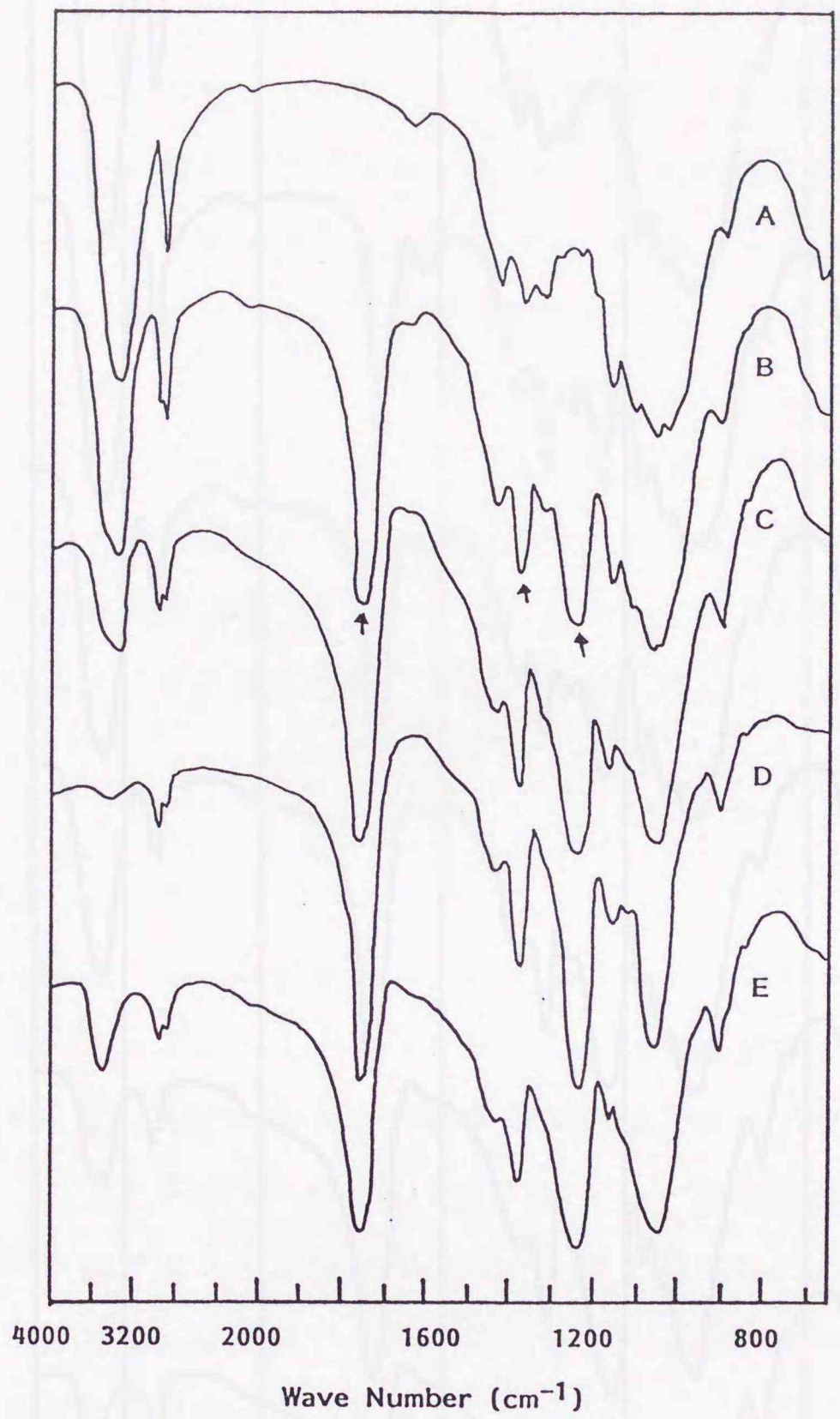


Fig. 3.4. IR spectra of (A) original pulp, (B-D) products prepared with DMF/TsCl/AcOH system at 50 C and (E) commercial cellulose acetate, DS=2.56.

Ration condition & DS : (B) TsCl/AcOH=2:1 for 2 hr, DS=1.03;
(C) TsCl/AcOH=2:2 for 4 hr, DS=2.17;
(D) TsCl/AcOH=2:2 for 20 hr, DS=2.92

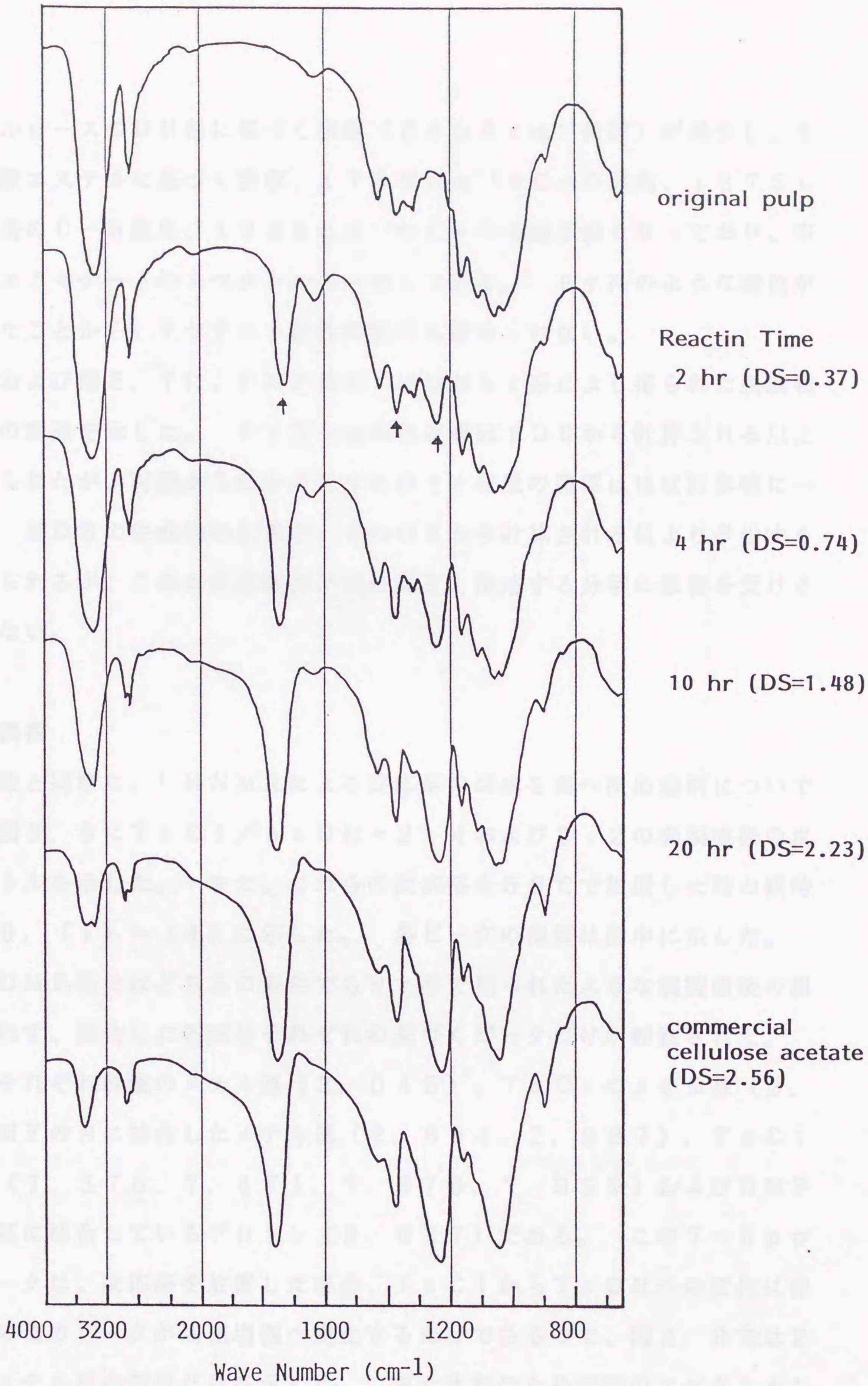


Fig. 3.5. IR spectra of original pulp, products prepared with DMAc/TsCl/AcOH system at 50 C and commercial cellulose acetate.

が高いほどセルロースのＯＨ基に基づく吸収（３４００ｃｍ$^{-1}$付近）が減少し、それと反対に酢酸エステルに基づく吸収、１７５０ｃｍ$^{-1}$のＣ＝Ｏ伸縮、１３７５ｃｍ$^{-1}$のメチル基のＣ－Ｈ変角、１２３５ｃｍ$^{-1}$のＣ－Ｏ伸縮が強くなっており、市販のセルロースアセテートのスペクトルと一致している。　Ｐｙ系のような着色が見られなっかたことから、アセテート以外の吸収も認められない。

図３．６および図３．７に、ＤＭＦ系およびＤＭＡｃ系により得られた生成物のＤＳと収量の関係を示した。　Ｐｙ系では着色が原因でＤＳから計算される以上の収量が認められたが、両図からわかるようにＤＳと収量の関係はほぼ計算値に一致している。　高ＤＳの生成物の収量が、そのＤＳから計算される値より多少すくない傾向が見られるが、これは反応時間が長いほど、後述する分解の影響を受けるためかもしれない。

３．４．反応機構

Ｐｙ系の時と同様に、^{1}ＨＮＭＲにより反応浴の組成を調べ反応機構について考察した。　図３．８にＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：４および２：２の調製直後の反応浴のスペクトルを示した。　また、これらの反応浴を５０℃で放置した時の経時変化を図３．９．（１）～（４）に示した。　各ピークの帰属は図中に示した。図３．８よりＤＭＦ系ではどちらの条件でもＰｙ系で見られたような調製直後の組成変化はみられず、混合した各成分それぞれの基づくピークだけが観察された。高磁場側からそれぞれ酢酸のメチル基（２．０４５）、ＴｓＣｌのメチル基（２．４９６）、ＤＭＦのＮに結合したメチル基（２．８９４，２．９８７），ＴｓＣｌの環プロトン（７．３７６，７．４７１，７．８７６，７．９６９）およびＤＭＦのカルボニル基に結合しているプロトン（８．０２７）である。　この７～８ｐｐｍの領域のピークは、反応浴を放置した場合、ＴｓＣｌからＴｓＯＨへの変化に伴ってそれぞれの環のピークが高磁場側へ変化するだけであるので、図３．９では２～３ｐｐｍのメチル基の領域だけを示した。　また比較のため直後のスペクトルも併記した。

５０℃３分放置後に、どちらの系においてもわずかながらＴｓＣｌのＴｓＯＨ

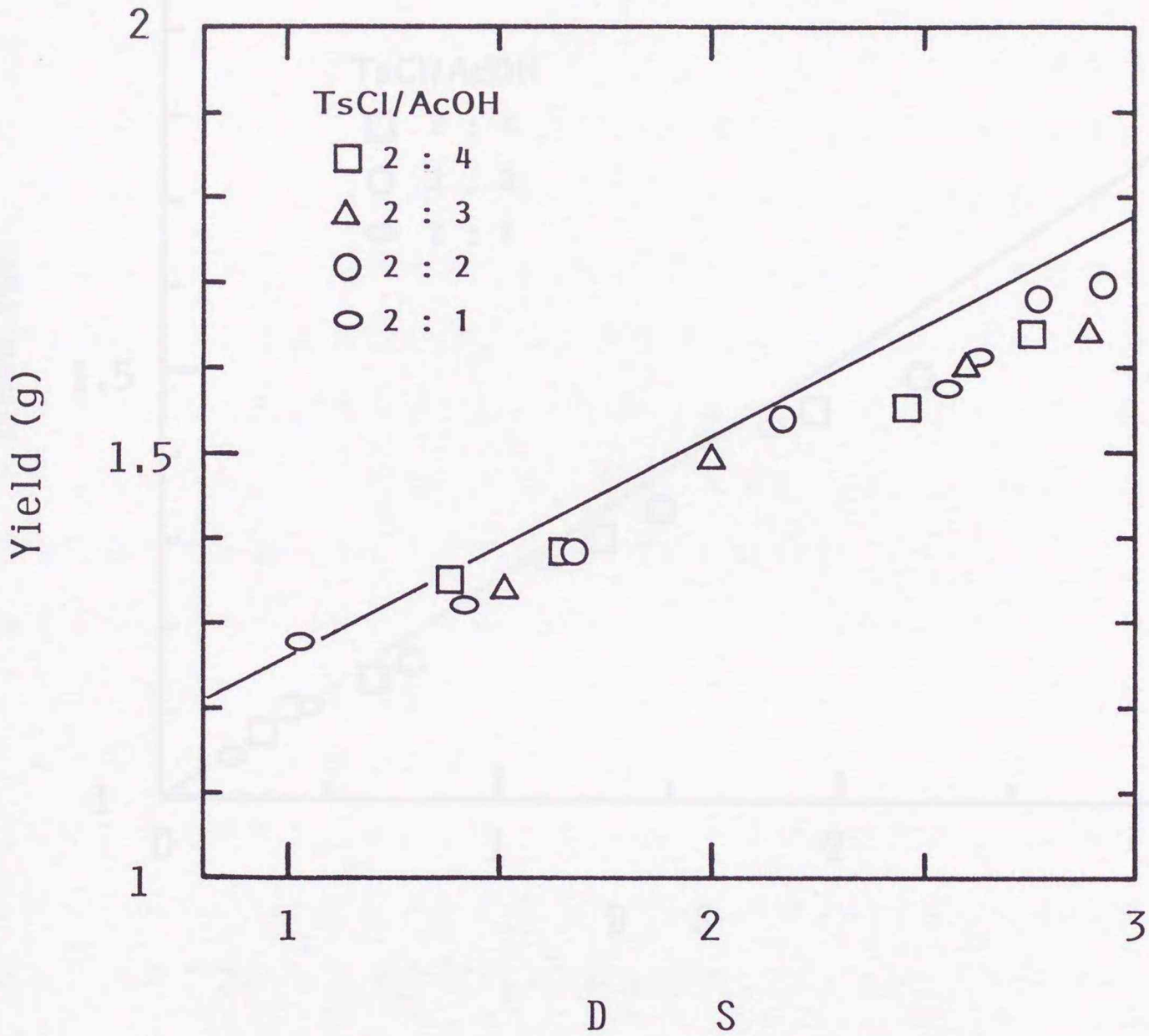


Fig. 3.6. Relationship between DS and yield of the products prepared with DMF/TsCl/AcOH system.

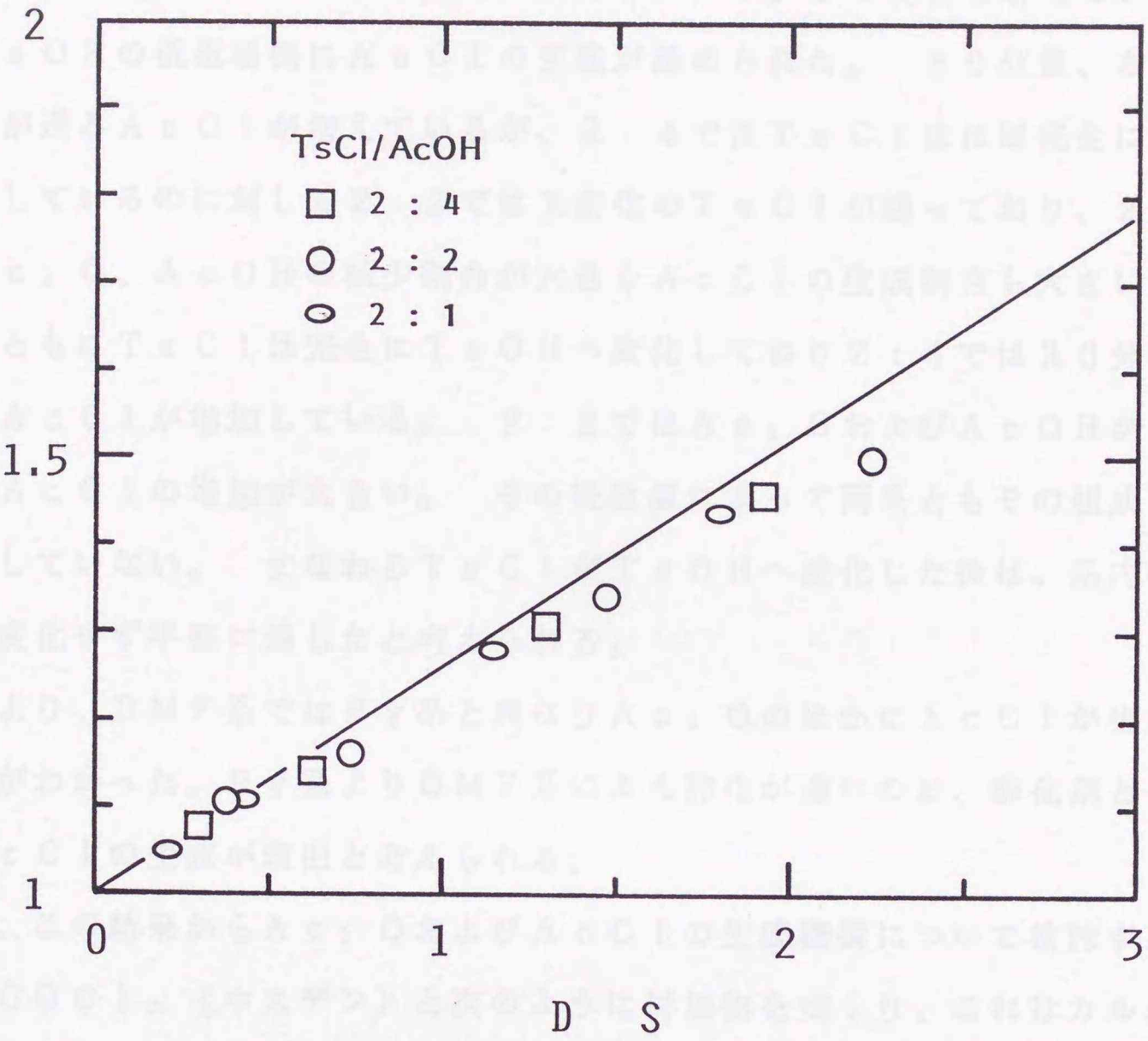


Fig. 3.7. Relationship between DS and yield of the products prepared with DMAc/TsCl/AcOH system.

への変化が認められ、それにともなって系内にAc_2Oが生成してくる。　10分後には、TsClのTsOHへの変化が進行し、Ac_2Oの生成も増えている。さらにTsOHの低磁場側にAcClの生成が認められた。　30分後、さらに同様な変化が進みAcClが増えているが、2：4ではTsClはほぼ完全にTsOHへ変化しているのに対して2：2では未変化のTsClが残っており、2：4に比べてAc_2O、AcOHの減少割合が大きくAcClの生成割合も大きい。　2時間後、ともにTsClは完全にTsOHへ変化しており2：4では30分後に比べて多少AcClが増加している。　2：2ではAc_2OおよびAcOHがさらに減少してAcClの増加が大きい。　その後放置によって両系ともその組成はほとんど変化していない。　すなわちTsClがTsOHへ変化した後は、系内の組成はもはや変化せず平衡に達したと考えられる。

以上より、DMF系ではPy系と異なりAc_2OのほかにAcClが生成していることがわかった。Py系よりDMF系による酢化が速いのは、酢化剤としてより強いAcClの生成が理由と考えられる。

次に、この結果からAc_2OおよびAcClの生成機構について検討する。DMFは$COCl_2$（ホスゲン）と次のように付加物をつくり、これはカルボン酸と結合して活性アシル基をつくることが知られている〔3〕。

$$DMF + COCl_2 \rightarrow [Me_2N-C^+H-O-COCl]Cl^- \rightarrow$$

$$[Me_2N-C^+HCl]Cl^- + CO_2$$

$$\downarrow \quad RCOOH$$

$$Me_2N-\underset{\underset{O-COR}{|}}{CH}-Cl + HCl$$

またDMFとSO_3の付加物はスルホン化剤として良く知られているが、やはりカ

ルボン酸の活性化にも使用される。

$$DMF + SO_3 \rightarrow [Me_2N-C^+H-O-SO_3^-] \xrightarrow{RCOOH}$$

$$Me_2N-\underset{\underset{O-COR}{|}}{CH}-O-SO_3H$$

さらに本研究で用いているスルホニルクロライド（$ArSO_2Cl$）とも次のような付加物をつくることが知られている〔4、5〕。

$$DMF + ArSO_2Cl \rightarrow [Me_2N-C^+H-O-SO_2Ar]Cl^-$$

$$\rightarrow [Me_2N-C^+H-NMe_2]ArSO_3^-$$

したがって本系の場合も、$COCl_2$やSO_3と同様な機構でカルボン酸が活性化され、Ac_2Oが生成すると考えられる。　この機構を図３．１０に示した。

　また$AcCl$の生成機構として図３．１１にその可能性のあるものを示したが、②のHClによる機構では、$AcOH$が系内に増えるはずであり、ＮＭＲスペクトルの結果からみて可能性は小さい。　③の機構では当初から$AcCl$が生成してもよいわけで、これもスペクトルの結果とは合わない。　したがって、①の可能性が一番高いと考えられる。

　２：２と２：４での反応速度の差は、この$AcCl$の生成量の差と考えることができる。　表３．１に、スペクトルの積分強度から求めた２および４時間後の系内に存在する$AcCl$、Ac_2Oおよび$AcOH$量を比較して示した。　表から明らかなように、いずれの時間でも２：２の方が$AcCl$の生成量が多いことがわかる。　Ac_2Oに関しては２：４の方が多いが、ＤＭＦ中Ac_2Oによる酢化は、ＤＭＦ中$AcCl$を用いた酢化に比べて非常に遅かったことから考えると、本系の主酢化剤は$AcCl$である。　したがって系内に生成する$AcCl$が多いため、２：

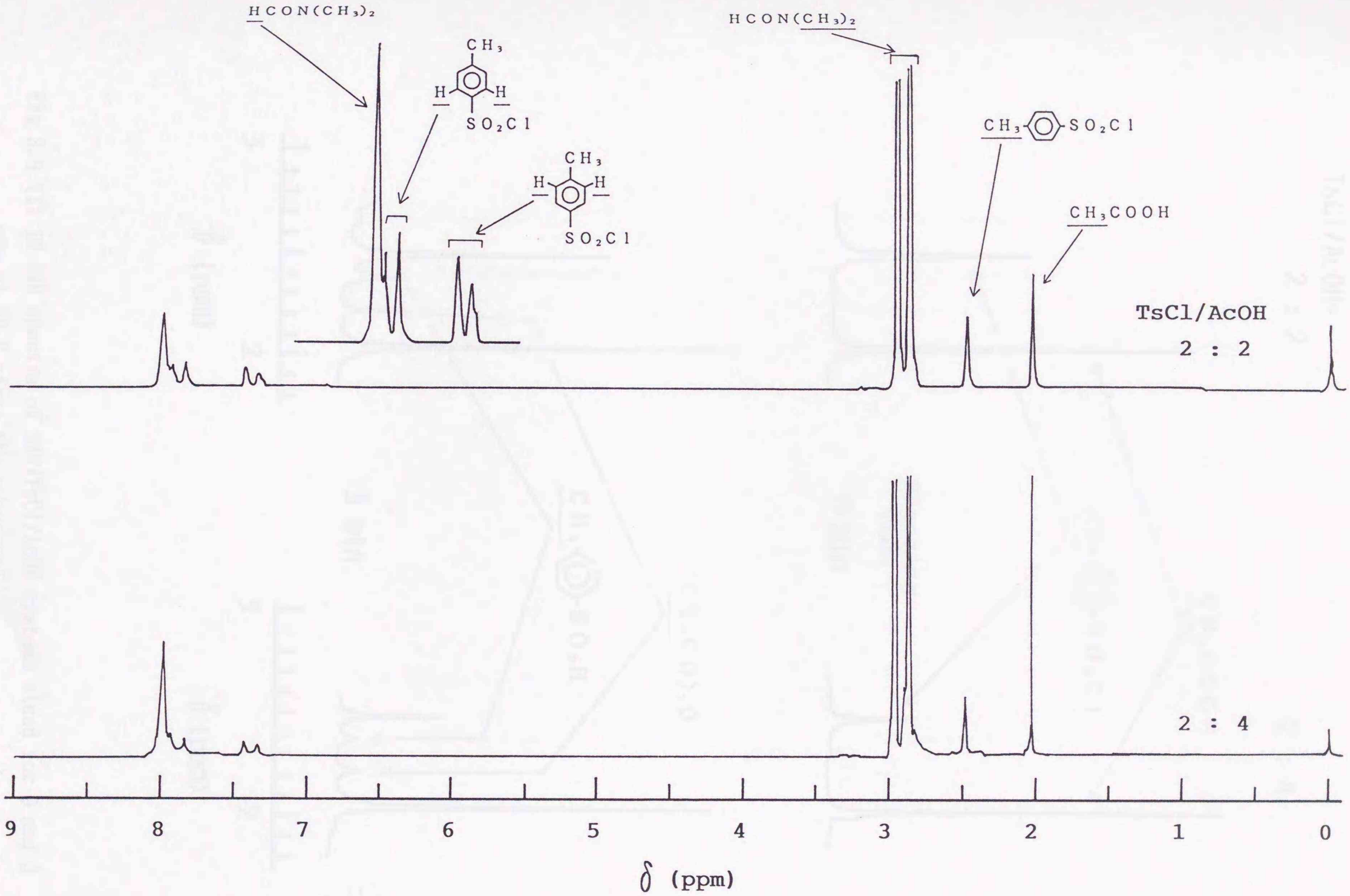


Fig. 3.8. 1H NMR spectrum of DMF/TsCl/AcOH systems (TsCl/AcOH=2:2, 2:4) just after the preparation.

TsCl/AcOH=

2 : 2

2 : 4

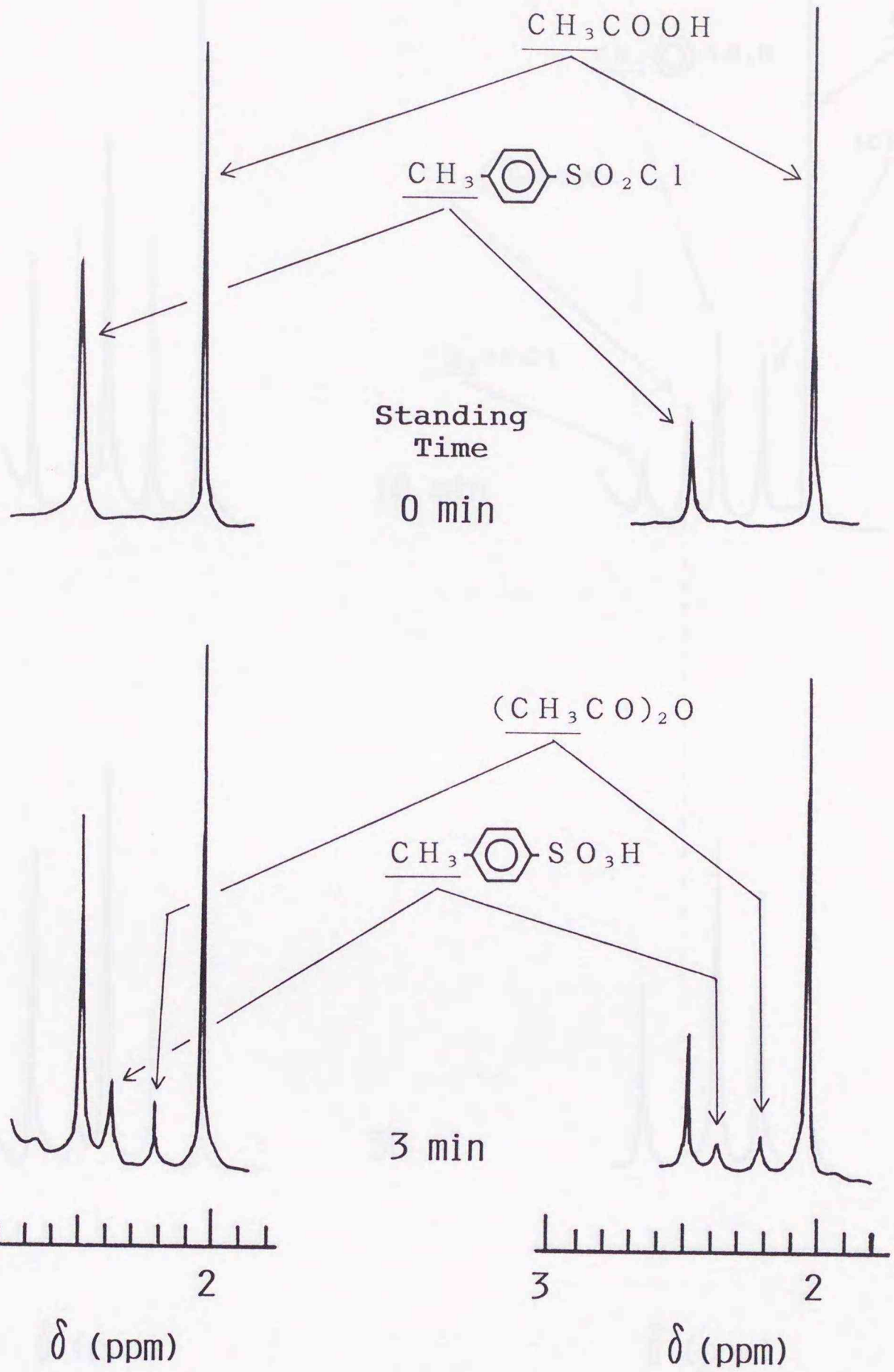


Fig. 3.9.(1) 1H NMR spectra of DMF/TsCl/AcOH systems stood for 0 and 3 min at 50 C after the preparation.

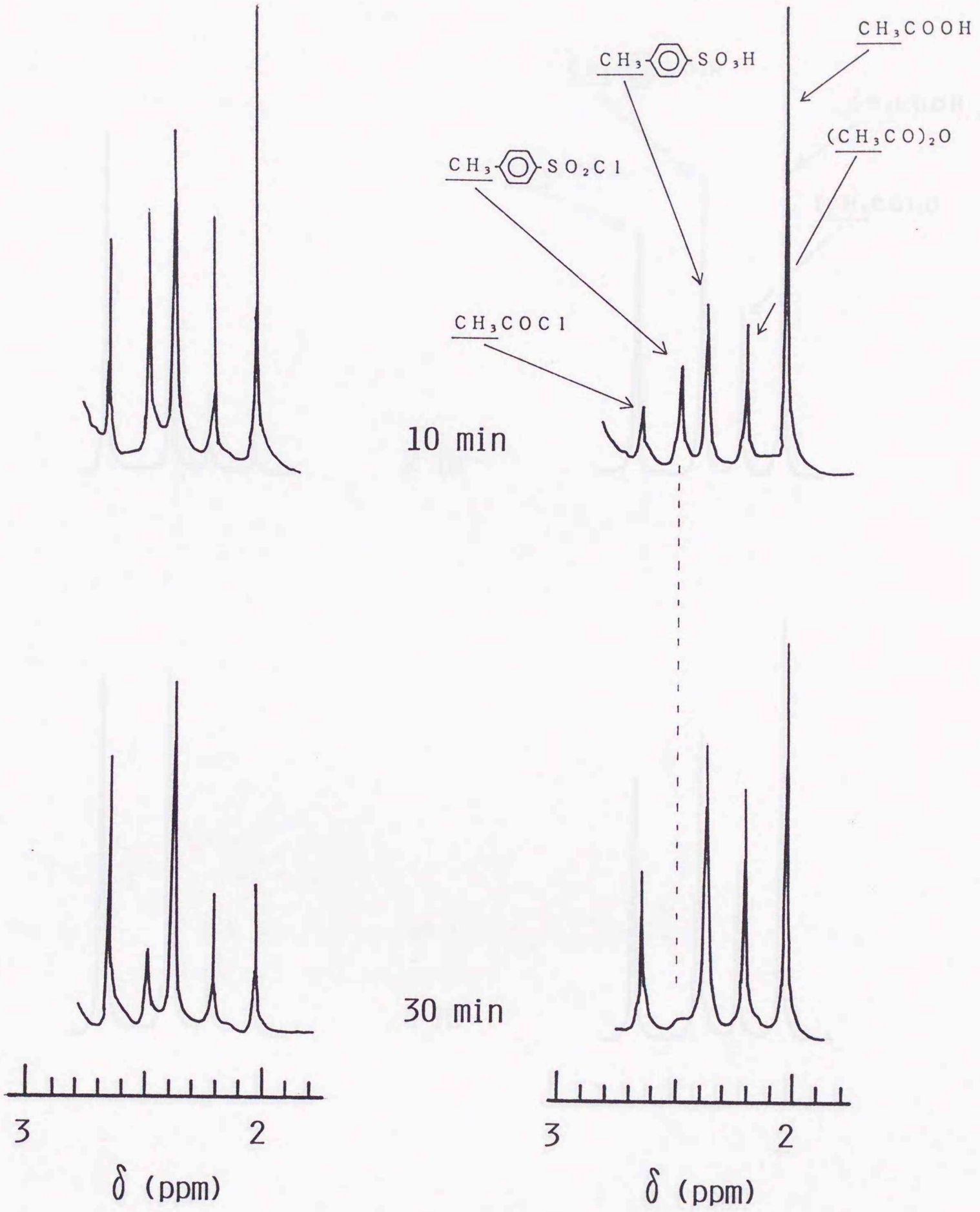


Fig. 3.9.(2) 1H NMR spectra of DMF/TsCl/AcOH systems stood for 10 and 30 min at 50 C after the preparation.

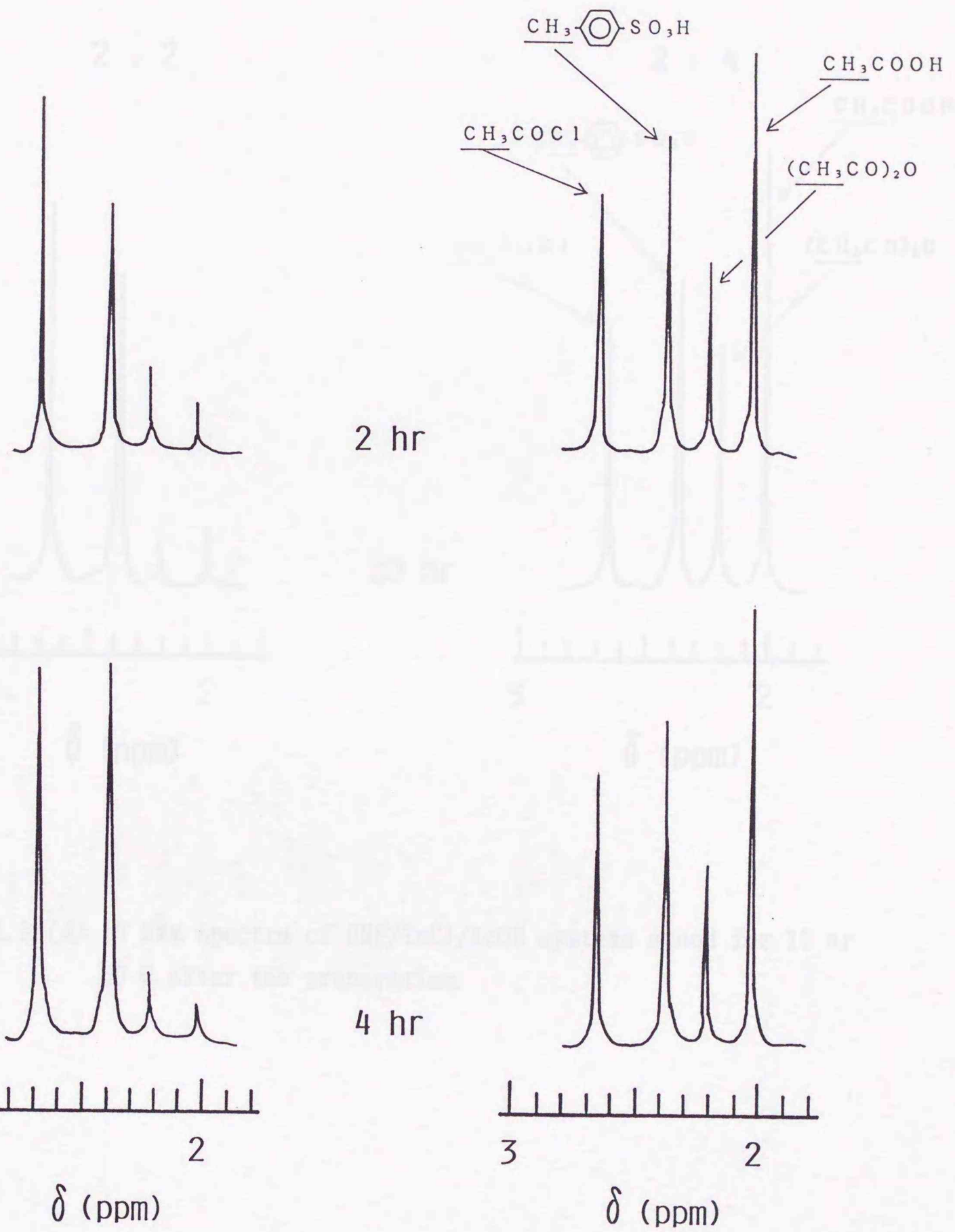


Fig. 3.9.(3) 1H NMR spectra of DMF/TsCl/AcOH systems stood for 2 and 4 hr at 50 C after the preparation.

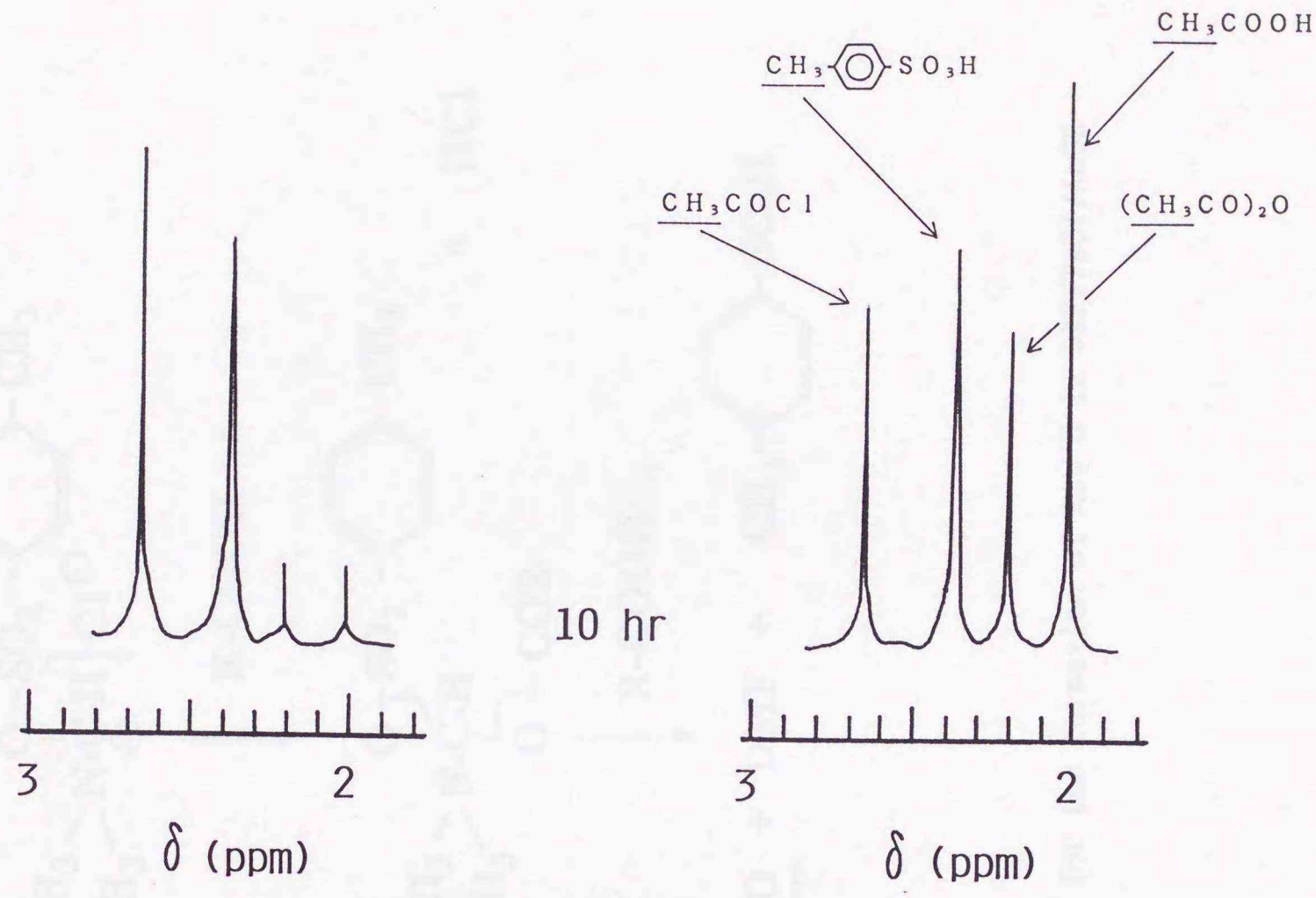


Fig. 3.9.(4) 1H NMR spectra of DMF/TsCl/AcOH systems stood for 10 hr 50 C after the preparation.

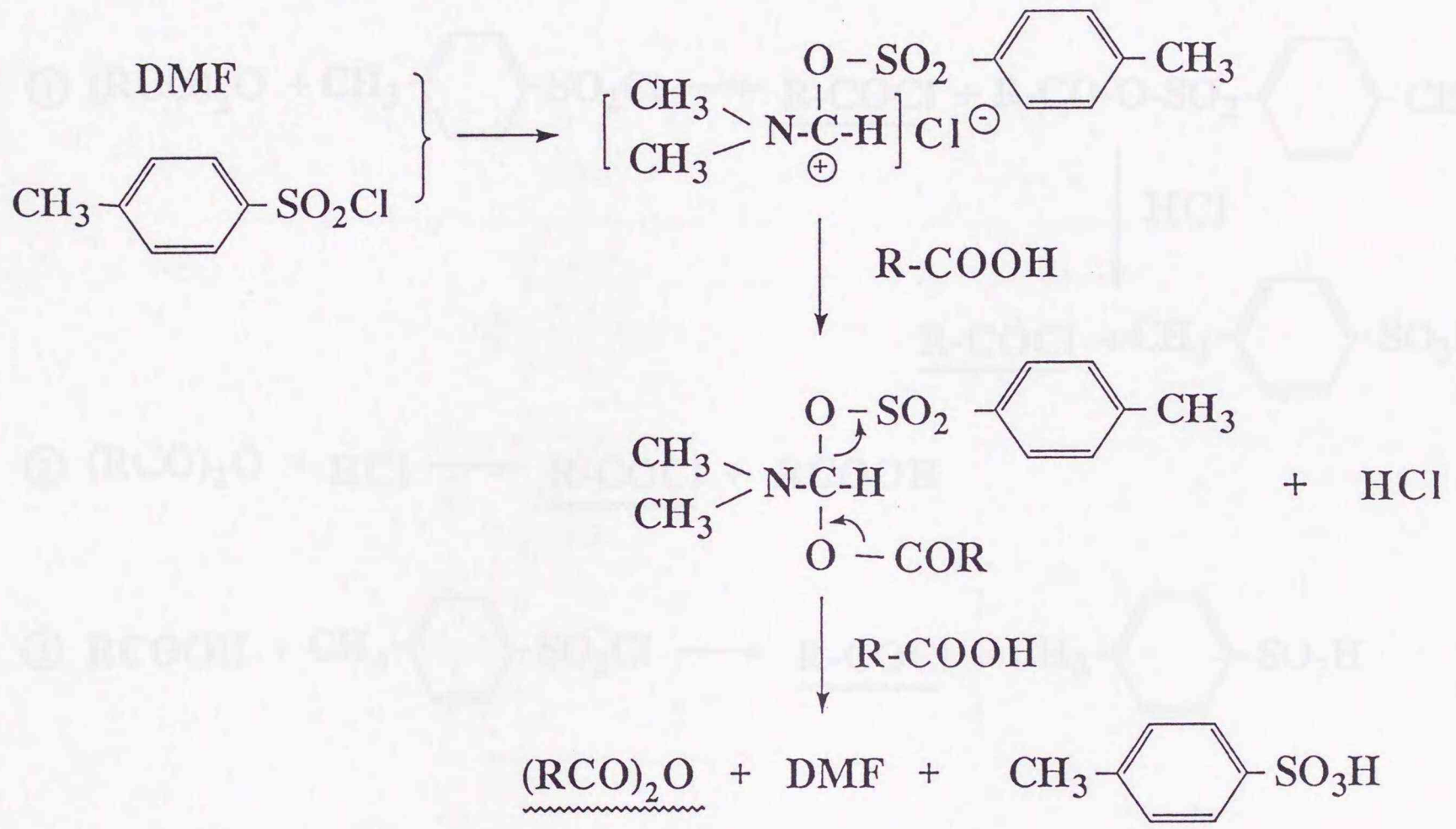


Fig. 3.10. Reaction mechanism for the formation of Ac_2O in DMF/TsCl/AcOH system.

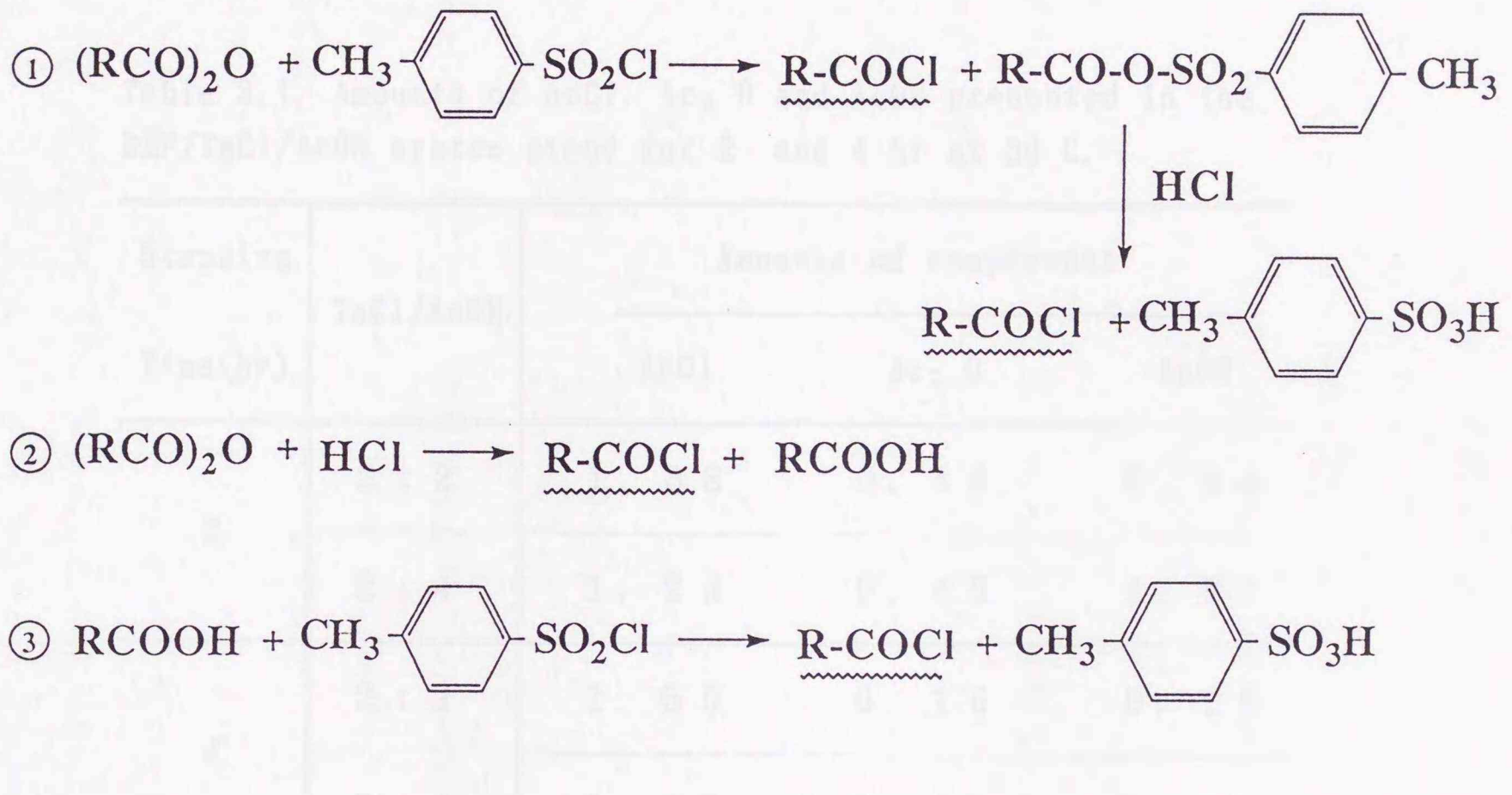


Fig. 3.11. Reaction mechanism for the formation of AcCl in DMF/TsCl/AcOH system.

Table 3.1. Amounts of AcCl, Ac_2O and AcOH presented in the DMF/TsCl/AcOH system stood for 2 and 4 hr at 50 C.

Standing Time(hr)	TsCl/AcOH	Amounts of compornent*		
		AcCl	Ac_2O	AcOH
2	2 : 2	1.38	0.19	0.24
	2 : 4	1.23	0.48	1.81
4	2 : 2	1.50	0.16	0.18
	2 : 4	1.27	0.41	1.91

* Value represents a molar ratio to the OH group of sample

2による反応が速いと考えられる。　この理由としては２：４ようにＡｃＯＨが多い場合、２：２に比べて、ＴｓＣｌは図３．１０におけるＡｃ$_2$Ｏの生成に優先的に使用されるため、図３．１１①でＡｃＣｌの生成に必要なＴｓＣｌの量が少なくなったためと考えられる。　２：１では生成するＡｃＣｌおよびＡｃ$_2$Ｏの絶対量が少ないため反応速度が低下すると思われる。

またこの機構では系内に生成するＨＣｌやＴｓＯＨは、ＤＭＦの塩基性が弱いためトラップされず、試料の分解を起こす可能性が考えられたため、生成物の分子量分布をＧＰＣにより調べたところ、図３．１２に示したように、反応時間が長いほど分子量の低下が大きいことが確認された。

次にＤＭＡｃ系（ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２）の^{1}ＨＮＭＲスペクトルを図３．１３に示した。　ＤＭＦに比べＡｃ$_2$ＯおよびＡｃＣｌの生成が遅く、これが反応速度の遅い理由となっている。　ＤＭＦとＤＭＡｃはともにアミド系溶媒の代表的なものであり、その性質〔６〕については

	誘電率	双極子モーメント
ＤＭＦ	３６．７１（２５℃）	３．８６Ｄ
ＤＭＡｃ	３７．７８（２５℃）	３．７２Ｄ

であり、ほとんど差はない。　ＤＭＦとＤＭＡｃの違いはカルボニル基の炭素につくプロトンとメチル基の違いだけである。　したがってこの差は、図３．１０で示した反応機構の中で、ＴｓＣｌと形成する付加物の生成しやすさおよびその性質に関係すると考えられる。　ＤＭＡｃの場合このメチル基により、プロトンに比べてカルボニルの分極が弱められる。　そのため付加物の形成速度および形成した付加物とＡｃＯＨとの反応速度が遅くなると考えられる。

４．要　約

第１章のＰｙの代わりにアミド系溶媒を用い、同様にセルロースの酢化をおこなった結果、次のことを明らかにした。

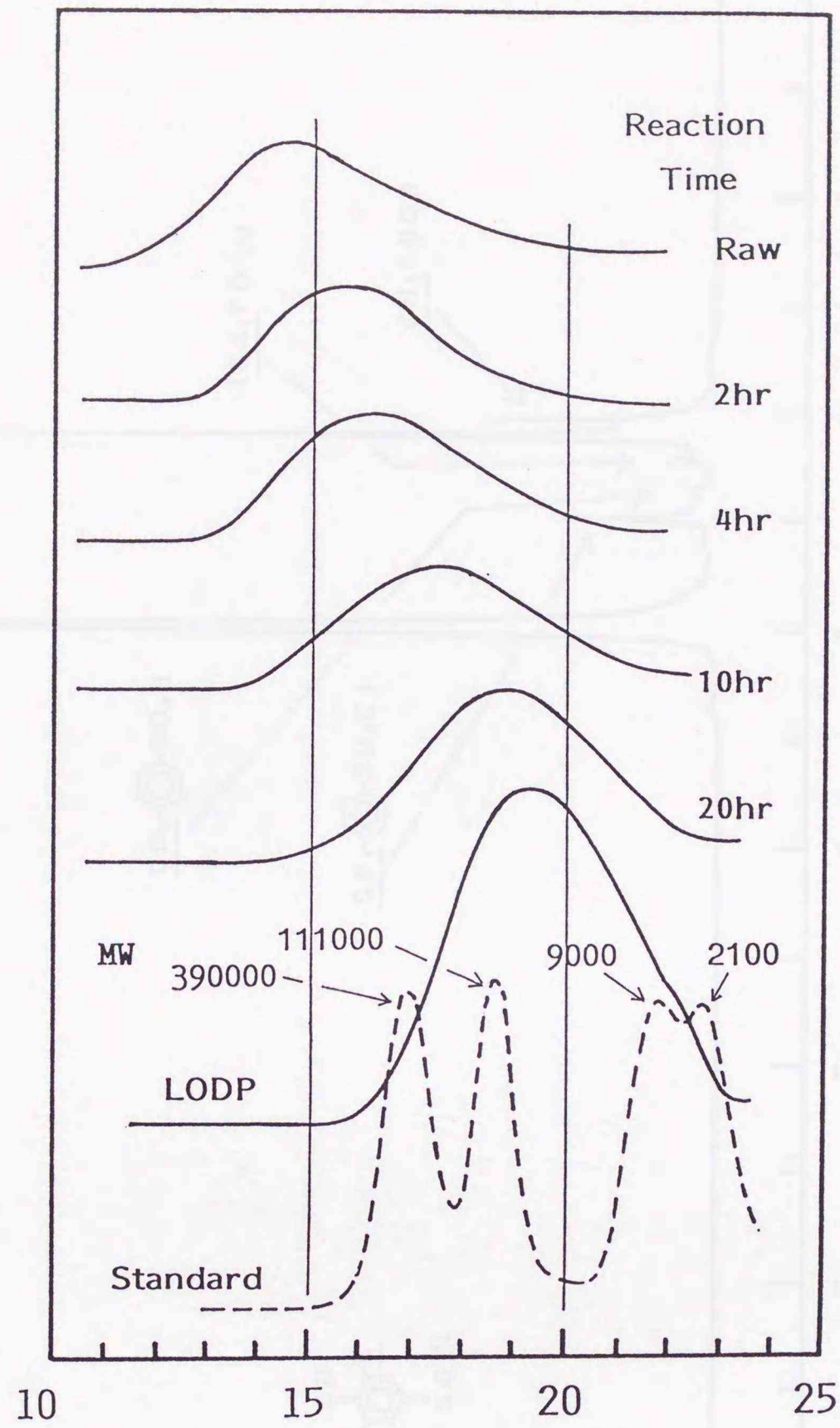


Fig. 3.12. GPC chromatograms of raw pulp, products prepared with DMF/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) system for 2-20 hr at 50 C, LODP pulp and polystyren standard.

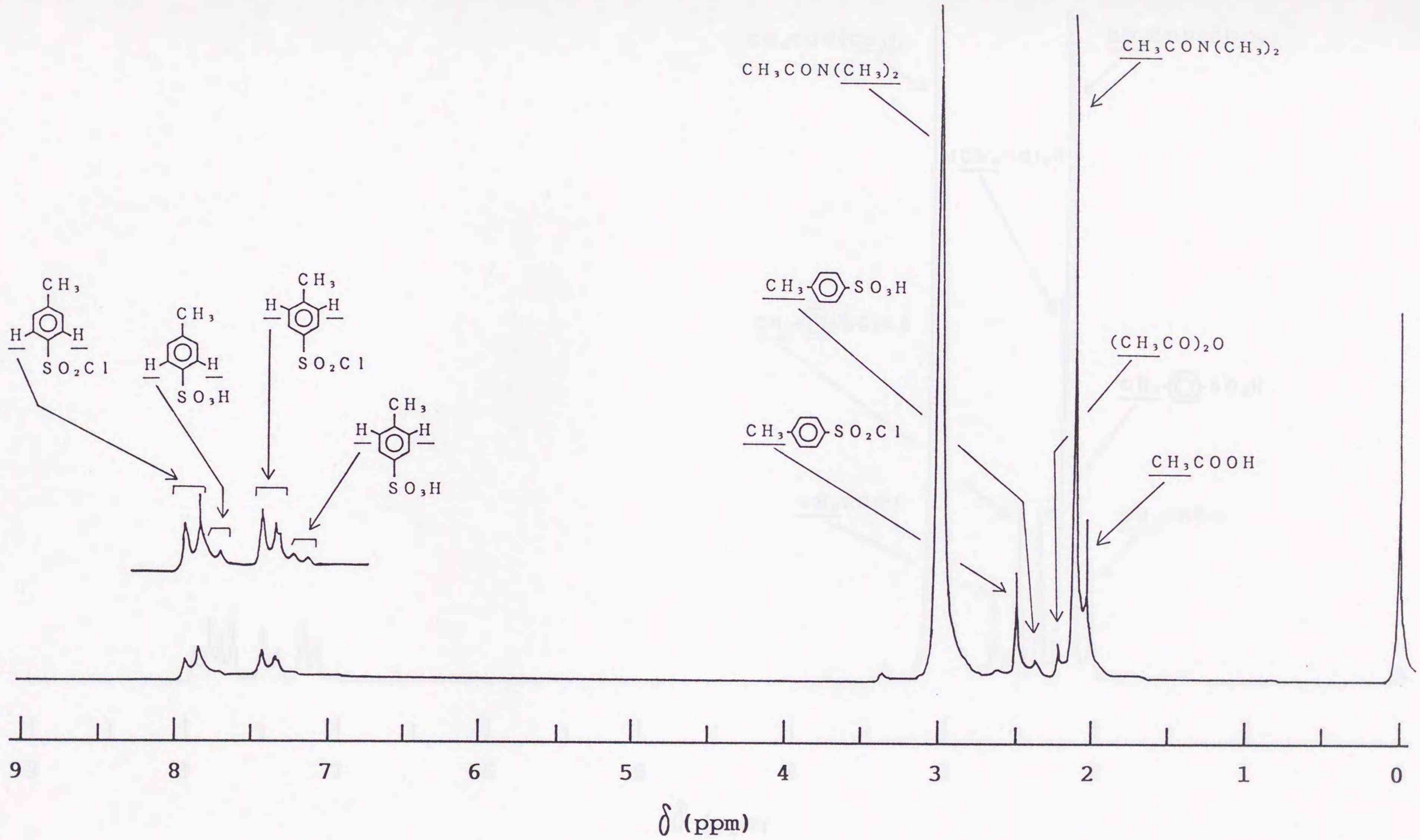


Fig. 3.13. (1) 1H NMR spectra of DMAc/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems stood for 1 hr at 50 C after the preparation.

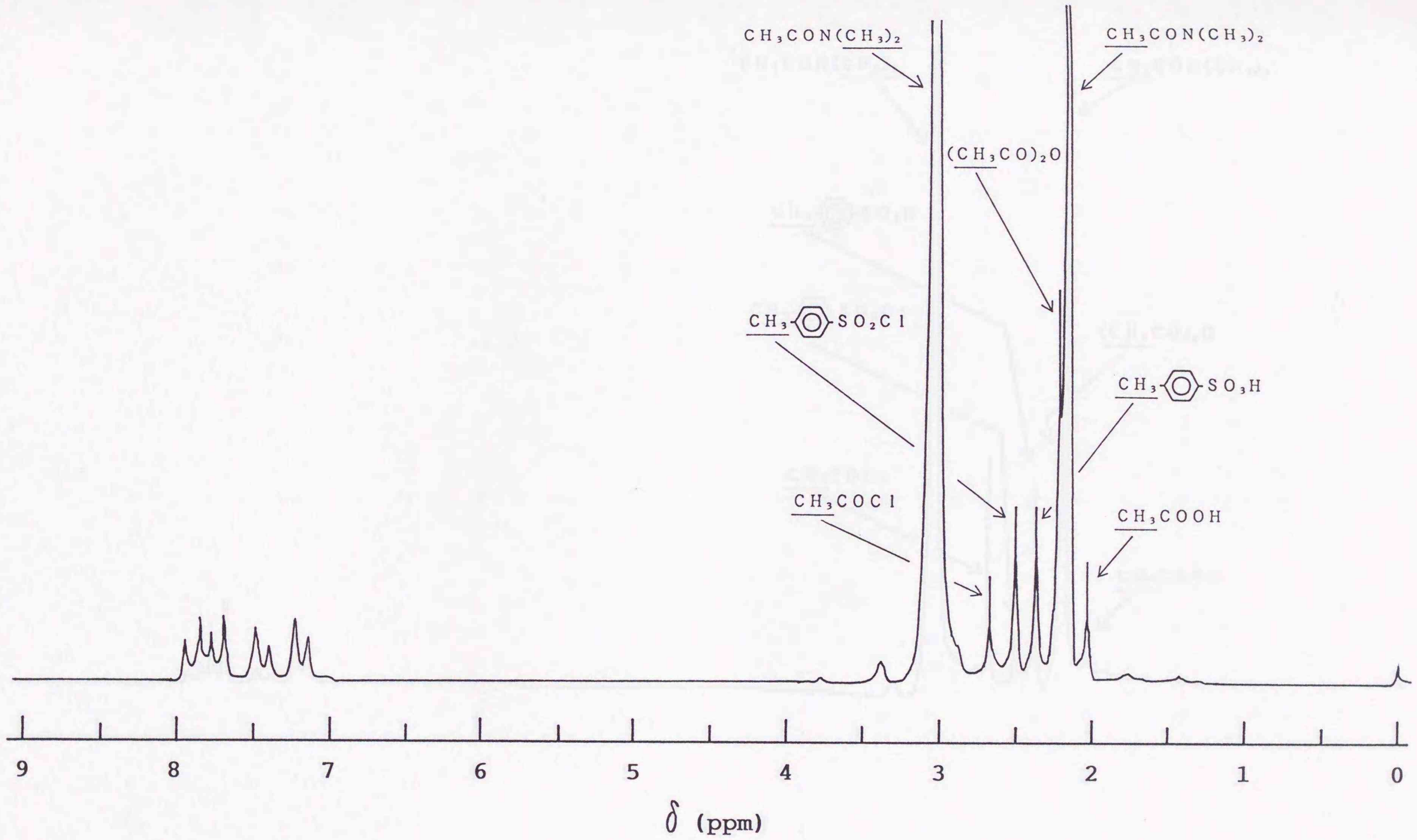


Fig. 3.13.(2) 1H NMR spectra of DMAc/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems stood for 4 hr at 50 C after the preparation.

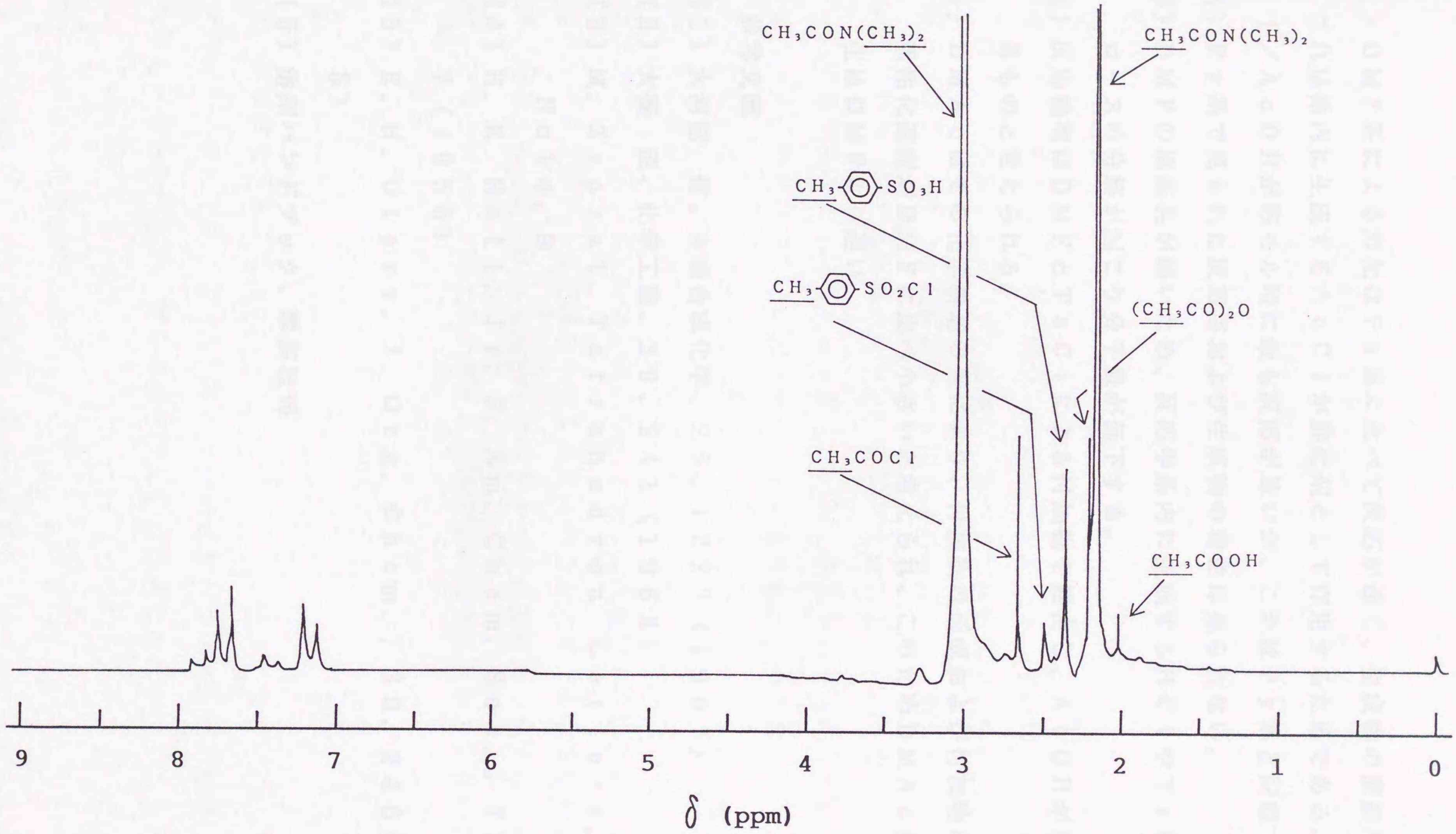


Fig. 3.13.(3) 1H NMR spectra of DMAc/TsCl/AcOH (TsCl/AcOH=2:2) systems stood for 20 hr at 50 C after the preparation.

（1）ＤＭＦ系による酢化はＰｙ系に比べて反応が速く、生成物の置換度も高い。これは系内に生成するＡｃＣｌが酢化剤として作用するためである。　ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨが等モル時に最も反応が速いが、これはＰｙ系と同様であった。

（2）Ｐｙ系で見られた反応浴および生成物の着色は見られない。

（3）ＤＭＦの塩基性が弱いため、反応中系内に生成するＨＣｌやＴｓＯＨでセルロースの分解が起こり分子量が低下する。

（4）反応機構はＤＭＦとＴｓＣｌによる付加物を経由し、ＡｃＯＨが活性化されるものと考えられる。

（5）ＤＭＡｃはその化学構造の差により、付加物の形成および付加物のＡｃＯＨ活性化速度がＤＭＦに比べ小さいと考えられ、このためＤＭＡｃ系による酢化はＤＭＦより遅い。

5．参考文献

〔1〕大河原　信、有機合成化学、２５、１２２３（１９６７）

〔2〕大饗　茂、化学工業、１９、２４１（１９６８）

〔3〕M．Ｚａｏｒａｌ，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔｅｒｓ，１９６０，Ｎｏ１４，９

〔4〕Ｈ．Ｋ．Ｈａｌｌ，Ｊｒ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，７８，２７１７（１９５６）

〔5〕Ｅ．Ｈ．Ｕｌｅｒｙ，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，３０，２４６４（１９６５）

〔6〕溶剤ハンドブック、講談社刊

第４章　高級脂肪酸およびその他のカルボン酸によるセルロースのエステル化

1．緒　言

セルロースのエステル化反応の中でプロピオネート、ブチレートなどの低級カルボン酸エステルはアセテートと同様にそれぞれの酸無水物と酸触媒を用いて容易に合成され得る。　しかし、炭素数が５以上の高級カルボン酸エステルはもはや酸無水物を用いる方法では困難であり、一般的な合成法としては酸塩化物をＰｙ、ＤＭＦなどの塩基性溶媒中で反応させる［１］か、無水トリフルオロ酢酸［２］あるいは無水クロル酢酸［３］などの強酸無水物と高級脂肪酸を反応させる方法などがある。　また安息香酸などの芳香族酸エステルも同様な方法［４］の他、アルカリセルロースと酸塩化物の反応［５］が知られている。

前章までに、ＰｙあるいはＤＭＦ中、ＴｓＣｌ存在下では酢酸によって高置換度のセルロースアセテートが得られることを述べてきたが、本章では酢化反応に有効であったこれらの系を用いてオクタン酸などの高級脂肪酸、アクリル酸などの不飽和酸、安息香酸および種々の置換安息香酸などの芳香族カルボン酸によるセルロースのエステル化を検討した。

2．実　験

2．１．試料および前処理

セルロース試料としては、これまでと同様精製パルプ（Ｎ材）を４０メッシュとし、水前処理を行った後、用いる溶媒で洗浄、置換した。

2．２．エステル化反応

基本的には前章までの酢化反応と同様である。　ただ、Ｐｙ系、ＤＭＦ系ともにＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２において最も反応が速かったことから、ここでは用

いるＴｓＣｌ／カルボン酸のモル比はすべて、セルロースのＯＨ基当り２：２とした。　反応は５０℃で２０時間とした。　また反応終了後生成物を得る操作は、水中では未反応のカルボン酸が析出する場合があるため、エタノール中へ投入して生成物を得た。

２．３．生成物の分析

酢化物の置換度測定に用いたケン化法ではケン化できない生成物が多く、その場合は元素分析および収量からＤＳを計算した。　ＩＲおよび^{1} ＨＮＭＲの測定は前章までと同様に行った。

３．結果および考察

３．１．高級脂肪酸および安息香酸によるエステル化

高級脂肪酸としては吉草酸（炭素数５）、オクタン酸（同８）、ラウリン酸（同１２）およびステアリン酸（同１８）を用いた。　Ｐｙ系によるこれらの脂肪酸のエステル化反応では、ＡｃＯＨの場合と同様、反応の進行にともなって反応浴はオレンジないし赤かっ色を呈したが、洗浄後得られた生成物は吉草酸および安息香酸の場合はほとんど白色、その他もうすい黄色を呈しているにすぎず、ＡｃＯＨの時のような茶～こげ茶色の濃い着色はなかった。　得られたこれらのエステルのＤＳは２．６～３．０と高く、この点に関してもＡｃＯＨの場合と異なる傾向を示した。反応中繊維の膨潤は見られるもの、反応浴への溶解は見られなかった。いずれの脂肪酸の場合も、反応浴を室温で放置するとＰｙ／ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ系と同じＰｙ・ＴｓＯＨ塩が析出してくることから、反応は酢化と同じ機構で進むと考えられる。　しかし、このような酢化との違いが出てくる理由としては、系内に生成するアシル化剤が、ＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２の場合でも、ＡｃＯＨのときと異なり時間ともに減少しない事が考えられる。　そこで、吉草酸、ラウリン酸および安息香酸について、その反応浴を室温で２０時間放置した後セルロースを加えてエステル化を行ってみた。　その結果、いずれの酸を用いた場合でも得られたエステルのＤＳは調製直後の反応浴で得られたものとほぼ同じであった。　したがっ

て、アシル化剤が系内で比較的安定に存在していることが酢化の場合と異なる原因であることがわかった。　このことについては、後述するように置換安息香酸のところで^{1}ＨＮＭＲにより確認された。　このような酢化との違いが出る原因として次のように考えた。　安息香酸ではα－水素が存在せず、また高級脂肪酸には存在するもののアルキル鎖の効果でα－炭素の電荷が分散されるためにα－水素の脱離、すなわちＡｃＯＨの場合にケテンを生じるような反応が起こりにくく、したがって黒色物質は生成せず、アシル化剤がその生成に消費されることなく系内に残っているためと考えられる。　プロピオン酸で試したところ、２０時間放置した反応浴により得られたＤＳは２．２０で、直後のそれ２．５７より幾分低かった。　これはアルキル鎖の効果が小さいためと考えられる。

図４．１にこれらの脂肪酸および安息香酸により得られた生成物のＩＲスペクトルを示した。　高級脂肪酸のエステルには共通して

エステルのＣ＝Ｏ伸縮	１７５０	ｃｍ$^{-1}$
エステルのＣ－Ｏ伸縮	１１６０	
メチル、メチレンのＣ－Ｈ変角	１３８０、１４６０	
メチル、メチレンのＣ－Ｈ伸縮	２８５０、２９６０	

の各吸収が見られ、また安息香酸エステルでは

エステルのＣ＝Ｏ伸縮	１７３０	ｃｍ$^{-1}$
エステルのＣ－Ｏ伸縮	１２６０	
芳香環のＣ＝Ｃ伸縮	１４５０～１６００	
芳香環のＣ－Ｈ伸縮	３０５０	

に芳香族酸エステルの特性吸収が見られる。　またセルロースのＯＨに基づく吸収（３４００ｃｍ$^{-1}$付近）はほとんど消え、ＤＳが高いことを示している。　以上より本系は酢化ばかりでなく、高級脂肪酸や安息香酸エステルの調製にも有効であることが確認された。

次にＤＭＦ系により、同様に得られたオクタン酸、ステアリン酸および安息香酸エステルのＩＲスペクトルを図４．２に示す。　脂肪族ではＰｙ系で得られたエステルと同様な吸収を示し、対応するセルロースエステルが生成していることが確

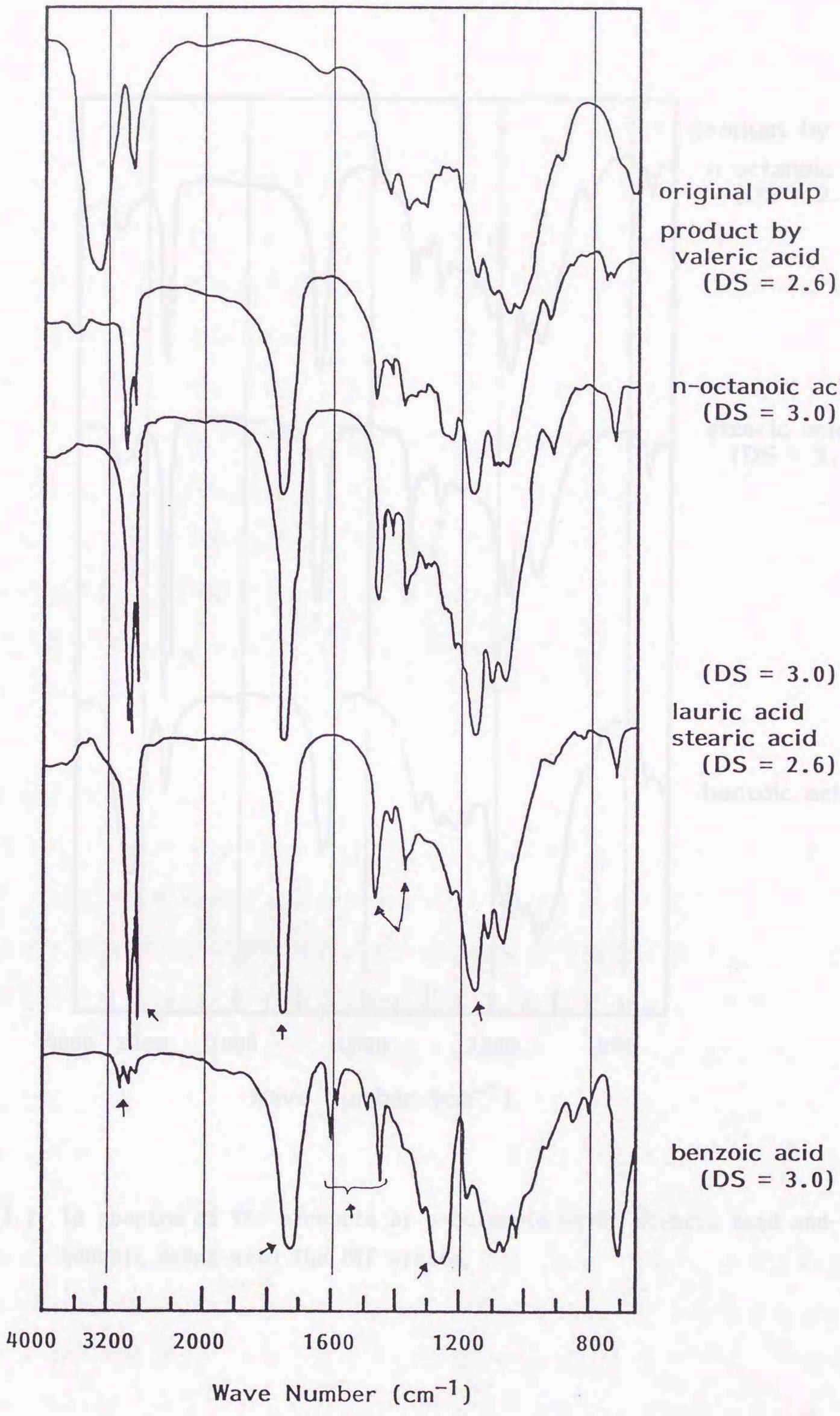


Fig. 4.1. IR spectra of original pulp, the products by valeric acid, n-octanoic acid, lauric acid, stearic acid and benzoic acids with the Py system.

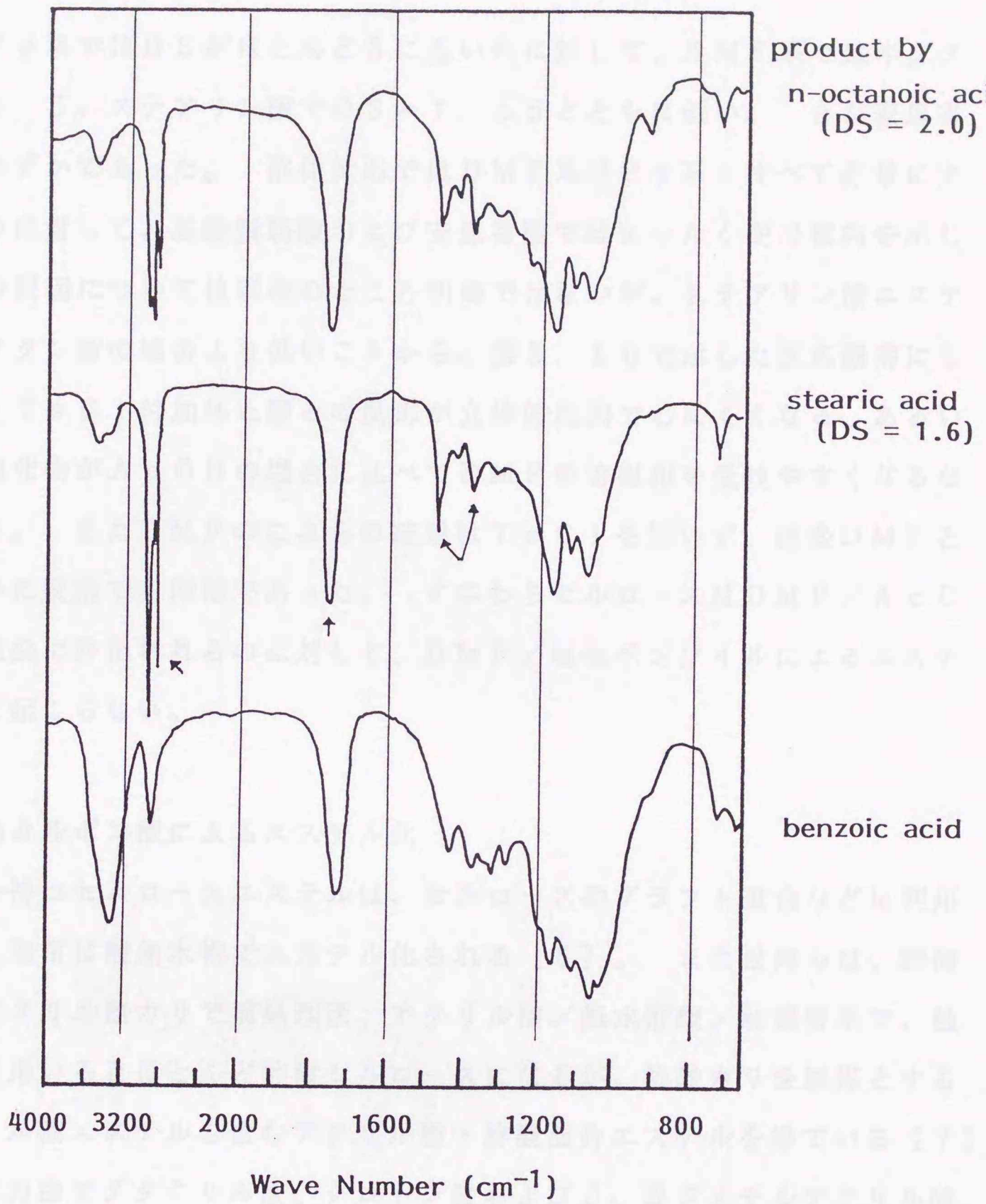


Fig. 4.2. IR spectra of the products by n-octanoic acid, stearic acid and benzoic acids with the DMF system.

かであるが、Ｐｙ系ではＤＳがほとんど3に近いのに対して、ＤＭＦ系ではオクタン酸でＤＳ＝２．０、ステアリン酸でＤＳ＝１．５５とともに低い。　また安息香酸では反応はわずかであった。　酢化反応ではＤＭＦ系はＰｙ系に比べて非常に効果的であったのに対して、高級脂肪酸および安息香酸ではまったく逆の傾向を示している。　この原因については現在のところ明確ではないが、ステアリン酸エステルのＤＳがオクタン酸の場合より低いことから、図３．１０で示した反応機構において、ＤＭＦ・ＴｓＣｌ付加体と酸との反応が立体的原因でしにくくなる、あるいは生成した酸塩化物がＡｃＯＨの場合に比べてＤＭＦの溶媒和を受けやすくなるなどが考えられる。　またＤＭＦのこれらの結果はＴｓＣｌを用いず、直接ＤＭＦと酸塩化物を用いた反応でも同様であった。　すなわちセルロースはＤＭＦ／ＡｃＣｌによりほぼ完全に酢化されるのに対して、ＤＭＦ／塩化ベンゾイルによるエステル化はほとんど起こらない。

３．２．不飽和カルボン酸によるエステル化

二重結合を持つセルロースエステルは、セルロースのグラフト重合などに利用可能であるが、通常は酸無水物でエステル化される［６］。　また松崎らは、酢酸カリあるいはアクリル酸カリで前処理後、アクリル酸／無水酢酸／触媒野系で、触媒として硫酸を用いるとほとんど酢酸セルロースになるが、酢酸カリを触媒とすると大量のアクリル酸エステルを含むアクリル酸・酢酸混合エステルを得ている［７］。　また同様な方法でメタクリル酸、クロトン酸およびβ、βジメチルアクリル酸と酢酸の混合エステルを得ている［８］。　本研究に用いた系が不飽和カルボン酸のセルロースエステルに有効かどうかを検討した。　不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびケイ皮酸を用いた。　図４．３および４．４に、Ｐｙ系およびＤＭＦ系をもちいて得らた生成物のＩＲスペクトルを示した。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸エステルでは、共通して１７３５－１７４０ｃｍ$^{-1}$にエステルのＣ＝Ｏ，１１９０ｃｍ$^{-1}$にエステルのＣ－Ｏが見られる他、１６３５ｃｍ$^{-1}$に不飽和のＣ＝Ｃ伸縮の吸収があり、それぞれ対応するエステルが生成していると考えられる。　また、ケイ皮酸エステルには１７２０ｃｍ$^{-1}$、１１

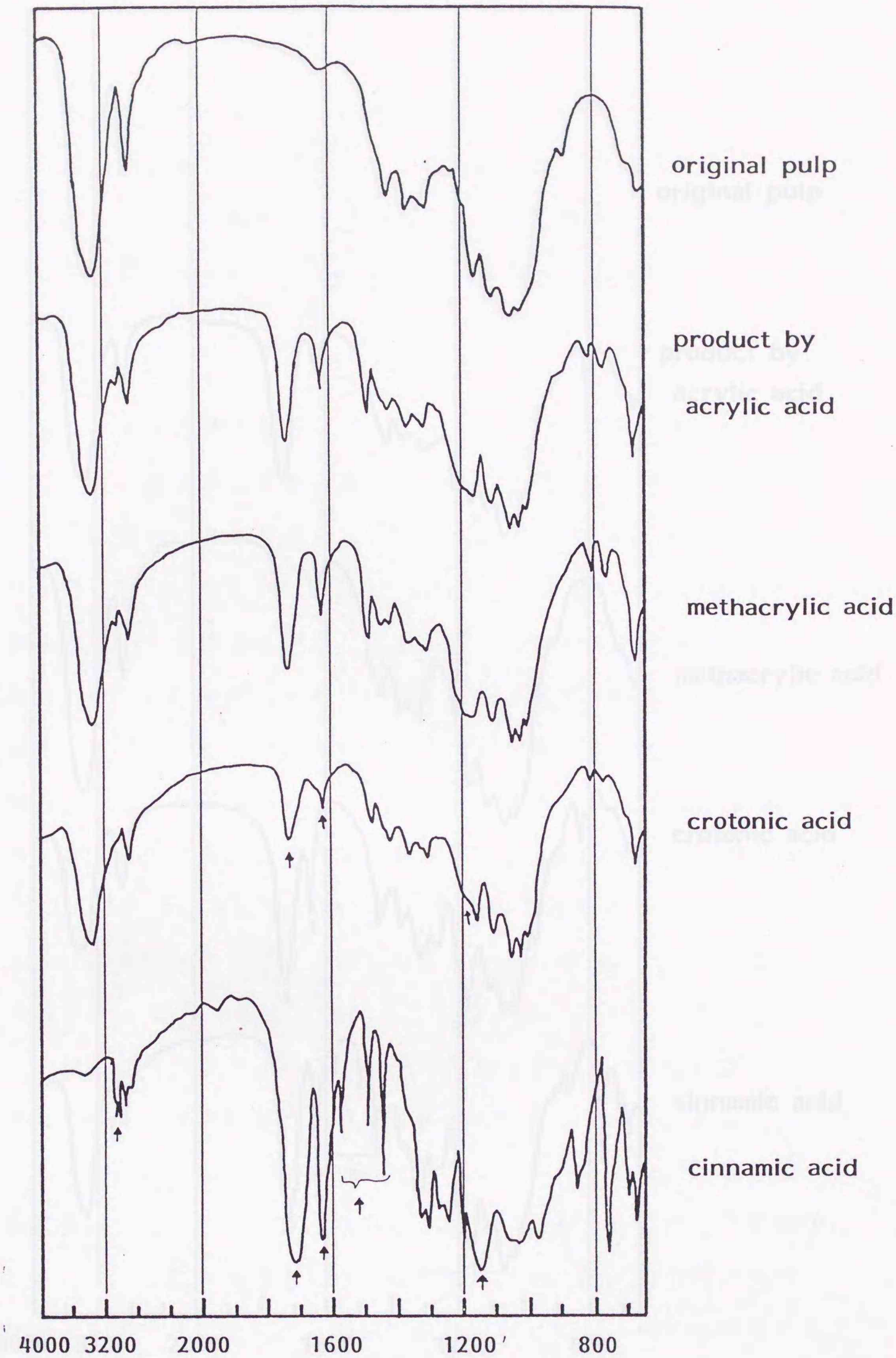


Fig. 4. 3. IR spectra of original pulp and the products by acrylic, methacrylic, crotonic and cinnamic acid with the Py system.

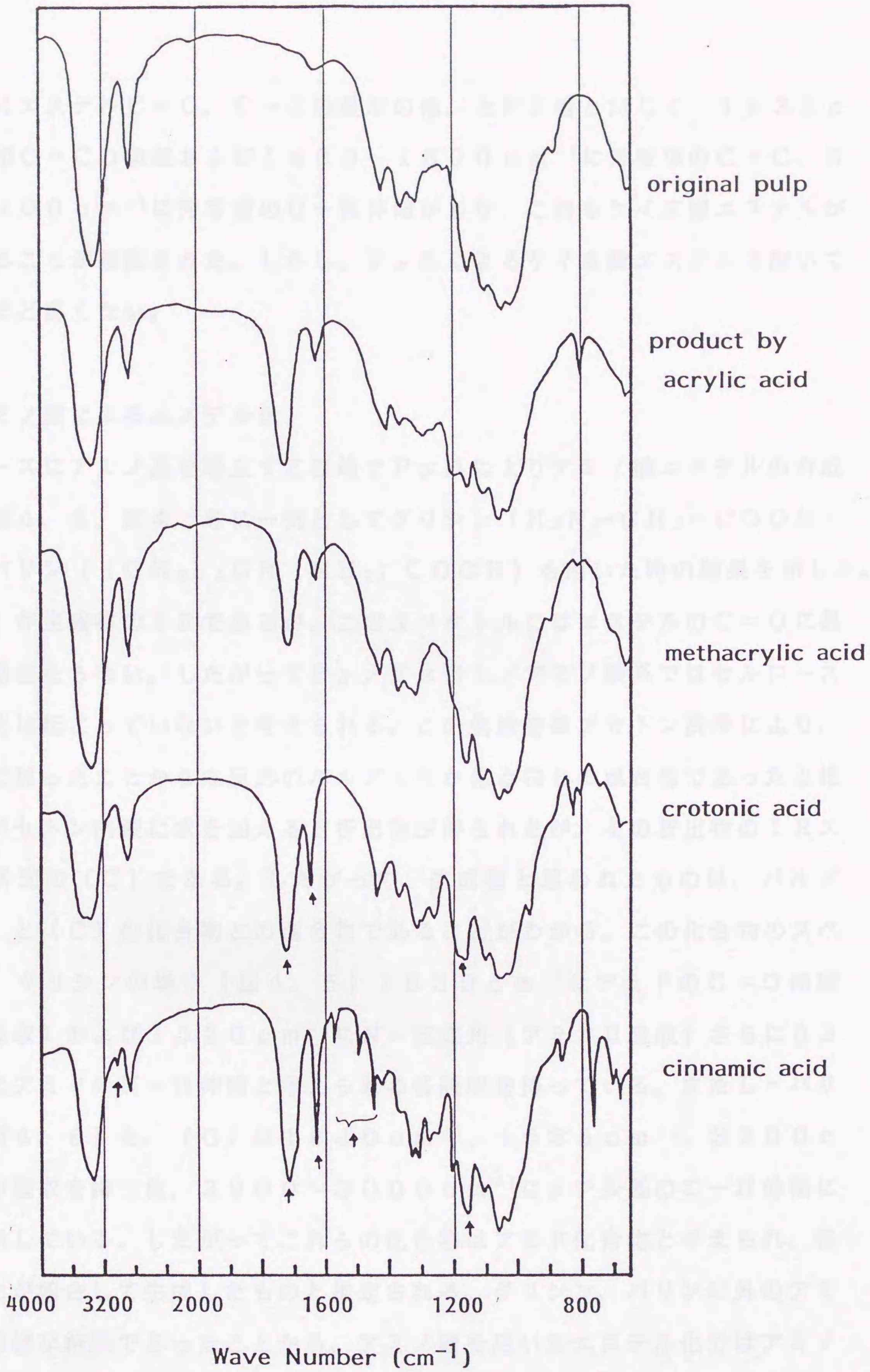


Fig. 4. 4. IR spectra of original pulp and the products by acrylic, methacrylic, crotonic and cinnamic acid with the DMF system.

60cm^{-1}にエステルC＝O、C－Oの吸収の他、上記3者と同じく　1635cm^{-1}に不飽和C＝Cの吸収および1400～1600cm^{-1}に芳香環のC＝C、3000～3100cm^{-1}に芳香環のC－H伸縮があり、これもケイ皮酸エステルが生成していることが確認された。しかし、Py系によるケイ皮酸エステルを除いてDSはそれほど高くない。

3．3．アミノ酸によるエステル化

セルロースにアミノ基を導入する目的でPy系によりアミノ酸エステルの合成を試みた。図4．5、図4．6に一例としてグリシン（H_2N-CH_2-COOH）およびL－バリン（$(CH_3)_2CH(NH_2)COOH$）を用いた時の結果を示した。各図の（B）が生成物のIRであるが、このスペクトルにはエステルのC＝Oに基づく吸収が見当たらない。したがってPy／TsCl／アミノ酸系ではセルロースのエステル化は起こっていないと考えられる。この生成物はアセトン洗浄により、元のパルプに戻ったことから未反応のパルプと何か化合物との混合物であったと推定される。アセトン洗液に水を加えると析出物が得られたが、その析出物のIRスペクトルは各図の（C）である。したがって、生成物と思われたものは、パルプ（各図のA）と（C）の化合物との混合物であることがわかる。この化合物のスペクトルには、グリシンの場合（図4．5）1630cm^{-1}にアミドのC＝O伸縮（アミドI吸収）および1520cm^{-1}にN－H変角（アミドII吸収）さらに3300cm^{-1}にアミドのN－H伸縮と考えられる各吸収を持っている。またL－バリンの場合（図4．6）も、（C）は1640cm^{-1}、1535cm^{-1}、3300cm^{-1}に同様の吸収を持つ他、2900～3000cm^{-1}にメチル基のC－H伸縮による吸収を示している。したがってこれらの化合物はアミド化合物と考えられ、各アミノ酸同士が縮合して生成したものと推定される。グリシン、バリン以外のアミノ酸も全く同様な結果であったことから、アミノ酸を用いたエステル化ではアミノ酸のアミノ基へのアシル化がセルロースの－OHのアシル化に優先して起こる。（4．1式）

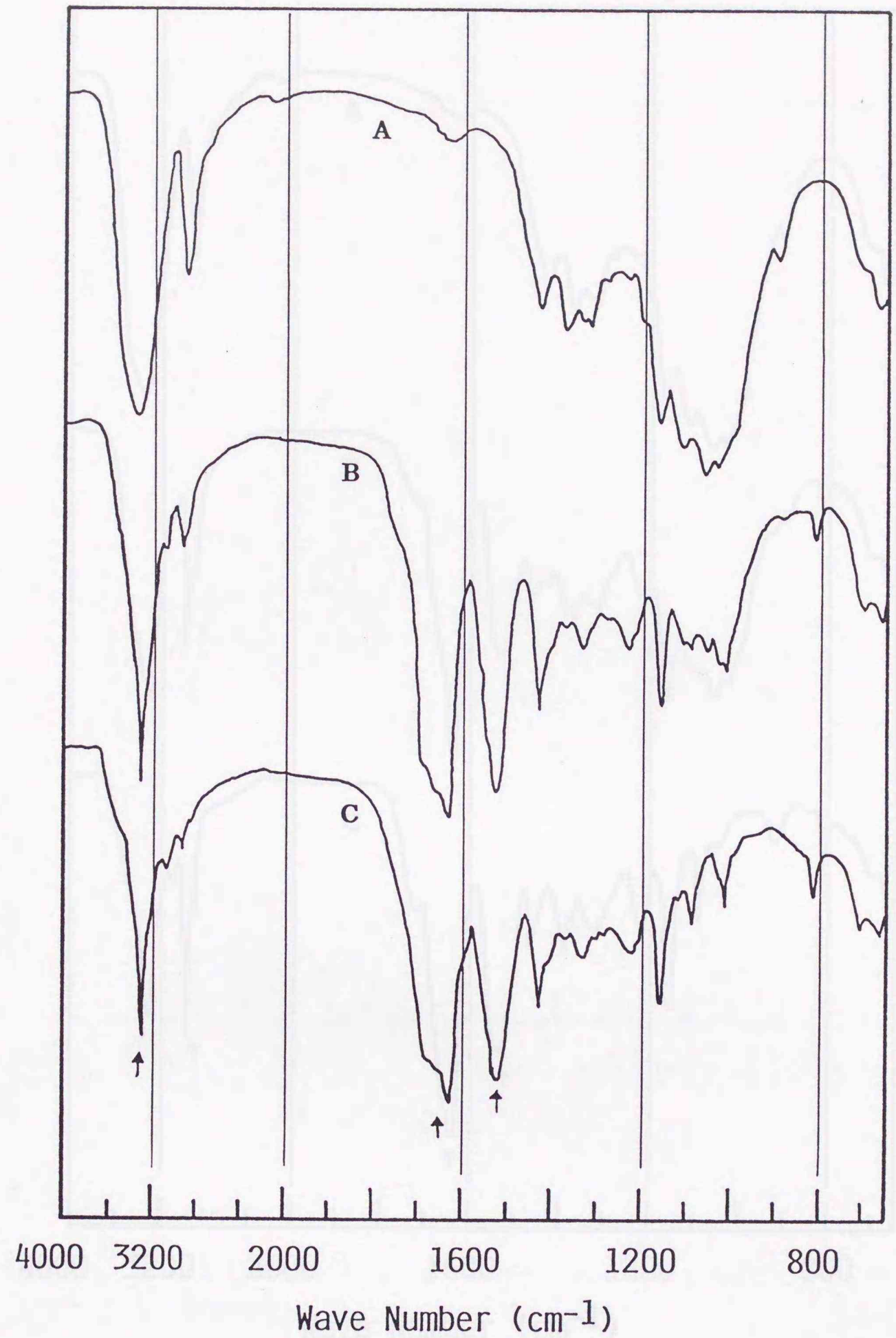


Fig. 4.5. IR spectra of (A) original pulp, (B) product obtained with Py/TsCl/glycine and (C) a compound obtained from (B) by the washing with acetone.

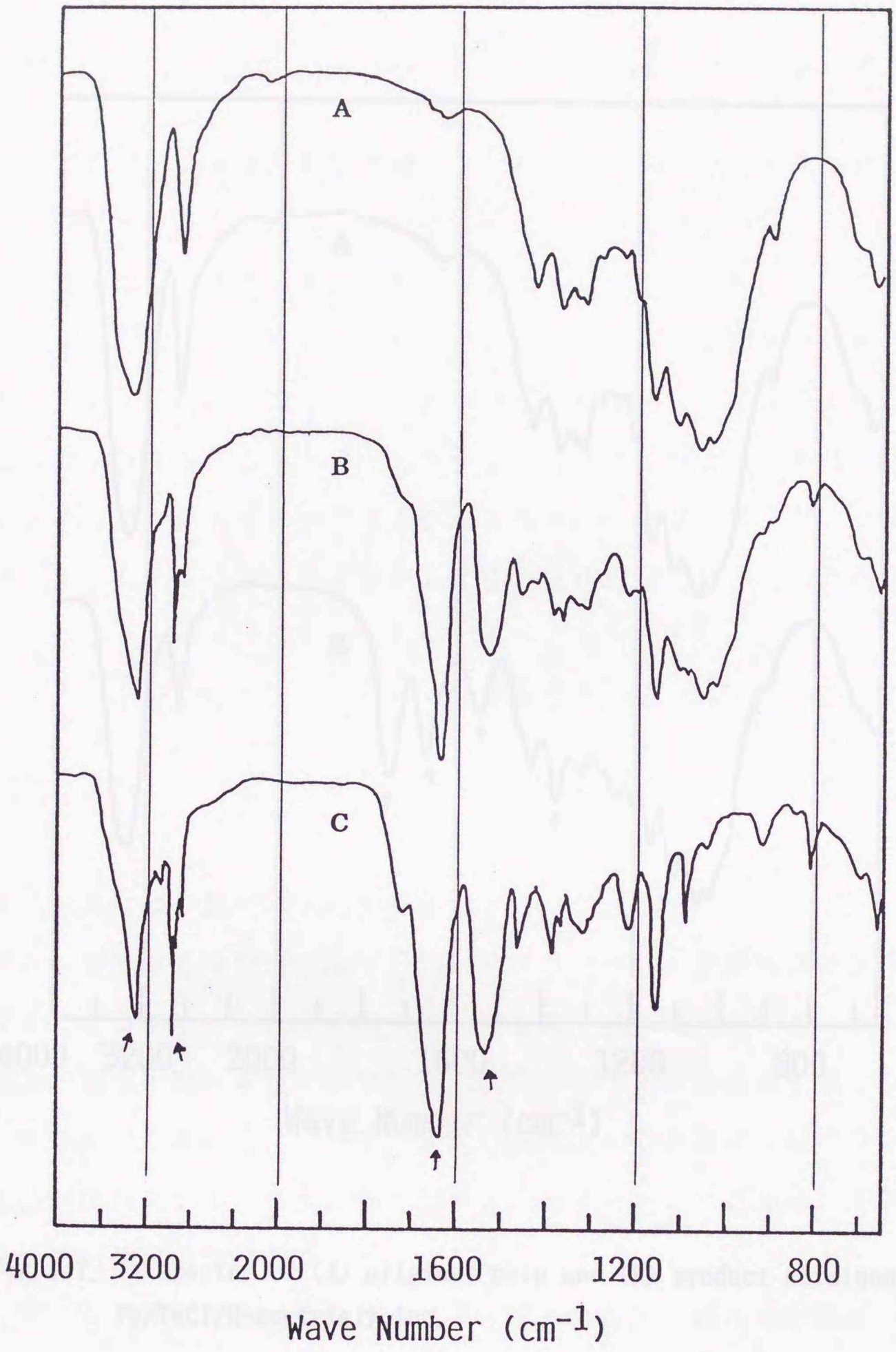


Fig. 4.6. IR spectra of (A) original pulp, (B) product obtained with Py/TsCl/L-valine and (C) a compound obtained from (B) by the washing with acetone.

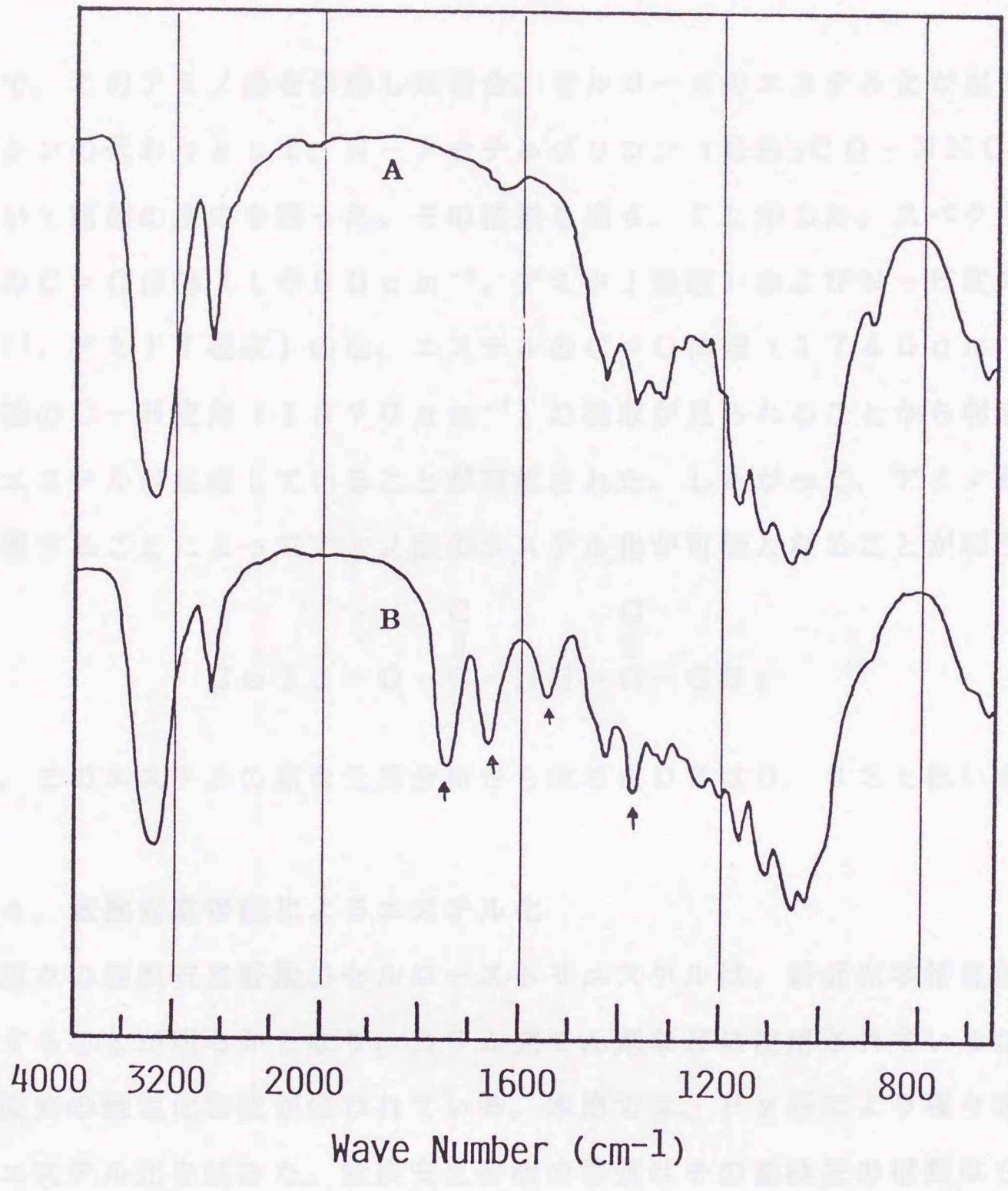


Fig. 4.7. IR spectra of (A) original pulp and (B) product obtained with Py/TsCl/N-acetylglycine.

$$nH_2N\text{-}CR(H)COOH \xrightarrow{Py/TsCl} \left[NH-CR(H)-CO\right]_n$$

そこで、このアミノ基を保護した場合、セルロースのエステル化が起こると考え、グリシンの代わりとして、Ｎ－アセチルグリシン（$CH_3CO-NHCH_2COOH$）を用いて同様の反応を行った。その結果を図４．７に示した。スペクトルには、アミドのＣ＝Ｏ伸縮（１６６０cm^{-1}、アミドＩ吸収）およびＮ－Ｈ変角（１５４０cm^{-1}、アミドＩ吸収）の他、エステルのＣ＝Ｏ伸縮（１７４０cm^{-1}）およびメチル基のＣ－Ｈ変角（１３７０cm^{-1}）の吸収が見られることから相当するセルロースエステルが生成していることが確認された。したがって、アミノ基を適当な基で保護することによってアミノ酸のエステル化が可能となることが明らかとなった。

$$Cell-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

なお、このエステルの場合元素分析から求めたＤＳは０．３３と低いものであった。

３．４．置換安息香酸によるエステル化

種々の置換安息香酸のセルローストリエステルは、最近光学活性体の分離機能を有することが明らかとなり、カラム充てん剤などに使用されているが、その調製には従来の酸塩化物法が使われている。本節では、Ｐｙ系により種々の置換安息香酸のエステル化を試みた。置換安息香酸の性質はその置換基の種類はもちろんのこと、その置換位置によっても影響を受ける。表４．１にここで用いた置換安息香酸の種類とその酸解離定数を示した。

まず、ニトロ安息香酸によりそのエステル化速度を調べた。図４．８に各異性体でエステル化した場合の反応速度を示した。各異性体間、特にｏ－とｍ－，ｐ－ではその酸解離定数に大きな差があるにもかかわらず、反応性には大きな差は見られない。反応は初期のうちから急速に進行し、５０℃、２時間でいずれの異性体もＤＳ≒３のエステル化を与え、反応浴中に溶解した。この場合も高級脂肪酸のエステル化と同様、酢化に比べると反応が速く高ＤＳの生成物を与えることがわかる。

Table 4.1. Substituted Benzoic Acids used in this Work and Acidity Constants Ka of thier Isomers.

Substituent	Ka × 10^{-5}		
	o −	m −	p −
$-NO_2$	670	32	36
−Cl	120	15.1	10.3
$-CH_3$	12.4	5.4	4.2
$-OCH_3$	8.2	8.2	3.3

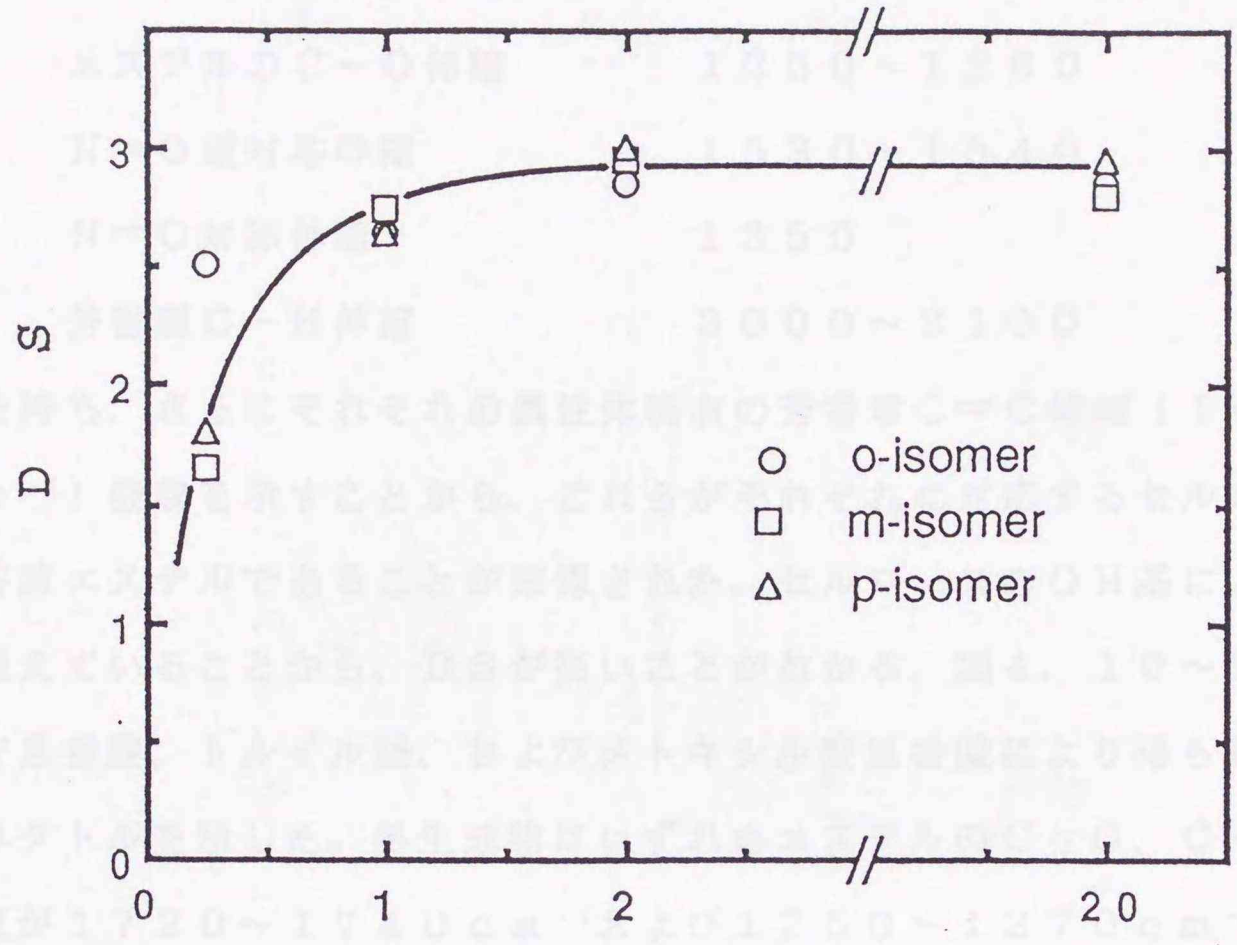


Fig. 4.8. The rate of esterification with Py/TsCl/nitrobenzoic acids (o-, m- and p-isomers).

図４．９に反応２０時間後に得られたニトロ安息香酸エステルのＩＲスペクトルを示した。各異性体のセルロースエステルは共通して

エステルのＣ＝Ｏ伸縮	１７４０ｃｍ$^{-1}$
エステルのＣ－Ｏ伸縮	１２５０～１２６０
Ｎ＝Ｏ逆対称伸縮	１５３０～１５４０
Ｎ＝Ｏ対称伸縮	１３５０
芳香環Ｃ－Ｈ伸縮	３０００～３１００

の吸収を持ち、さらにそれぞれの異性体特有の芳香環Ｃ＝Ｃ伸縮（１４００～１６００ｃｍ$^{-1}$）吸収を示すことから、これらがそれぞれに対応するセルロースのニトロ安息香酸エステルであることが確認された。セルロースのＯＨ基による吸収がほとんど消えていることから、ＤＳが高いことがわかる。図４．１０～図４．１２にクロロ安息香酸、トルイル酸、およびメトキシル安息香酸により得られた生成物のＩＲスペクトルを示した。各生成物はいずれもエステルのＣ＝Ｏ、Ｃ－Ｏ－Ｃに基づく吸収が１７２０～１７４０ｃｍ$^{-1}$および１２５０～１２７０ｃｍ$^{-1}$にあり、すべて相当するセルロースエステルであることを確認した。生成物は、ｏ－、ｐ－ニトロ安息香酸によるもの（薄い茶色）以外はすべて白色であった。表４．２に得られたすべてのエステルのＤＳを示した。表からわかる様に、Ｐｙ／ＴｓＣｌ／置換安息香酸系によるセルロースのエステル化では、置換基の種類や置換位置に関係なく高ＤＳのエステルが得られる。

次にｐ－アミノ安息香酸を用いて同様にエステル化を検討した。図４．１３にその結果を示したが、この場合も前述のアミノ酸と同様、ｐ－アミノ安息香酸の縮合物が生成し、セルロースのエステル化は起こらなかった。図４．１３（Ｃ）のスペクトルは、１６５０ｃｍ$^{-1}$にアミドのＣ＝Ｏ（アミドＩ吸収）、１５００ｃｍ$^{-1}$にアミドのＮ－Ｈ変角（アミドII吸収）、さらに３２５０～３３００ｃｍ$^{-1}$にアミドのＮ－Ｈ伸縮、１３２０ｃｍ$^{-1}$にＣ－Ｎ伸縮＋Ｎ－Ｈ変角の吸収をもち、アミド化合物であることを示している。アミノ酸の時と同様にアミノ基を保護したｐ－（Ｎ，Ｎ－ジメチル）アミノ安息香酸を用いた場合、図４．１４に示したように相当するセルロースエステルを調製することができた。

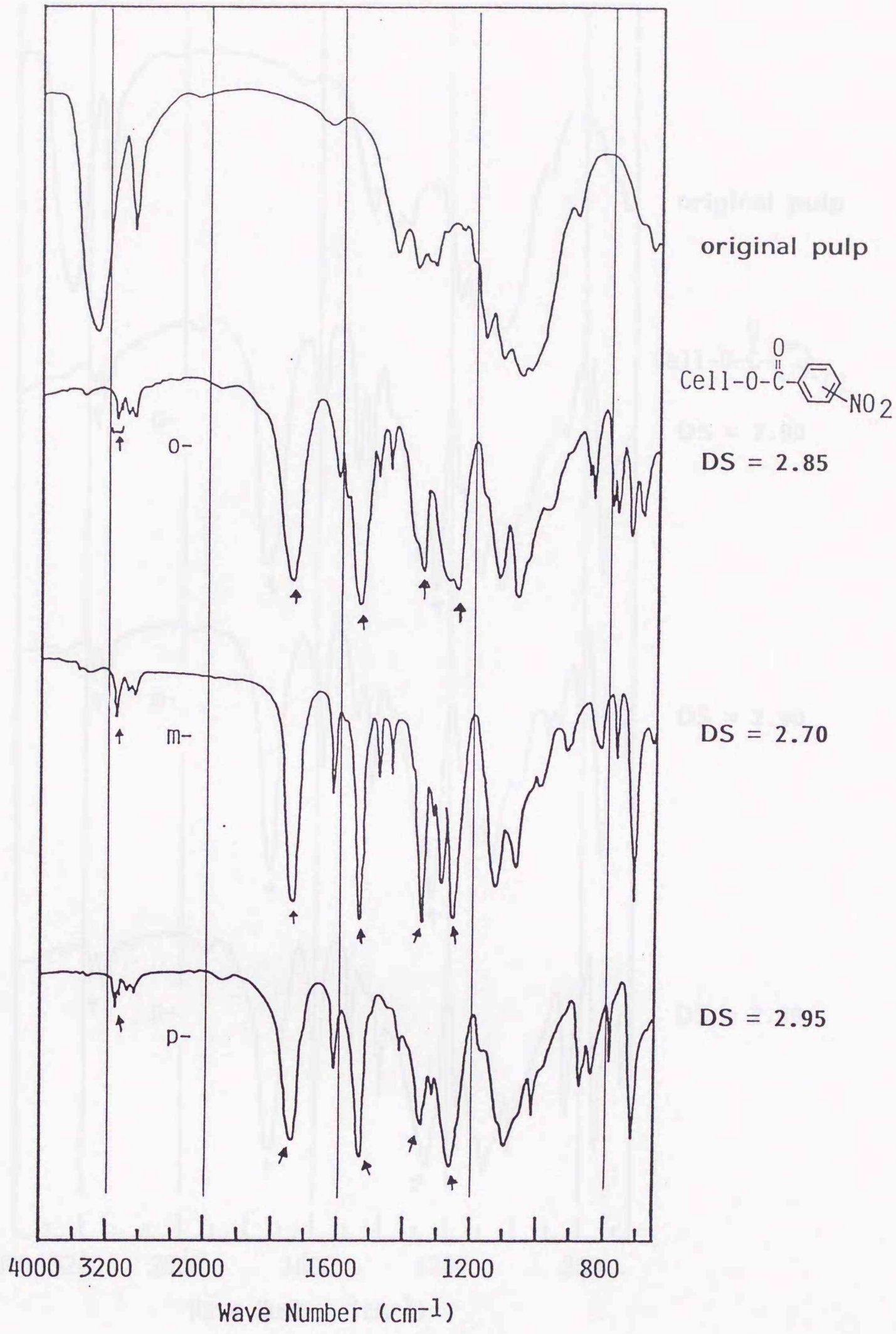


Fig. 4.9. IR spectra of original pulp and the products prepared with Py/TsCl/nitrobenzoic acids.

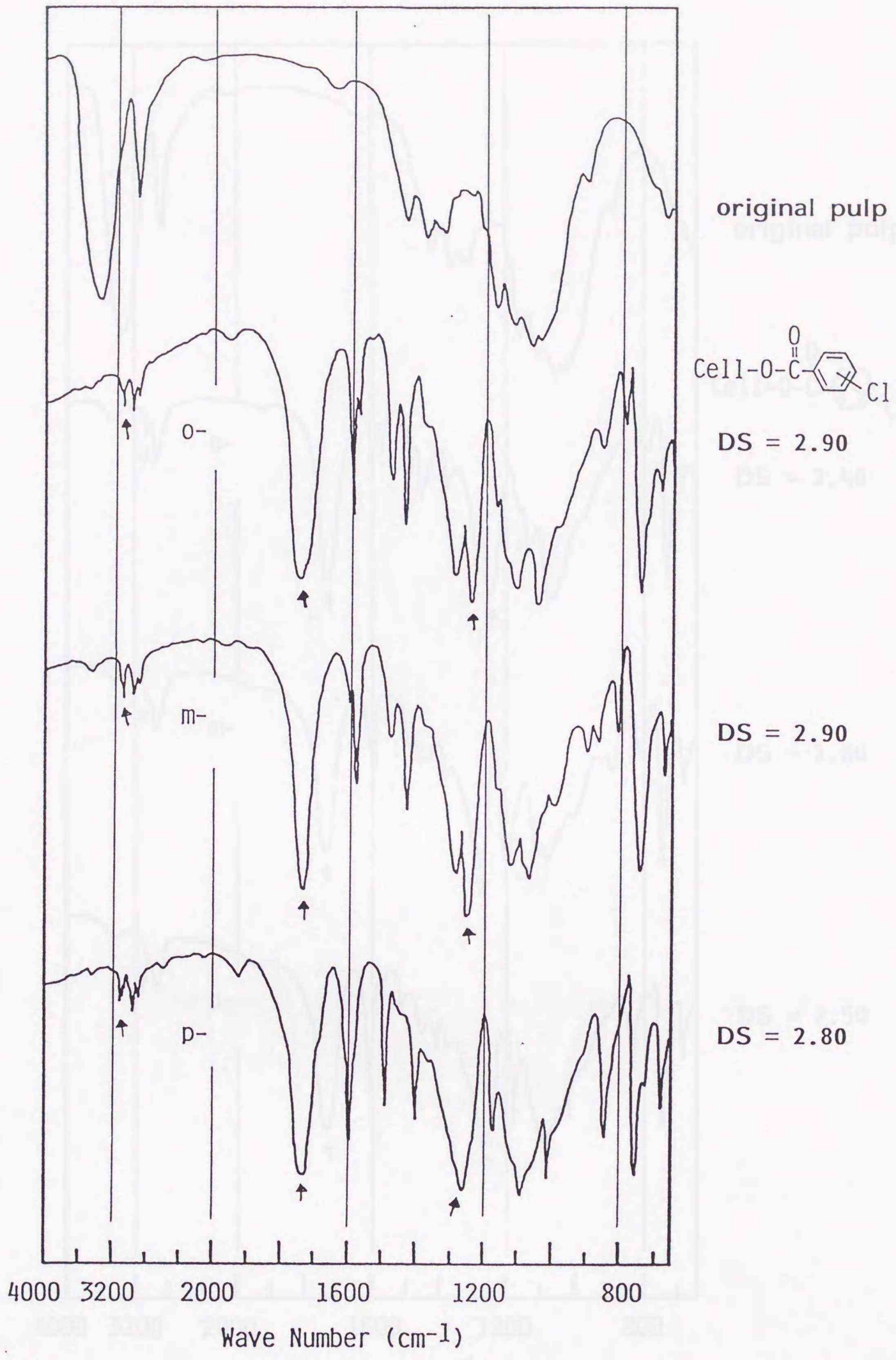


Fig. 4.10. IR spectra of original pulp and the products prepared with Py/TsCl/chlorobenzoic acids.

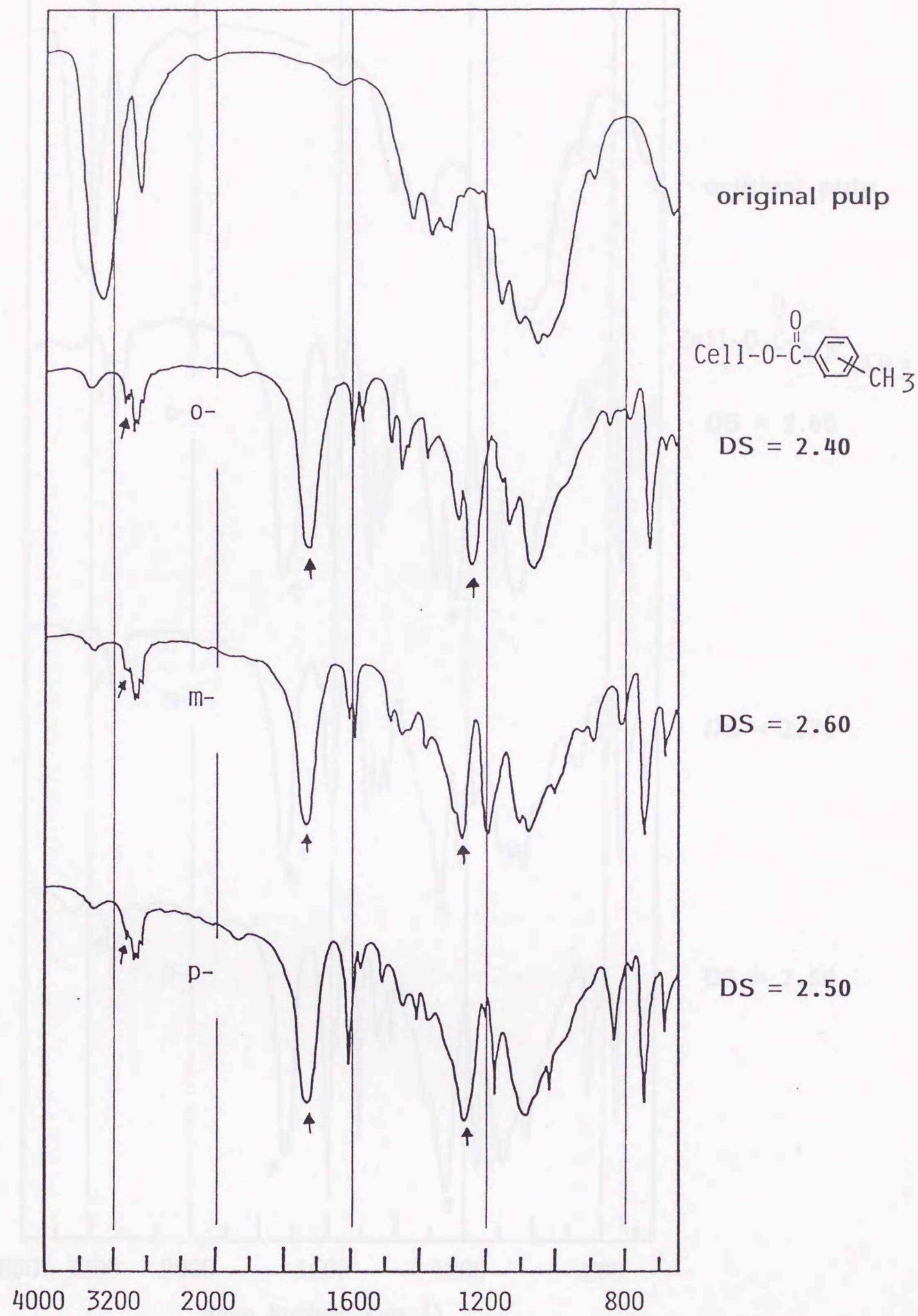


Fig. 4.11. IR spectra of original pulp and the products prepared with Py/TsCl/toluic acids.

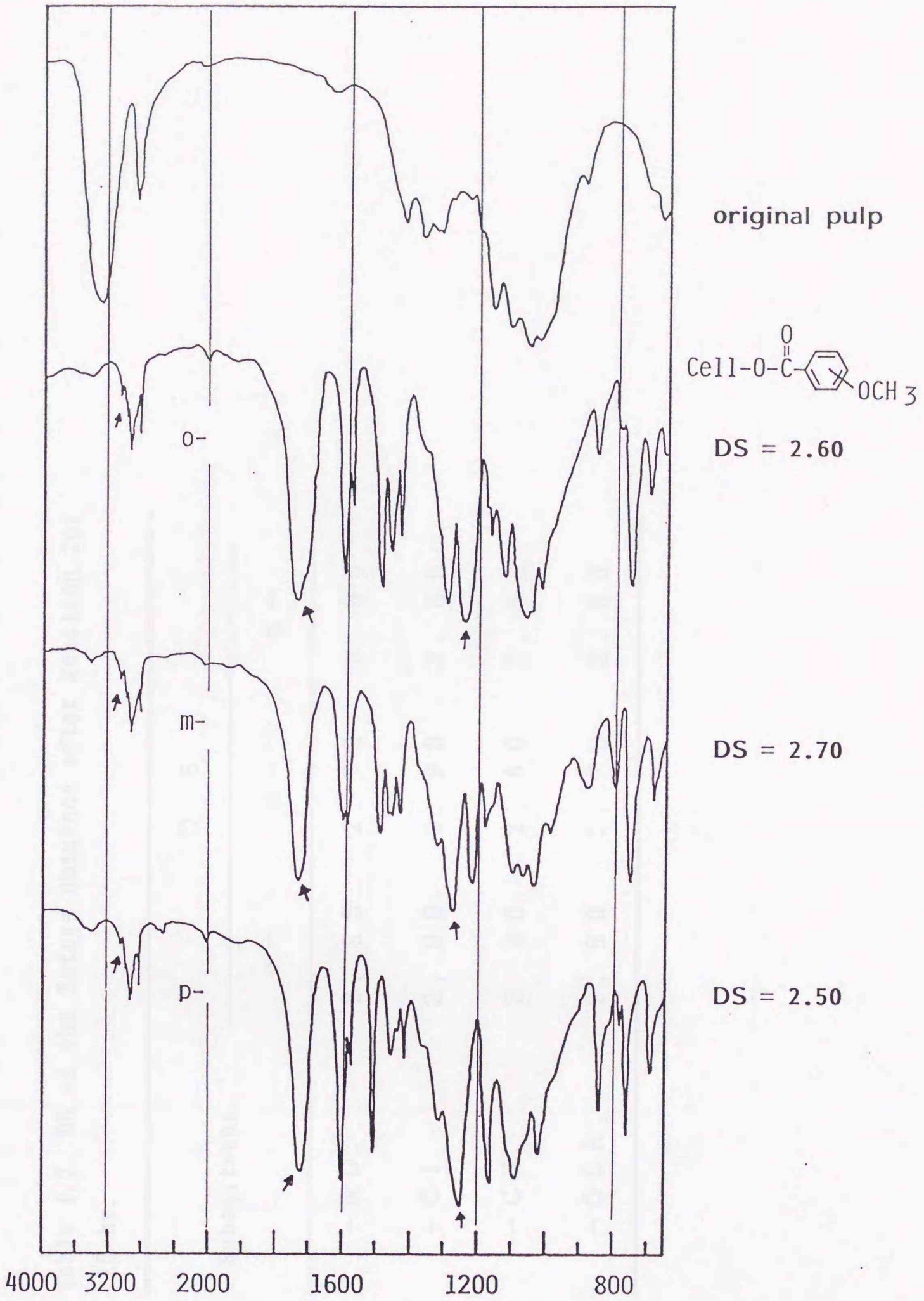


Fig. 4.12. IR spectra of original pulp and the products prepared with Py/TsCl/methoxylbenzoic acids.

Table 4.2. DS of the Esters obtained after Reaction for 20 hr.

Substituent	DS		
	o-	m-	p-
$-NO_2$	2.85	2.70	2.95
$-Cl$	2.90	2.90	2.80
$-CH_3$	2.40	2.60	2.50
$-OCH_3$	2.60	2.70	2.50

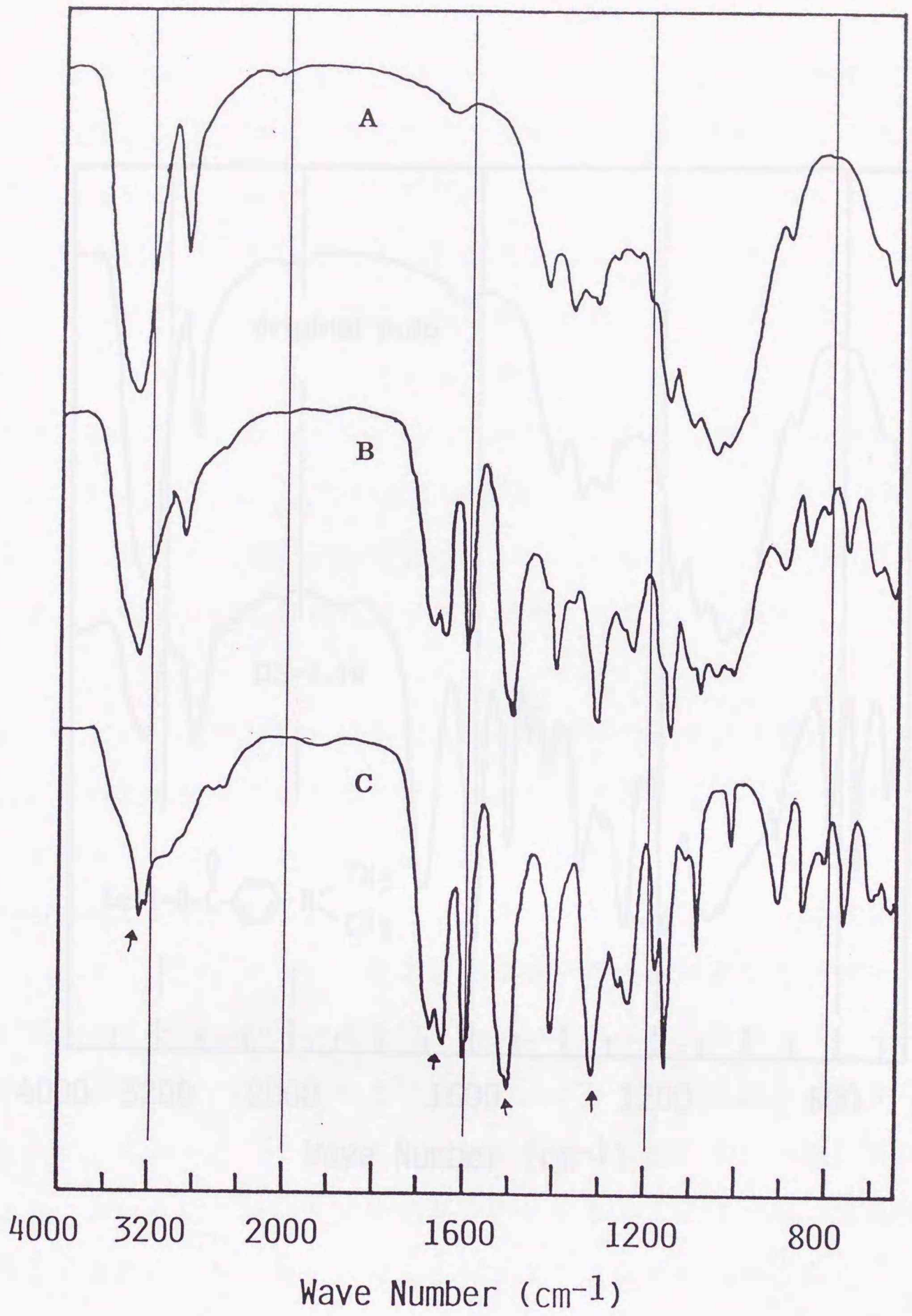


Fig. 4.13. IR spectra of (A) original pulp, (B) product obtained with Py/TsCl/p-aminobenzoic acid and (C) a compound obtained from (B) by the washing with 0.5N NaOH.

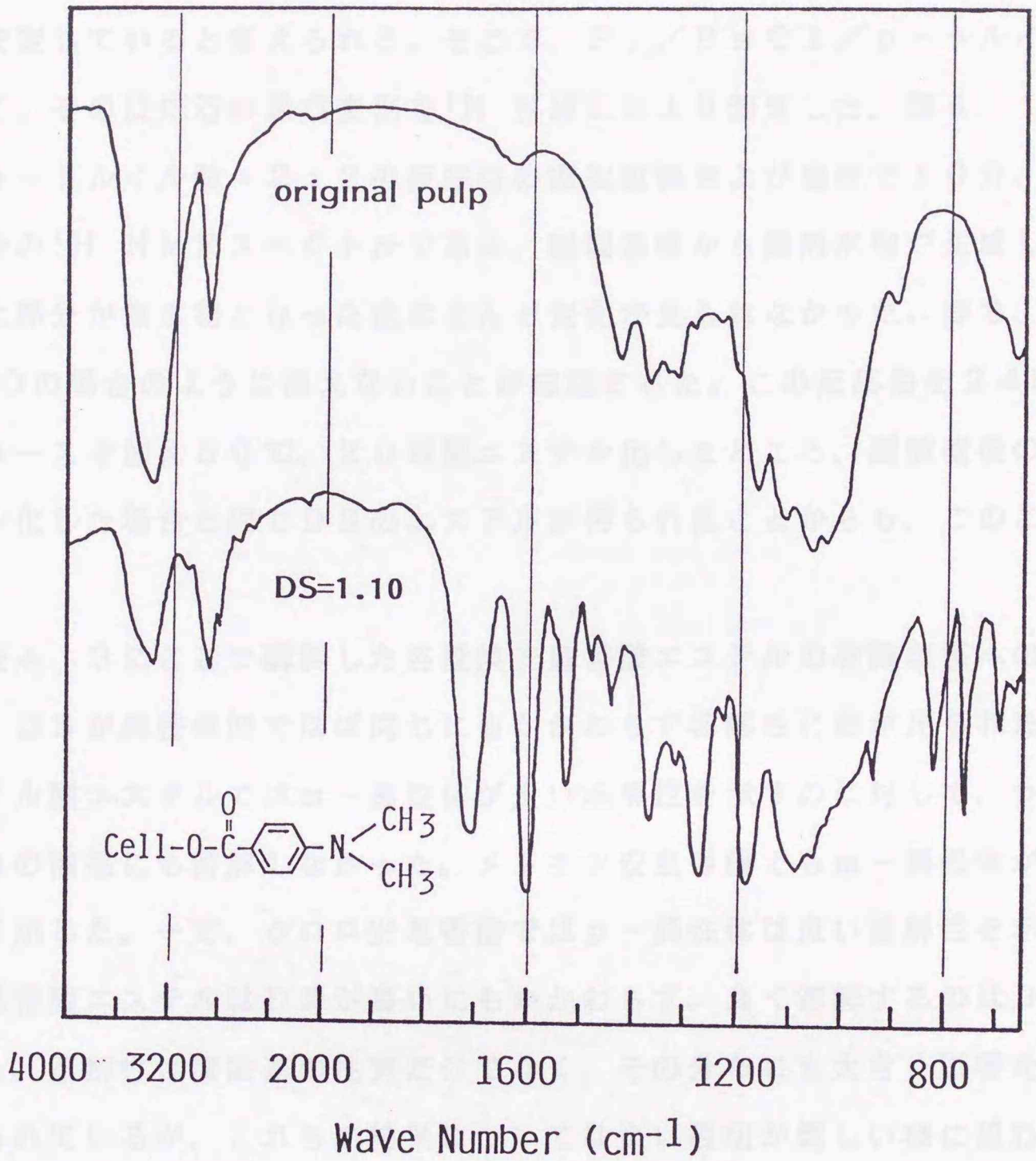


Fig. 4.14. IR spectra of (A) original pulp and (B) product obtained with Py/TsCl/p-(dimethyl)aminobenzoic acid.

高級脂肪酸のところで述べた様に、Ｐｙ系を用いた高級脂肪酸、安息香酸および置換安息香酸によるエステル化では、生成した酸無水物は酢酸の場合と異なり系内で安定していると考えられる。そこで、Ｐｙ／ＢｓＣｌ／ｐ－トルイル酸系を例として、その反応浴の組成変化を^{1}Ｈ ＮＭＲにより測定した。図４．１５はＢｓＣｌ／ｐ－トルイル酸＝２：２の反応浴の調製直後および室温で１０分、１時間放置した時の^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルである。調製直後から酸無水物が生成し、１０分後には大部分が無水物となった後ほとんど変化が見られなかった。即ち、酸無水物はAc_2Oの場合のように消えないことが確認された。この反応浴を２４時間放置後にセルロースを加え５０℃、２０時間エステル化したところ、調製直後の反応浴でエステル化した場合と同じＤＳのエステルが得られたことからも、このことが確認された。

表４．３にここで調製した各置換安息香酸エステルの有機溶媒への溶解性を調べた。ＤＳが異性体間でほぼ同じにもかかわらず溶解性に差が見られた。たとえばトルイル酸エステルではｍ－異性体が良い溶解性を示すのに対して、ｐ－異性体はいずれの溶媒にも溶解しなかった。メトキシ安息香酸でもｍ－異性体が最もよい溶解性を示した。一方、クロロ安息香酸ではｐ－異性体は良い溶解性を示した。ニトロ安息香酸エステルはＤＳが高いにもかかわらず、良く溶解するのはＤＭＦだけであった。溶解性は置換基の性質だけでなく、その分布にも大きく影響を受けることが知られているが、これらの結果については良い説明が難しい様に思われる。

なお、ＤＭＦ系を用いた置換安息香酸によるエステル化は、安息香酸の結果と全く同じであり、ＤＭＦ系ではほとんどエステル化されなかった。

４．要　　約

Ｐｙ（ＤＭＦ）／ＴｓＣｌ／カルボン酸系によりセルロースの高級脂肪酸、不飽和カルボン酸、アミノ酸および芳香族カルボン酸エステルの調製を検討し、次のことを明らかにした。

（１）Ｐｙ（ＤＭＦ）／ＴｓＣｌ／高級脂肪酸系は、セルロースの高級脂肪酸エステル化に非常に有効であった。特にＰｙ系は効果的で置換度約３のエステル

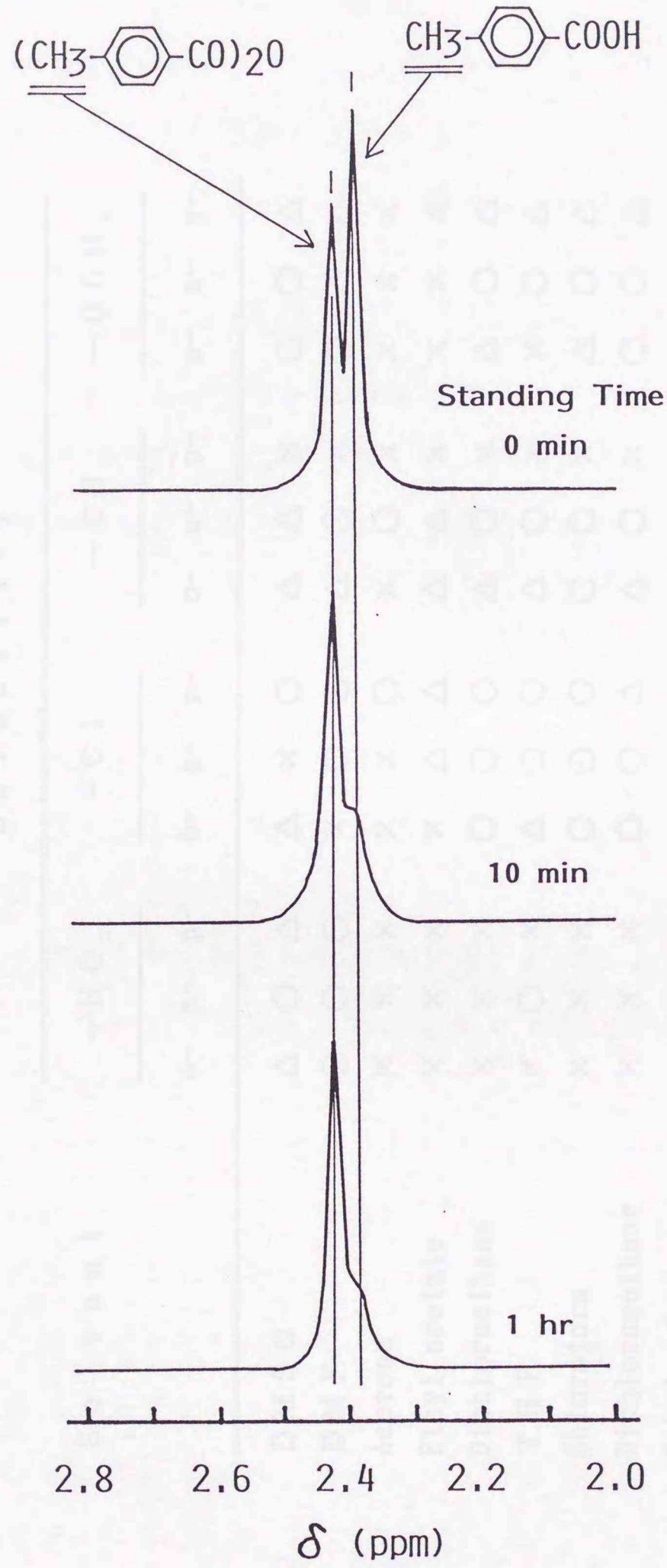


Fig. 4.15. 1H NMR spectra of the Py/BsCl/p-toluic acid system just (0 min) and stood for 10 min and 1 hr at room temperature after preparation.

Table 4.3. Solubility of the Esters [a] in Various Organic Solvents.

Solvent	Solubility [b]											
	$-NO_2$			$-Cl$			$-CH_3$			$-OCH_3$		
	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-
DMSO	△	○	△	△	×	○	△	△	×	○	○	△
DMF	○	○	○	×	○	○	△	○	×	○	△	△
Acetone	×	×	×	×	×	○	×	○	×	×	×	×
Ethyl acetate	×	×	×	×	△	△	△	△	×	×	×	×
Dichloroethane	×	×	×	○	○	○	△	○	×	△	○	△
THF	×	○	×	△	○	○	△	○	×	×	○	△
Chloroform	×	×	×	○	○	○	○	○	×	△	○	△
Dichloromethane	×	×	×	○	○	△	△	○	×	○	○	△
Ethyl ether	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pentane	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Benzene	×	×	×	△	△	△	△	○	×	×	△	×

a) DS of them have been shown in Table 4.2.

b) ○, soluble; △, swelling and/or partly soluble; ×, insoluble

が得られた。また安息香酸エステル化についても同様に効果的であった。ＤＭＦ系は酢化とは全く逆で、得られるエステルの置換度は低い。特に安息香酸はほとんどエステル化されない。

（２）本系による不飽和カルボン酸のエステル化は、Ｐｙ系によるケイ皮酸エステル化を除いてあまり有効ではなかった。

（３）アミノ酸エステル化では、アミノ酸同士の縮合が優先し、セルロースのエステル化は起こらない。

（４）Ｐｙ系による置換安息香酸のエステル化では、その置換基の種類や置換位置に関係なく高ＤＳのエステルが得られた。

（５）Ｐｙ系では、これらカルボン酸のエステル化において、エステル化剤の酸無水物は系内に安定に存在することが確認された。

5．参考文献

〔1〕C．J．Malm，J．W．Mench，D．L．Kendall and G．D．Hiatt，Ind．Eng．Chem．，43，684（1951）

〔2〕G．Hamalaien，R．H．Wade and E．M．Buras，，Jr．，Textile Rsearch J．，27，168（1957）

〔3〕H．T．Clark and C．J．Malm，U．S．Pat．1，880，808（1932）

〔4〕A．Wohl，Z．Angew．Chem．，25，285（1903）

〔5〕C．F．Cross and E．J．Bevan，Berr．，34，1514（1901）

〔6〕H．Engelmann，Makromol．chem．，23，233（1957）

〔7〕松崎　啓、金井泰一、宮田　徹、繊維学会誌、22、4、173（1966）

〔8〕松崎　啓、宮田　徹、工業化学雑誌、70、5、770（1967）

第５章　カルボン酸塩によるセルロースのエステル化

１．緒　言

第１章の緒言で述べたように、セルロースアセテートの合成には、これまでに酢酸、無水酢酸、塩化アセチルおよびケテンなどを酢化剤とした種々の方法が知られている。　一方、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの酢酸塩はアセチル化反応の触媒［１］や前処理剤［２］として用いられた例はあるもののアセチル化剤として使用された報告は見当たらない。

本研究において、ＴｓＣｌを含むＰｙあるいはＤＭＦ中では酢酸をはじめ種々のカルボン酸を用いてセルロースエステルが調製できることを報告してきた。　そこで次に、カルボン酸の代わりにカルボン酸塩を用いた同様な系でもセルロースのエステル化が可能かどうかを試みたところ、これらの塩でもアセテートをはじめ高級脂肪酸および安息香酸のエステルが合成できることを見い出した。　すなわち、ＴｓＣｌを含むＰｙあるいはＤＭＦ中ではカルボン酸ばかりでなくその塩もセルロースのアシル化剤として利用できることが明らかになった。

本章では、このカルボン酸塩を用いたセルロースのエステル化反応について、塩の種類および反応条件について検討を行った。

２．実　験

２．１．試　料

これまでの実験と同様に、精製パルプ（Ｎ材）をウィリーミルで４０メッシュ以下に粉末化したものを用いた。

２．２．水前処理

反応に先立って水前処理を行なった。　試料１ｇを水５０ｍｌに室温で１時間以上浸漬し、１Ｇ３ガラスフィルター上で圧搾脱水する。２０ｍｌのＰｙあるいは

ＤＭＦを用いて洗浄、置換を３回繰り返した後、３０ｍｌのＰｙ（ＤＭＦ）中に１時間以上浸漬し前処理試料中の水を溶媒で完全に置換した。　この試料を再びガラスフィルター上で圧搾脱液後、反応に供した。

２．３．エステル化

Ｐｙ（ＤＭＦ）２０ｇ、ＴｓＣｌ７ｇおよび所定量のカルボン酸塩の混合液に上記試料を投入し、さらにトータルで３０ｇになるようＰｙ（ＤＭＦ）を追加した後、５０℃の湯浴中で反応を行なった。　反応終了後、反応物を多量の水中あるいはエタノールへ投入して生成物を得た。　生成物は水洗あるいはエタノール洗後、最終的にはソックスレーを用いメタノールで６時間洗浄後、風乾した。

２．４．生成物の分析

得られた生成物について、第１章２．４および２．５で述べたと同様にして置換度およびＩＲスペクトル測定を行なった。　ケン化が困難な生成物については元素分析値から置換度を計算した。

２．５．反応浴の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定

反応機構を検討するため、第２章２．２と同様にして反応浴の^{1}ＨＮＭＲを測定した。

３．結果および考察

３．１．酢酸ナトリウム（ＡｃＯＮａ）による酢化

まずＰｙおよびＤＭＦ両系についてＡｃＯＮａを用いた酢化を検討した。　第１章および第３章における酢化の場合セルロースのＯＨ基当りＴｓＣｌ／ＡｃＯＨ＝２：２の条件で最も速く反応が進んだことから、本章でもまず同様にＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａ＝２：２（セルロース１ｇに対してＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａ＝７／３．１（ｇ））、５０℃の条件で反応を行なった。　図６．１はこの時の反応時間と生成

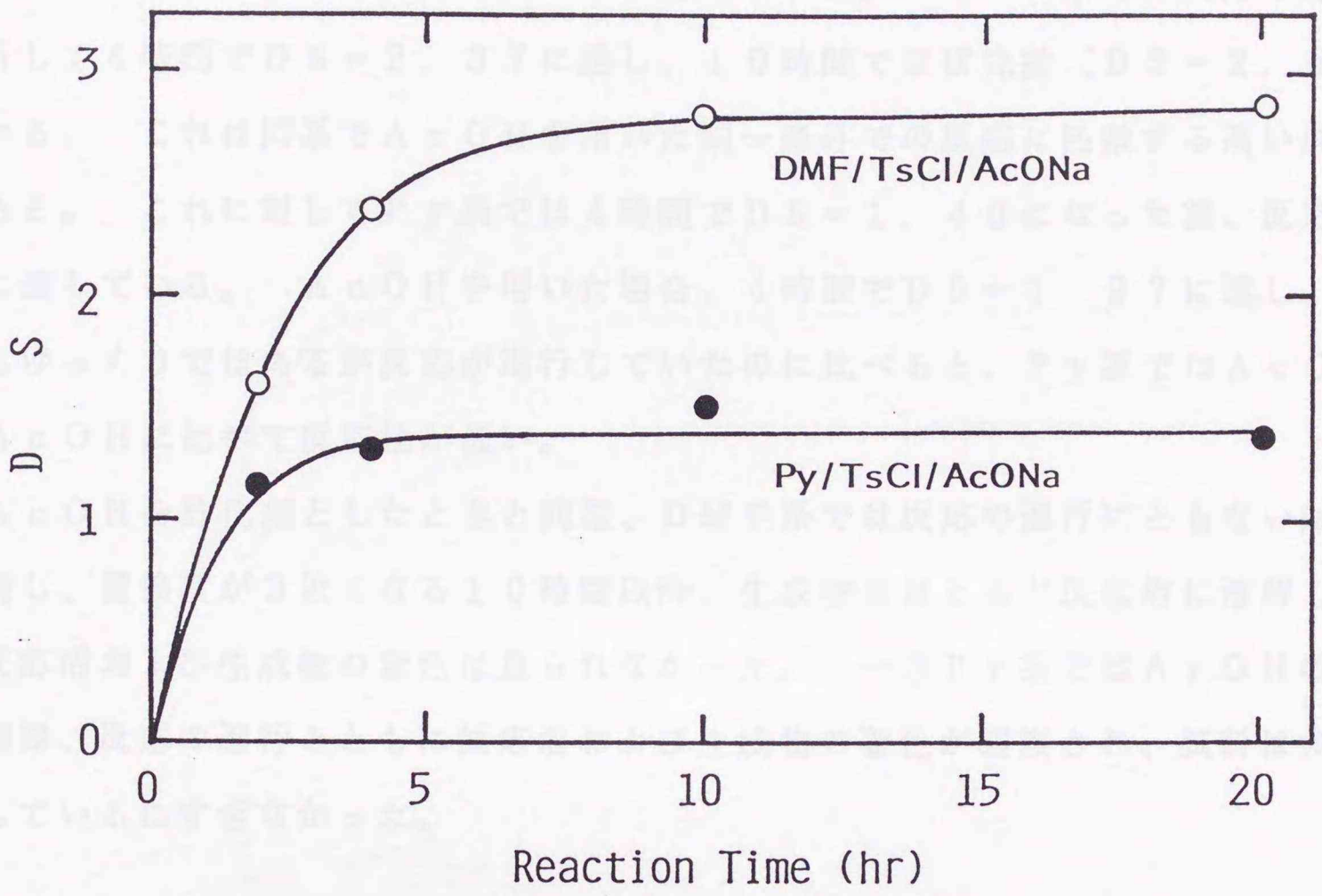


Fig. 5.1. The rate of acetylation with DMF/TsCl/AcONa and Py/TsC/AcONa systems at 50 C.
TsCl/AcONa molar ratios to OH group of sample = 2:2.

物のＤＳの関係を示したものである。　この図から両系においてＡｃＯＮａがセルロースの酢化剤として作用したことがわかる。　すなわちＴｓＣｌを含むＰｙあるいはＤＭＦ中ではＡｃＯＨばかりでなくＡｃＯＮａも酢化剤として有効であることが明らかになった。　またこのＡｃＯＮａの場合もＡｃＯＨを用いた酢化と同様にＰｙに比べてＤＭＦが効果的であることが認められた。　ＤＭＦ系では反応は急速に進行して４時間でＤＳ＝２．３７に達し、１０時間でほぼ完結（ＤＳ＝２．８０）している。　これは同系でＡｃＯＨを用いた同一条件での反応に匹敵する高い反応性である。　これに対してＰｙ系では４時間でＤＳ＝１．４０になった後、反応は平衡に達している。　ＡｃＯＨを用いた場合、４時間でＤＳ＝１．９７に達し、その後もゆっくりではあるが反応が進行していたのに比べると、Ｐｙ系ではＡｃＯＮａはＡｃＯＨに比べて反応性が低い。

ＡｃＯＨを酢化剤としたときと同様、ＤＭＦ系では反応の進行にともない試料が膨潤し、置換度が３近くなる１０時間以降、生成物はほとんど反応浴に溶解した。また反応浴および生成物の着色は見られなかった。　一方Ｐｙ系ではＡｃＯＨの場合と同様、反応の進行とともに反応浴および生成物の着色が観察され、試料は多少膨潤しているにすぎなかった。

３．２．反応浴組成の影響

ＤＭＦ系ではセルロースはＡｃＯＮａよって高置換度まで酢化されることが明かになったが、ここでは反応浴組成の反応速度への影響を検討した。　図６．２はセルロースのＯＨ基に対して用いるＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａのモル比を変えて酢化反応を行ったときの結果である。　ＡｃＯＨによる酢化と同様、反応は等モルのＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａを用いたときに最も速く進行し、等モルからずれると遅くなったが、その傾向はＡｃＯＨのときと少し異なる。　すなわち、第１に酢酸による酢化の場合は、いずれのモル比においても１０時間以降も少しずつではあるが反応は進行していたが、今回のＡｃＯＮａによる場合は１０時間で反応はほぼ平衡に達している。また、ＡｃＯＨの場合、反応速度はＴｓＣｌ／ＡｃＯＨのモル比で２：２＞２：３＞２：４＞２：１の順であり、２：１は最も遅かった。　これに対してＡｃ

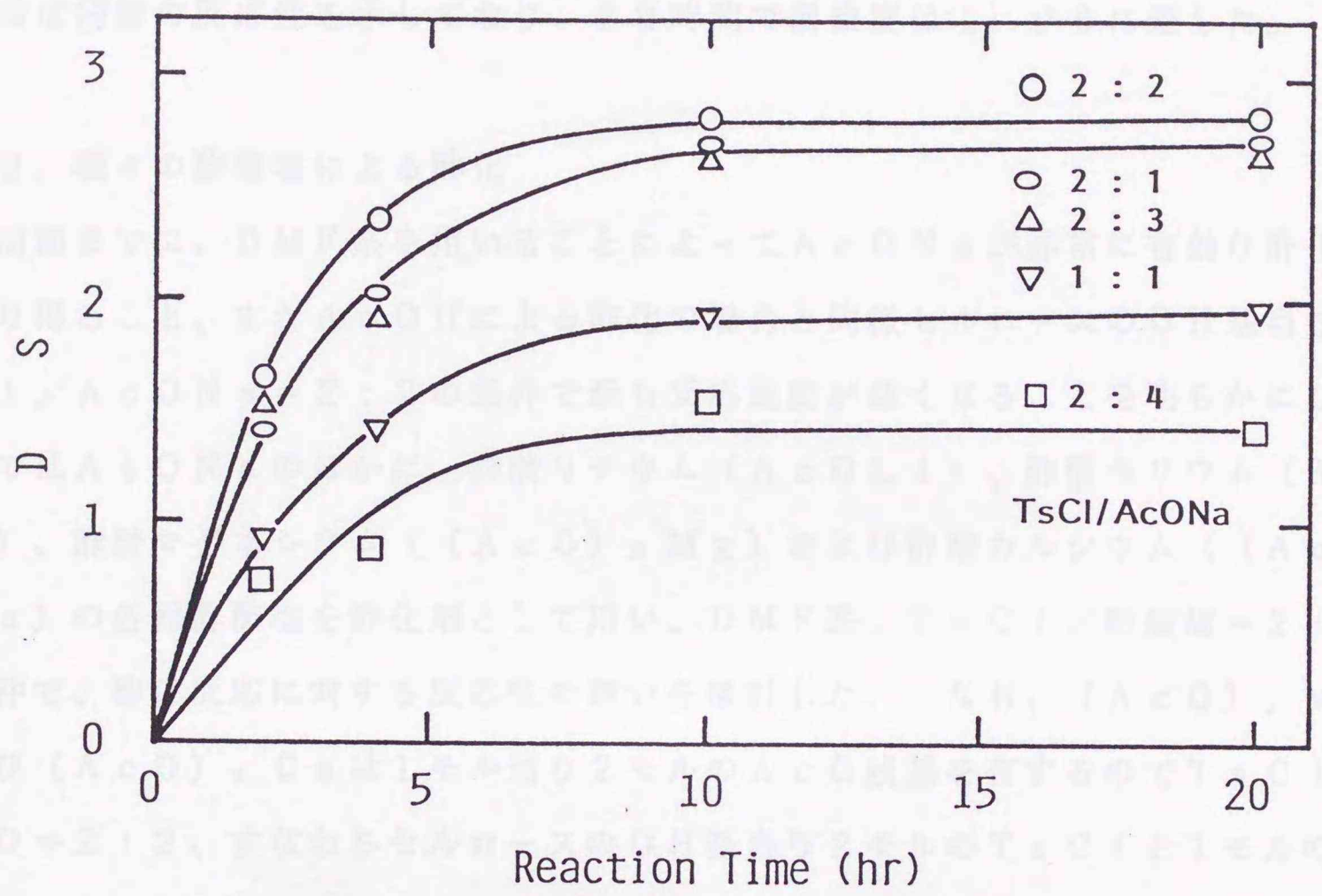


Fig. 5. 2. The rate of acetylation with DMF/TsCl/AcONa system, at various TsCl/AcONa molar ratios to OH group of sample, at 50 C

ＯＮａの場合はＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａ＝２：１でも２：３のの時とほとんど変わらない反応性を示し、逆に２：４ではかなり反応が遅くなり２０時間でも置換度は１．４２にすぎなかった。　さらに１：１の方が２：４より反応が進んでおり、これもＡｃＯＨを用いた場合の傾向とは逆である。　なお１：１の条件ではＡｃＯＨのときとほぼ同様の反応性を示しており、２０時間で置換度は１．９６に達した。

３．３．種々の酢酸塩による酢化

前節までに、ＤＭＦ系を用いることによってＡｃＯＮａが非常に有効な酢化剤となり得ること、またＡｃＯＨによる酢化の場合と同様セルロースのＯＨ基当りＴｓＣｌ／ＡｃＯＮａ＝２：２の条件で最も反応速度が速くなることを明らかにした。本節ではＡｃＯＮａのほかに、酢酸リチウム（ＡｃＯＬｉ）、酢酸カリウム（ＡｃＯＫ）、酢酸マグネシウム（$(AcO)_2Mg$）および酢酸カルシウム（$(AcO)_2Ca$）の各種酢酸塩を酢化剤として用い、ＤＭＦ系、ＴｓＣｌ／酢酸塩＝２：２の条件で、酢化反応に対する反応性の違いを検討した。　なお、$(AcO)_2Mg$および$(AcO)_2Ca$は１モル当り２モルのＡｃＯ残基を有するのでＴｓＣｌ／ＡｃＯ＝２：２、すなわちセルロースのＯＨ基当り２モルのＴｓＣｌと１モルの$(AcO)_2Mg$あるいは$(AcO)_2Ca$の条件で反応させた。

図６．３はそれぞれの酢酸塩を用いて酢化反応を行なったときの結果である。ＡｃＯＫでは反応が速く４時間でＤＳ＝２．４６、１０時間でＤＳ＝２．８５に達しほぼ反応が完結した。　ＡｃＯＮａに比べても若干であるが高い反応性を示しており、ここで用いた酢酸塩の中では最も有効であった。　しかし、同じ一価の酢酸塩でもＡｃＯＬｉになるとかなり反応性が低下し、２０時間の反応でも置換度は１．３７にすぎずＡｃＯＫ、ＡｃＯＮａに比べると半分以下の値であった。　一方、$(AcO)_2Mg$および$(AcO)_2Ca$はほとんど同じ反応性を示した。　ＡｃＯＫ、ＡｃＯＮａの場合に比べると反応速度は多少遅いものの、２０時間ではＤＳ＝２．７７まで達し、ほぼＡｃＯＫ、ＡｃＯＮａに匹敵する値となった。

ところで、ここで用いた酢酸塩はすべて結晶水をもたない無水塩である。　結晶水を持つＡｃＯＬｉ・$2H_2O$やＡｃＯＮａ・$3H_2O$を用いた場合はまったく

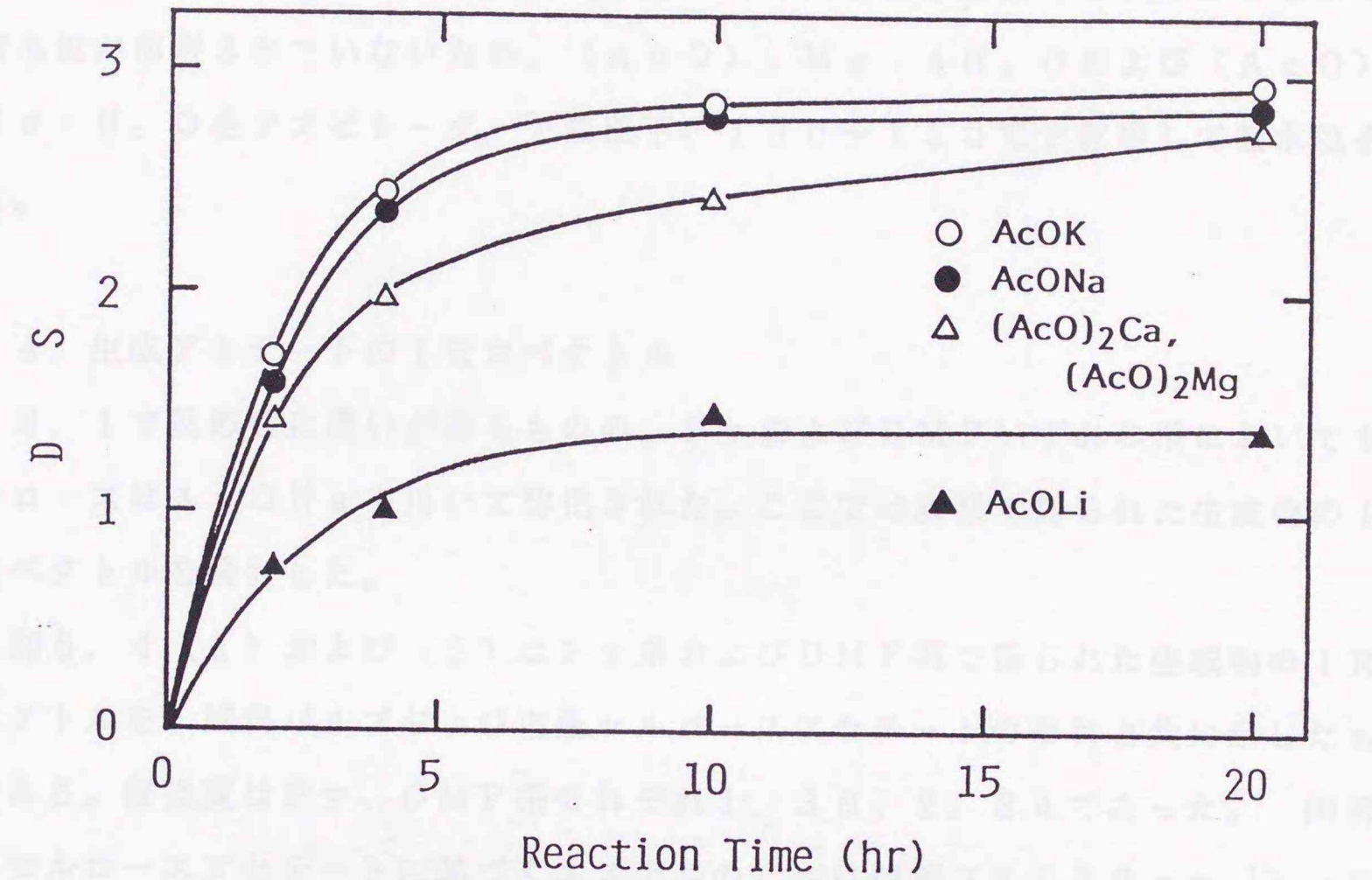


Fig. 5.3. The rate of acetylation with DMF/TsCl/acetate salt systems at 50 C.
TsCl/acetate salt molar ratios to OH group of sample = 2:2.

酢化されず、また（ＡｃＯ）$_2$Ｃａ・Ｈ$_2$Ｏではわずかに酢化されただけであった。これは、結晶水によって系内に生成した活性酢化剤が分解され、酢化反応が阻害されるためと考えられる。　（ＡｃＯ）$_2$ＣａＨ$_2$Ｏの場合はＡｃＯ残基に対するＨ$_2$Ｏの割合が小さく、活性酢化剤が完全に分解されずに残っているため酢化が起こるものと考えられる。　なお、酢酸マグネシウムおよび酢酸カルシウムについては無水塩が市販されていないため、（ＡｃＯ）$_2$Ｍｇ・４Ｈ$_2$Ｏおよび（ＡｃＯ）$_2$ＣａＨ$_2$Ｏをアスピレーターで減圧下、１３０～１５０℃で乾燥して無水塩を得た。

３．４．生成アセテートのＩＲスペクトル

３．１で反応性に違いがあるものの、ＰｙおよびＤＭＦいずれの系においても、セルロースはＡｃＯＮａを用いて酢化された。ここでは両系で得られた生成物のＩＲスペクトルを検討した。

図６．４（１）および（２）はＰｙ系およびＤＭＦ系で得られた生成物のＩＲスペクトルを、試料パルプおよび市販セルロースアセテートのそれと共に示したものである。置換度はＰｙ、ＤＭＦ系それぞれ１．３８、２．８４であった。　両者ともセルロースアセテートに基づくエステルのＣ＝Ｏ伸縮（１７５０ｃｍ$^{-1}$）、Ｃ－Ｏ伸縮（１２３５ｃｍ$^{-1}$）およびメチル基のＣ－Ｈ変角（１３７５ｃｍ$^{-1}$）による吸収が見られる。　またそれぞれの置換度に対応してセルロースのＯＨ基に基づく３４００ｃｍ$^{-1}$付近の吸収が減少していることからセルロースアセテートが生成してることが確認された。　しかしＰｙ系による生成物にはＡｃＯＨを用いた場合の生成物と同様１６７０ｃｍ$^{-1}$付近に市販のアセテートには存在しない小さな吸収が見られた。Ｐｙ系の生成物には着色があることから、第２章で述べたようにこの吸収は着色に由来すると考えられる。

３．５．高級脂肪酸および安息香酸のナトリウム塩によるエステル化

前節までに各種酢酸塩によるセルロースの酢化について述べてきたが、次に酢酸以外のカルボン酸塩を用いたセルロースのエステル化を検討した。　カルボン酸

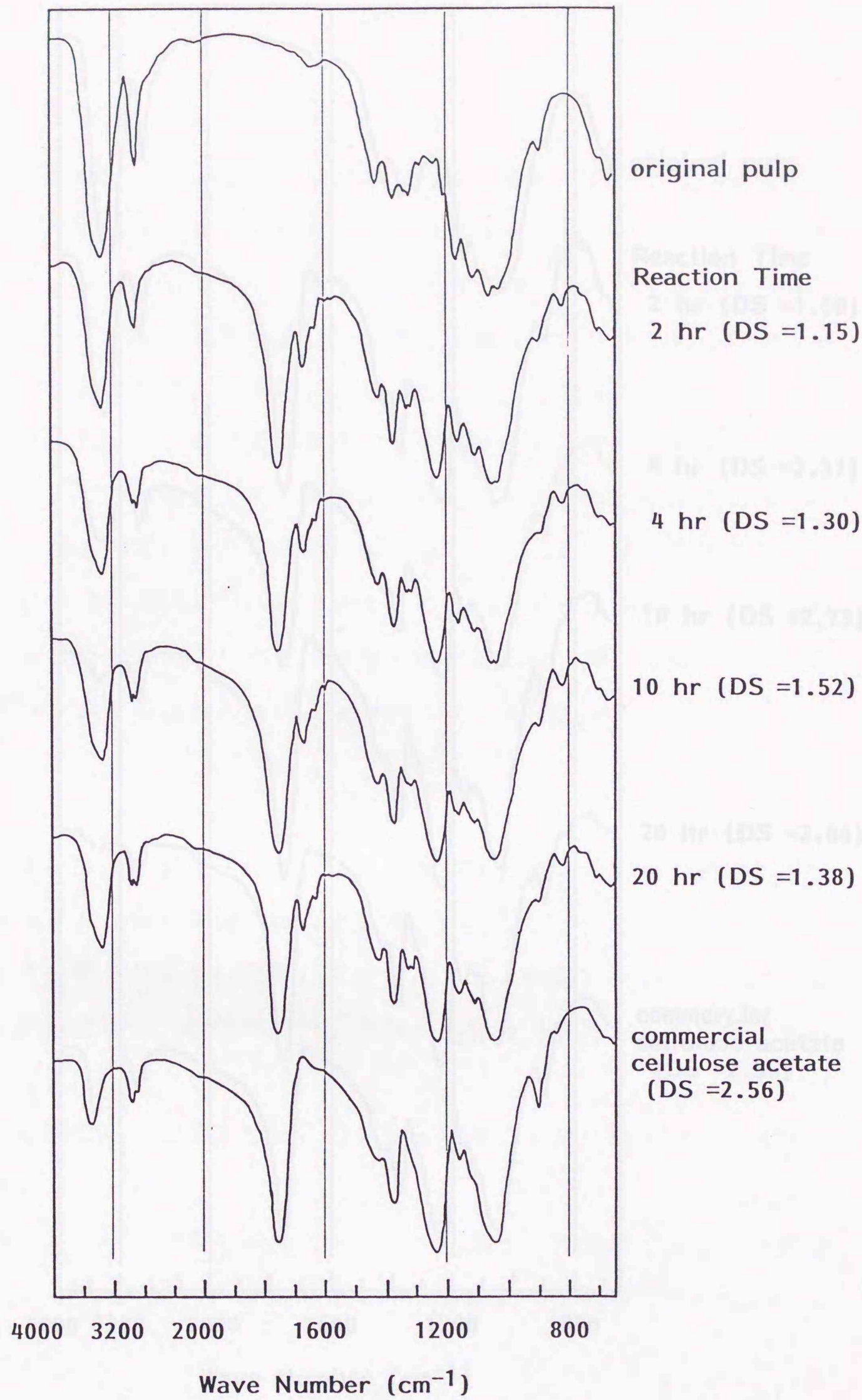


Fig. 5. 4. (1) IR spectra of original pulp, products by Py/TsCl/AcONa (TsCl/AcONa=2:2) system and commercial cellulose acetate.

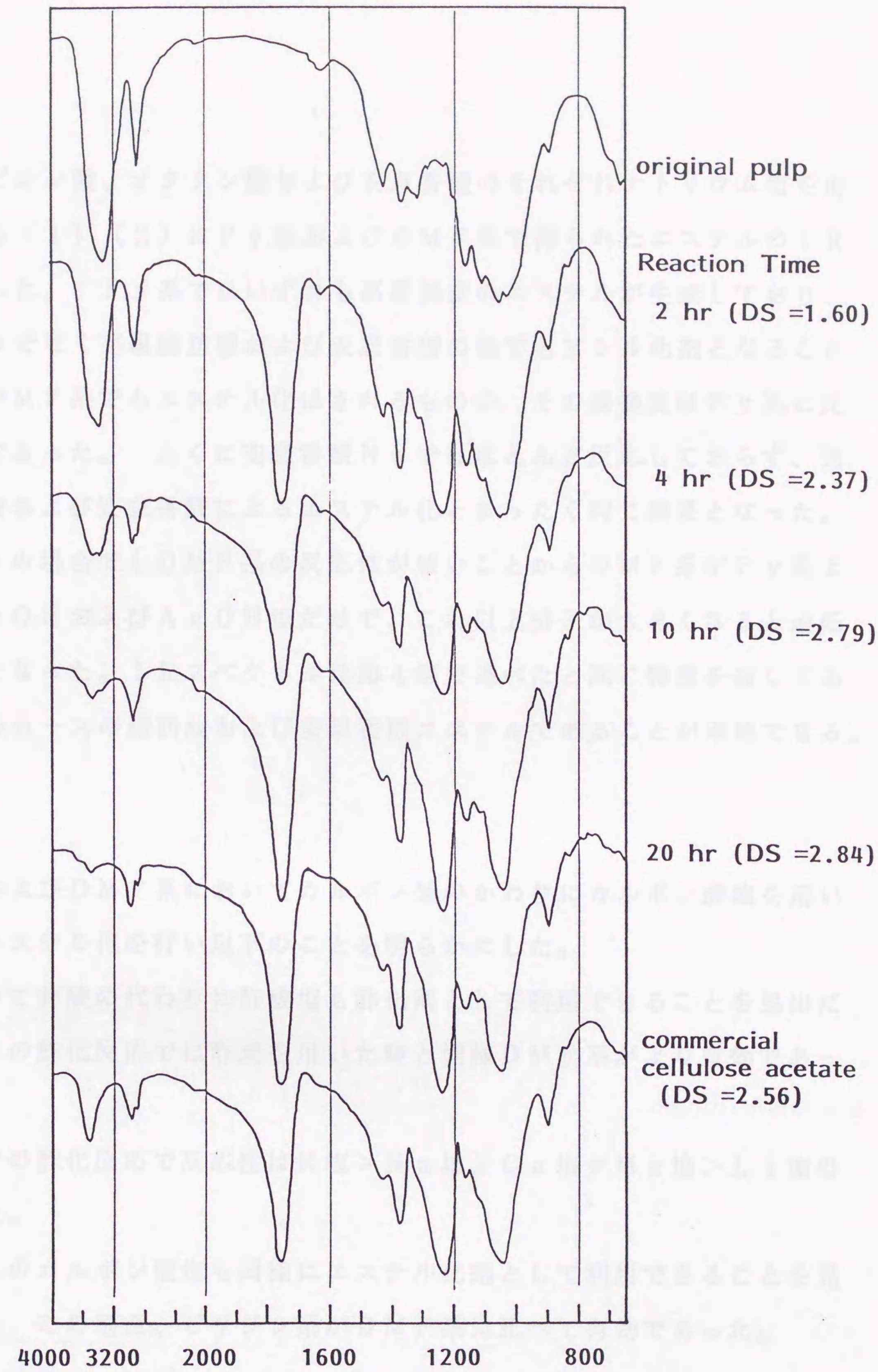


Fig. 5. 4. (2) IR spectra of original pulp, products by DMF/TsCl/AcONa (TsCl/AcONa=2:2) system and commercial cellulose acetate.

塩としてはプロピオン酸、オクタン酸および安息香酸のそれぞれナトリウム塩を用いた。　図５．５（１）（２）にＰｙ系およびＤＭＦ系で得られたエステルのＩＲスペクトルを示した。　Ｐｙ系ではいずれも高置換度のエステルが生成しており、ＡｃＯＨ塩ばかりでなく高級脂肪酸および安息香酸の塩でもアシル化剤となることがわかった。　ＤＭＦ系でもエステル化はされるものの，その置換度はＰｙ系に比べると低いものであった。　とくに安息香酸Ｎａではほとんど反応しておらず、第４章の高級脂肪酸および安息香酸によるエステル化とまったく同じ結果となった。プロピオン酸Ｎａの場合でもＤＭＦ系の反応性が悪いことからＤＭＦ系がＰｙ系より有効なのはＡｃＯＨおよびＡｃＯＨ塩だけで、これ以上分子が大きくなると逆転することが明かとなった。ＩＲスペクトルは第４章で述べたと同じ特徴を有しており、これらはセルロースの脂肪酸および安息香酸エステルであることが確認できる。

４．要　　約

ピリジン系およびＤＭＦ系においてカルボン酸のかわりにカルボン酸塩を用いたセルロースのエステル化を行い以下のことを明らかにした。

（１）両系において酢酸の代わりに酢酸塩も酢化剤として利用できることを見出だした。　この酢化反応では酢酸を用いた時と同様ＤＭＦ系がより有効であった。

（２）ＤＭＦ系での酢化反応で反応性はＫ塩＞Ｎａ塩＞Ｃａ塩＝Ｍｇ塩＞Ｌｉ塩の順であった。

（３）酢酸塩以外のカルボン酸塩も同様にエステル化剤として利用できることを見出だした。　この場合、ピリジン系がＤＭＦ系に比べて有効であった。

５．参考文献

〔１〕永井一弘、斎藤正雄、繊維学会誌、１８、８７５（１９６２）

〔２〕斎藤正雄、笠井忠夫、繊維学会誌、１９、４６５（１９６３）

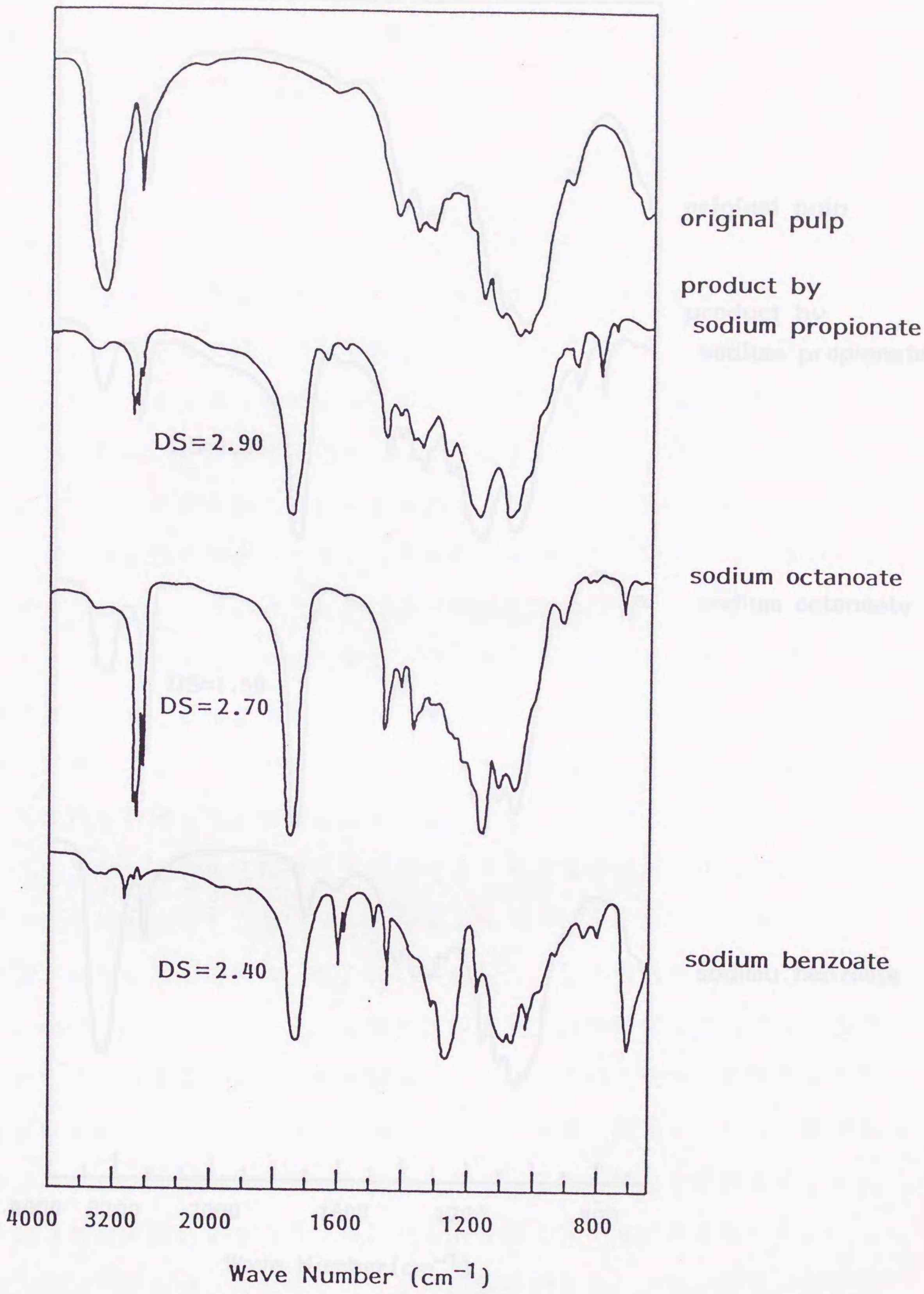


Fig. 5. 5. (1) IR spectra of original pulp and products prepared by the use of sodium propionate, sodium octanoate and sodium benzoate in the **Py system** at TsCl/the acid =2:2 for 20 hr.

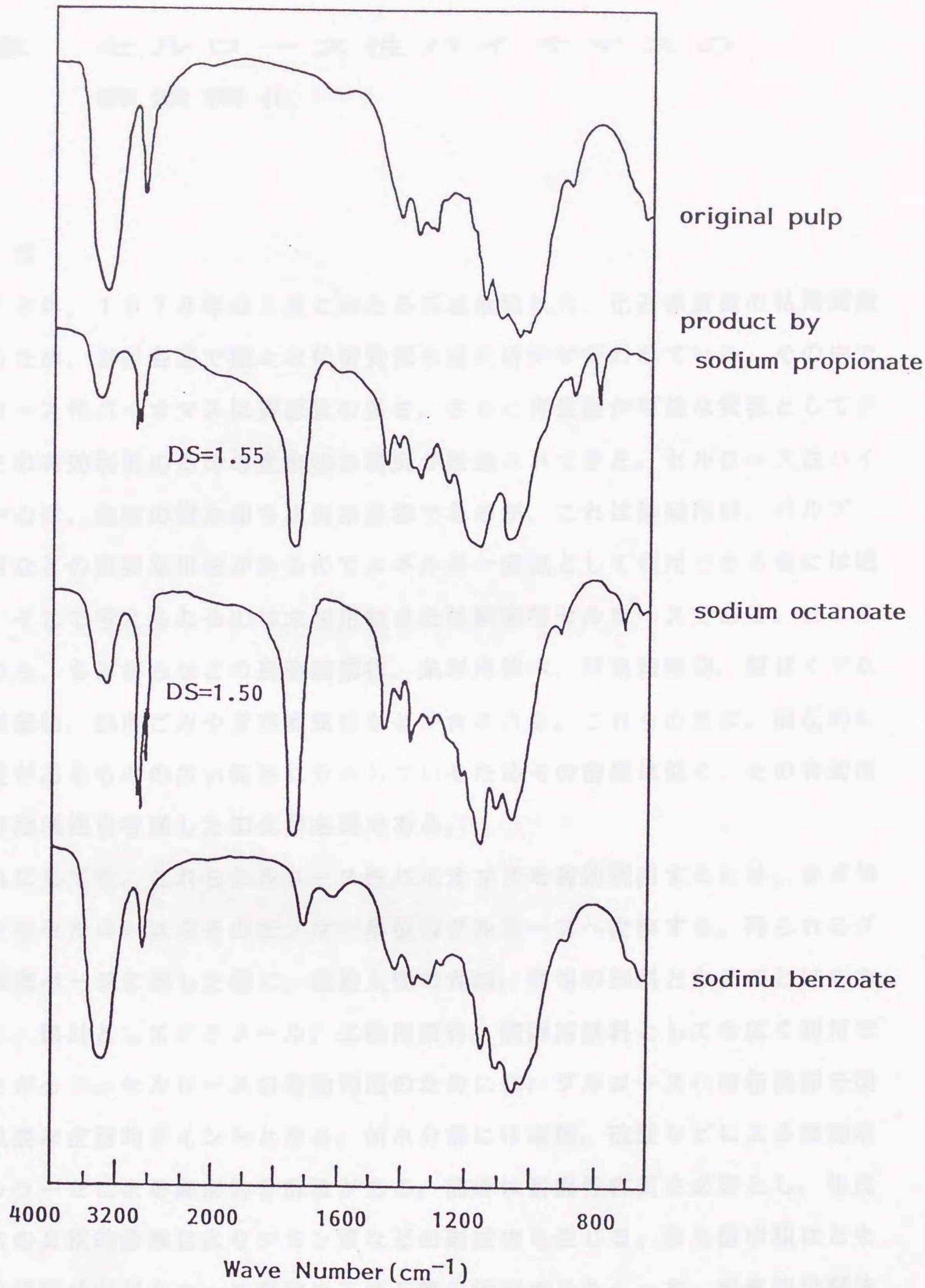


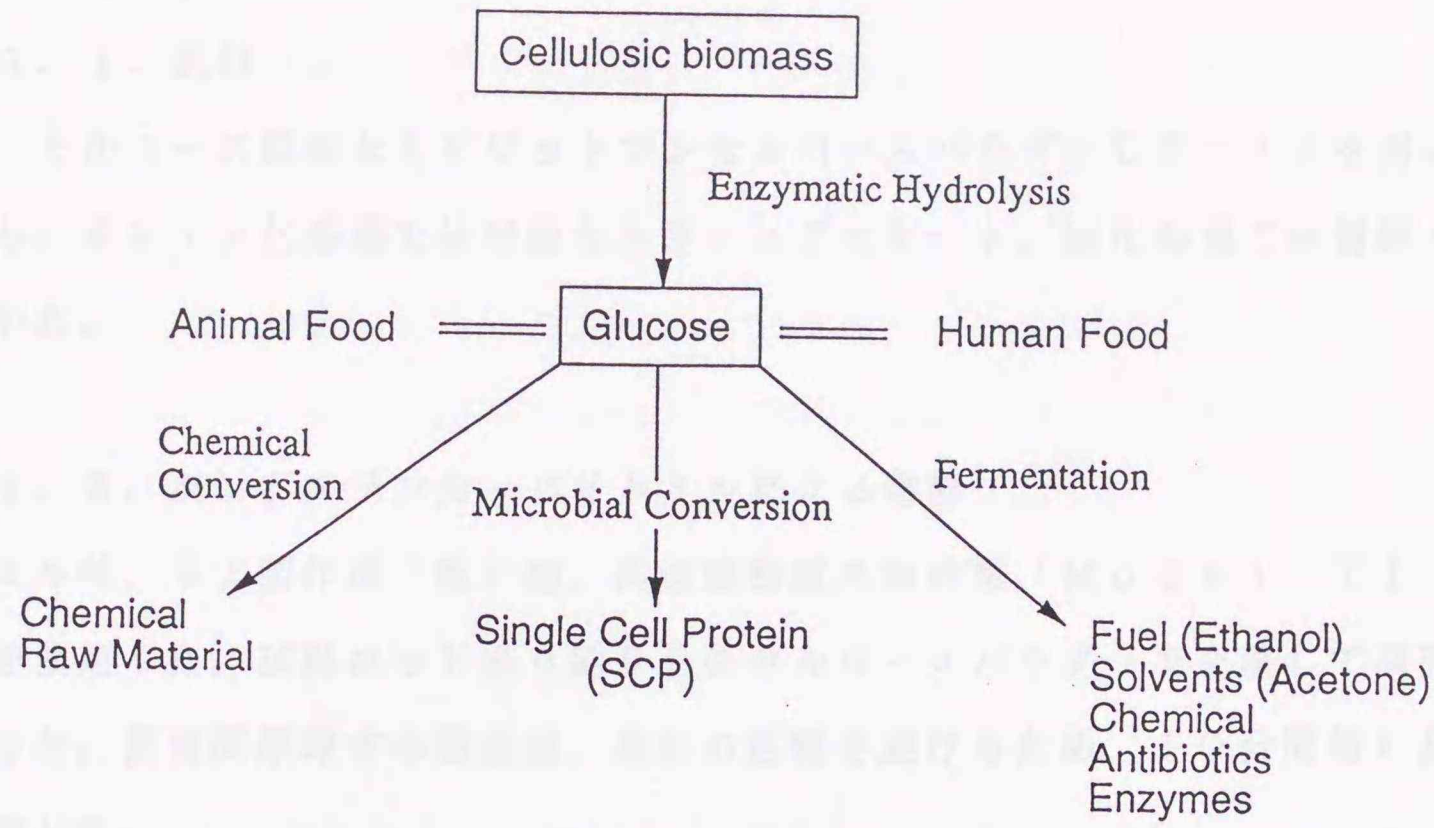
Fig. 5.5.(2) IR spectra of original pulp and products prepared by the use of sodium propionate, sodium octanoate and sodium benzoate in the DMF system at TsCl/the acid =2:2 for 20 hr.

第６章　セルロース性バイオマスの酵素糖化

１．緒　　言

１９７３年、１９７８年の二度にわたる石油危機以来、化石系資源の枯渇問題に対応するため、世界各国で様々な代替資源の開発研究が行われている。その中で、特にセルロース性バイオマスは資源量の多さ、さらに再生産が可能な資源として注目され、その有効利用のための変換法の研究が推進されてきた。セルロース性バイオマスの中心は、森林の樹木即ち木質系資源であるが、これは建築用材、パルプ・チップ用材などの重要な用途があるのでエネルギー資源として利用できる量には限界がある。そこで考えられるのは未利用物または廃棄物セルロースである。これらには、稲わら、もみがらなどの農産廃棄物、未利用雑木、林業廃棄物、製材くずなどの林産廃棄物、都市ごみや産業廃棄物などが含まれる。これらの量は、潜在的には膨大な量があるものの広い範囲に分布しているためその密度は低く、その有効活動にはその地域性を考慮した工夫が必要である。

いずれにしても、これらセルロース性バイオマスを有効利用するには、まず加水分解によりセルロースをそのモノマー単位のグルコースへ変換する。得られるグルコースは次ページに示した様に、直接人間の食料、動物の飼料となることはもちろんのこと、燃料としてエタノール、工業用原料、醗酵用原料としても広く利用できる。したがって、セルロースの有効利用のためには、グルコースへの転換即ち加水分解が重要な技術的ポイントとなる。加水分解には塩酸、硫酸などによる酸加水分解とセルラーゼによる酵素的分解法がある。前者は耐酸性容器を必要とし、生成グルコースの２次的分解によりフミン質などの副成物を生じる。また酸中和にともなう多量の塩形成がグルコース収率を下げる等の短所がある。一方、酵素的分解法は反応が選択的であって分解副成物を生じないうえ、穏やかな圧力、温度条件下で反応が進行するため、省エネルギー、省資源的である。反面この方法は分解率が低く、反応速度が遅い欠点がある。それは主に、基質セルロースが不溶性の強固な結



晶構造を有しているためである。したがって、セルロース酵素糖化の成否は、この強固な水素結合をはずし、物理的構造障壁を破壊するための効果的前処理法にかかっている。前処理法には、物理的および化学的方法が考えられ、種々のセルロース基質を対象に、その酵素糖化への有効性が報告されている［１－４］。

本章では、いくつかの物理的および化学的前処理法を取り上げ、まず、精製セルロースを対象に各前処理法の酵素糖化に対する有効性を検討した。次に農産廃棄物としてバガスを取り上げ、アルカリ－酸素法による脱リグニン前処理が、酵素糖化性に与える効果について検討した。

２．物理的および化学的前処理法

物理的前処理法とはタングステンカーバイトミルを用いた摩砕による非晶化、化学的前処理法として、膨潤や水素結合の緩和を目的としたアルカリ処理、アンモニア処理、酸化、およびセルロースアセテートのケン化を行った。

２．１．実　験

２．１．１．試料

セルロース試料としてワットマンセルロースパウダーＣＦ－１１を用いた。ただし、非水ケン化処理では市販セルロースアセテート、酸化処理では精製パルプを用いた。

２．１．２．タングステンカーバイトミルによる摩砕

ミルは、平工製作所（株）製、高速振動試料粉砕機「Ｍｏｄｅｌ　ＴＩ　１００」を使用した。試料ポット当り約６ｇのセルロースパウダーを充填して摩砕をおこなった。長時間摩砕する場合は、発熱の影響を避けるため、１０分間毎に室温まで放冷した。

２．１．３．アルカリ処理

試料１ｇ当り１００ｍｌの水酸化ナトリウム水溶液を用い、水温で２４時間処理した。水酸化ナトリウム濃度は、５、８、１２、１８％とした。処理後デカンテーションにより、１０数回水洗し、最終的にＧ－４ガラスフィルターを用いて洗液がアルカリ性を示さなくなるまで水洗した。さらに、２４時間蒸留水中に浸漬後、３時間煮沸処理、水洗を行いアルカリを完全に取り除いた。乾燥方法の影響をみるため、風乾、凍結乾燥、およびエタノールで置換後減圧乾燥の３つの方法を行った。

２．１．４．アンモニア処理

ドライアイスで冷却した広口ビン中へ、ＫＯＨ管を通したアンモニアガスを導入し液化した。この中へ十分乾燥した試料（液比約１０）を投入し２４時間処理した。処理後冷却しながら徐々にアンモニアを蒸発させた。ほぼ蒸発した後試料を取り出し、さらにデシケーター中で、アンモニア臭がなくなるまでアスピレーターを用いて吸引した。

２．１．５．非水ケン化処理

試料として置換度２．３５および２．８４の市販セルロースアセテートを、ケン化液として２０ｇのＮａＯＨを１　ｌｉｔｅｒのＭｅＯＨ（無水）に溶解したものをそれぞれ用いた。絶乾試料１ｇを５０ｍｌのケン化液に入れ５０℃で１時間、その後室温で２４時間ケン化した。終了後ガラスフィルターを用いて十分ＭｅＯＨ洗浄し、さらにＭｅＯＨに浸漬（室温２４時間）後、再びＭｅＯＨ洗を行ない、アルカリを完全に除いた。その後デシケーター中で減圧乾燥した。

２．１．６．酸化

酸化はHIO_4およびNO_2の２つの方法を用いた。

HIO_4酸化：０．２ｍｏｌ／１のHIO_4水溶液により液比５０倍で行った。反応温度２５℃および５０℃で所定時間処理後、ガラスフィルターを用いて十分に水洗し、風乾した。

NO_2酸化：発煙硝酸（２０７ｍｌ）、濃硫酸（８２ｍｌ）、亜砒酸（３５０ｇ）の混合により発生させたNO_2ガスを試料の入ったデシケーター中へ導入し、室温で１および３時間処理した。生成したＣＯＯＨおよびＣＨＯ基の量は酢酸カルシウム法によった。［５］

２．１．７．Ｘ線測定

結晶化度を測定するため粉末試料を用い、Ｘ線広角回折を反射法により測定した。条件は以下の通りである。

装置　　：ガイガーフレックス（理学電気製）

出力　　：３０ｋＶ、２０ｍＡ　（ＣｕＫα線）

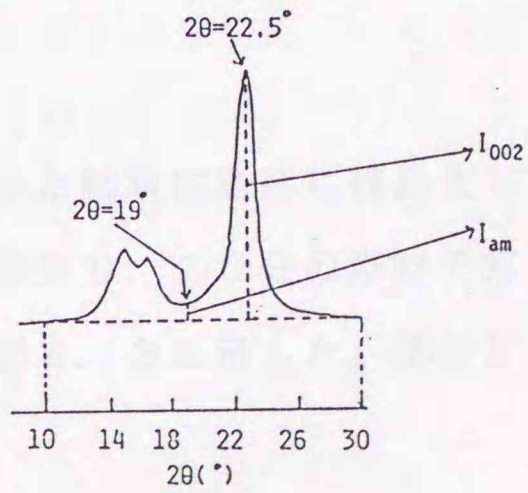
スリット系　　：１°－０．１５ｍｍ－１°

スキャン速度　　：１°／ｍｉｎ

Ｔｉｍｅ　ｃｏｎｓｔａｎｔ：１

結晶化度（Ｃｒ）は、右図の通り、ピーク強度比から求めた。

$$Cr=\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}}\times 100\ (\%)$$



2．1．8．Moisture Regainの測定

Ｍｏｉｓｔｕｒｅ　Ｒｅｇａｉｎ（Ｍ．Ｒ．）はセルロースのアモルファス領域に相関する値で、セルロースの反応性を推定する上での尺度となる。Ｍ．Ｒ．は恒湿条件下、一定時間に試料に吸着された水分量により算出される。絶乾試料を精秤後、６５（％）相対湿度に調節したデシケーター中へ置き、２４時間放置する。終了後再び精秤し、その重量増から次式により算出した。

$$\text{M．R．} = \frac{\text{試料が吸着した水の量（g）}}{\text{絶乾試料の重量（g）}}$$

2．1．9．酵素糖化

酵素は、Ｔｒｉｃｈｏｄｅｒｍａ　ｖｉｒｉｄｅ起源の”セルラーゼ・オノズカ　Ｒ－１０”（ヤクルト製）を用い、酵素濃度は　５００ｍｌ／１００ｍｌｂｕｆｆｅｒとした。バッファーは　０．２Ｍリン酸水素二ナトリウム－０．１Ｍクエン酸（ｐＨ＝５．０）である。

基質１ｇを２０ｍｌの酵素溶液中へ入れ、５０℃で５０時間振とうされながら糖化した。終了後、１Ｇ３ガラスフィルターにてろ過し分解残渣と糖化液に分けた。

分解残渣は、P_2O_5上で減圧乾燥した後重量測定を行い、最初の重量に対する重量減（％）を水解率とした。

還元糖の定量は、ＤＮＳ法［６］およびグルコースＣⅡ－テストワコー（和光純薬製）を用いた。

2．2．結果および考察

2．2．1．機械的非晶化物

各時間摩砕物のＸ線回折図を図６．１に示した。用いた試料は高度に結晶化しているのがわかるが、摩砕時間とともに結晶性ピークは消失し、７０分の摩砕で完全に非晶化している。この摩砕による結晶化度の変化を図６．２に示した。摩砕２

０分までは急激に結晶化が低下し、その後はその低下の割合は小さくなっている。これら各時間非晶化した試料を酵素糖化した結果を図６．３に示した。原料セルロースの水解率は、１０％である。

摩砕時間とともに水解率が急激に上昇しており、摩砕が酵素糖化前処理として非常に有効であることがわかる。２０分摩砕物（結晶化度２５％）で約６０％の水解率を示した後に、上昇がゆるやかになり約７０％の水解率で平衡に達している。また生成糖も同様なカーブで上昇したが、これらの結果は図６．２の結晶性の低下のパターンとほぼ一致している。そこで結晶化度と水解率との関係を調べると、図６．４に示したように、両者には良い相関関係が認められた。したがって、結晶化度が水解率の尺度となりうることがわかる。次にＭ．Ｒ．と水解率の関係を図６．５に示す。Ｍ．Ｒ．も水解率と非常によい相関を示しており、水解率の難易を知る上で重要なパラメーターになることが明らかになった。特にセルロースの場合結晶多形が存在するため、異結晶形間で水解率を論議する場合は、結晶化度は有効な指標となりえず、Ｍ．Ｒ．の方が一般的指標として適当と思われる。なお、重合度と水解率には明確な相関が見られなかった。

２．２．２．アルカリ処理

セルロースをアルカリ溶液に浸漬するとアルカリ濃度が約５％で極大となる繊維の膨潤が起こる。また高濃度のアルカリではセルロースＩからIIへ結晶形が変化する。図６．６に各アルカリ濃度で処理後風乾したもののＸ線回折図を示す。アルカリ濃度が５％、８％ではほとんど変化が見られないが、１２％では大部分が、１８％では完全にセルロースＩからIIへ変化しているのがわかる。また乾燥方法による回折パターンの相違は認められなかった。これらを酵素糖化した結果を図６．７に示した。　水解率は５％、８％処理ではそれほど向上が見られないが、１２％処理で急激に上昇しており、Ｘ線におけるセルロースIIへの転移と対応している。この様にアルカリ処理では結晶形がＩからIIへ転移する濃度が前処理に有効であることがわかった。

乾燥方法の違いでは、すべてのアルカリ濃度範囲でエタノール置換後乾燥した

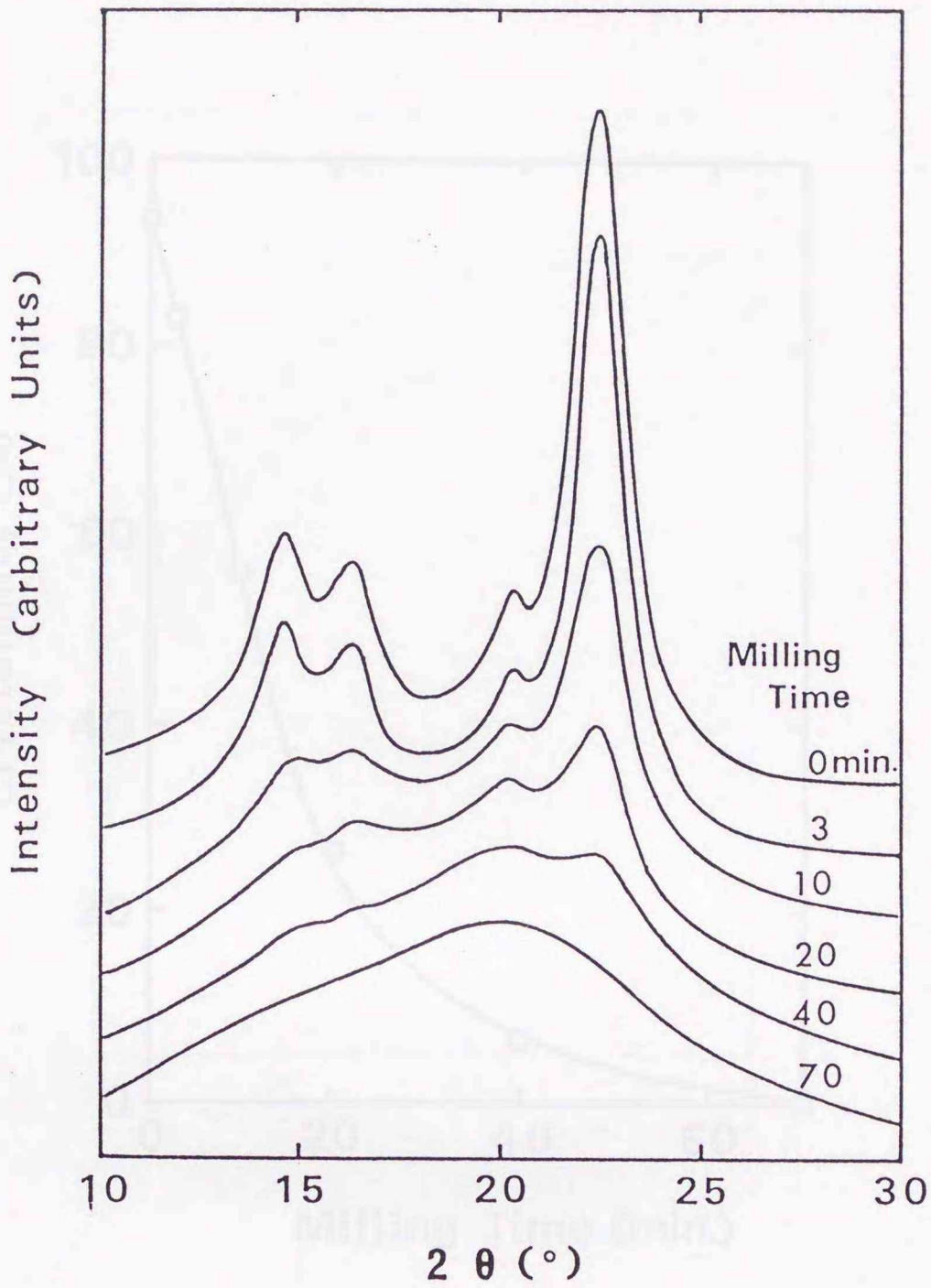


FIg.6.1. X-ray diffractograms of the cellulose powder showing the effect of vibratory milling for doffernt lengths of time.

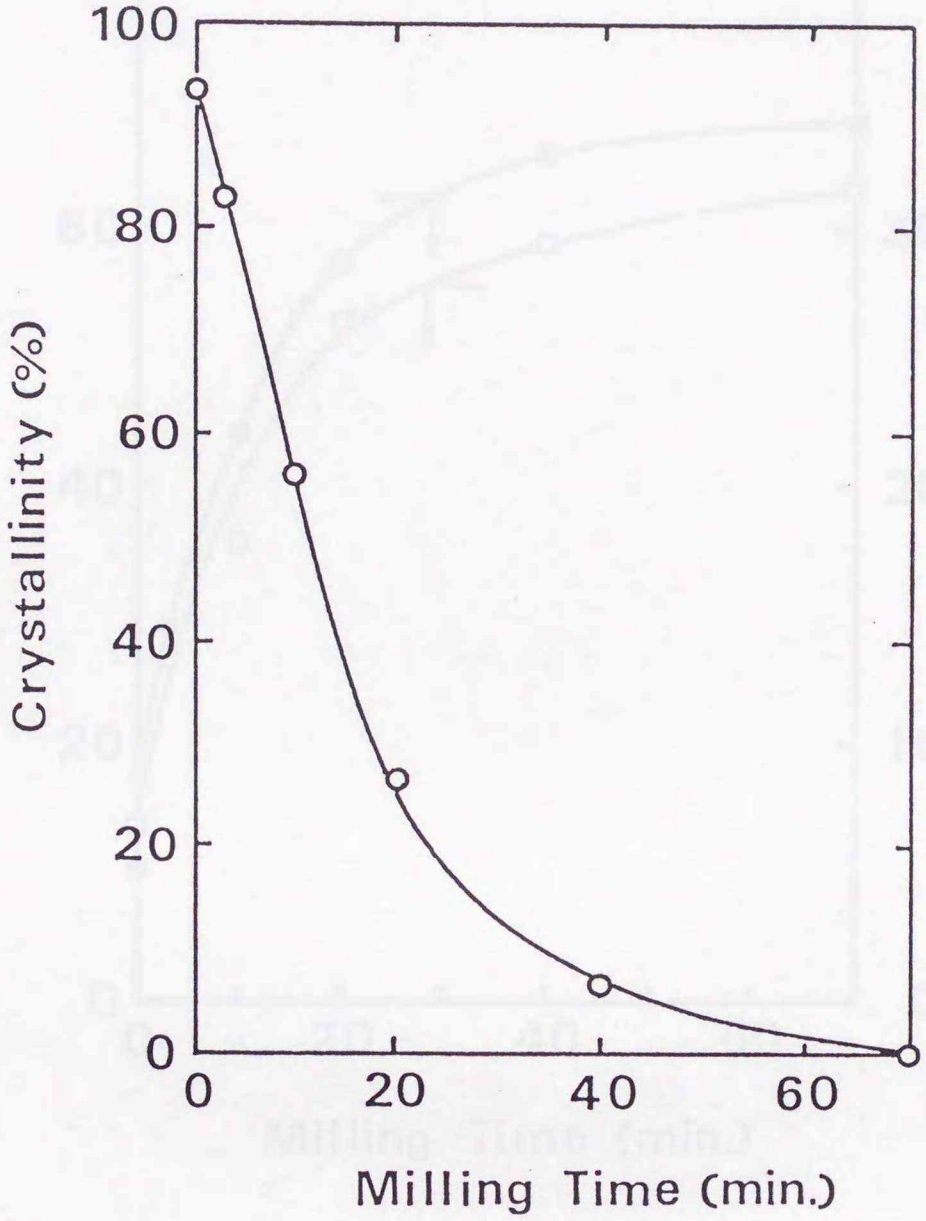


Fig.6.2. Time course of decrease in crystallinity values calculated from x-ray diffractograms.

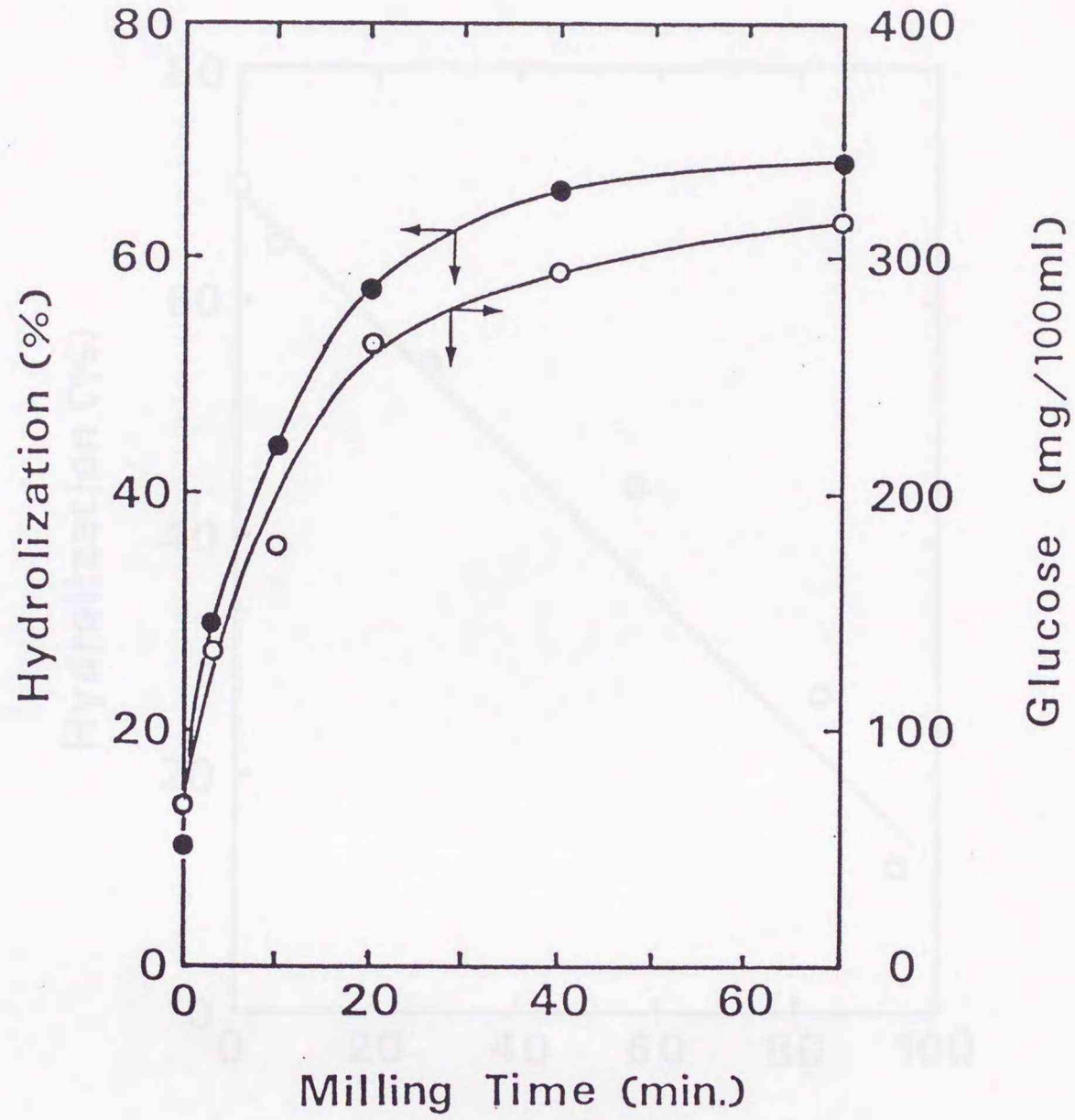


Fig.6.3. Time course of hydrolization of the cellulose powder and simultaneous production of reducing sugar by cellulase ONOZUKA R-10.

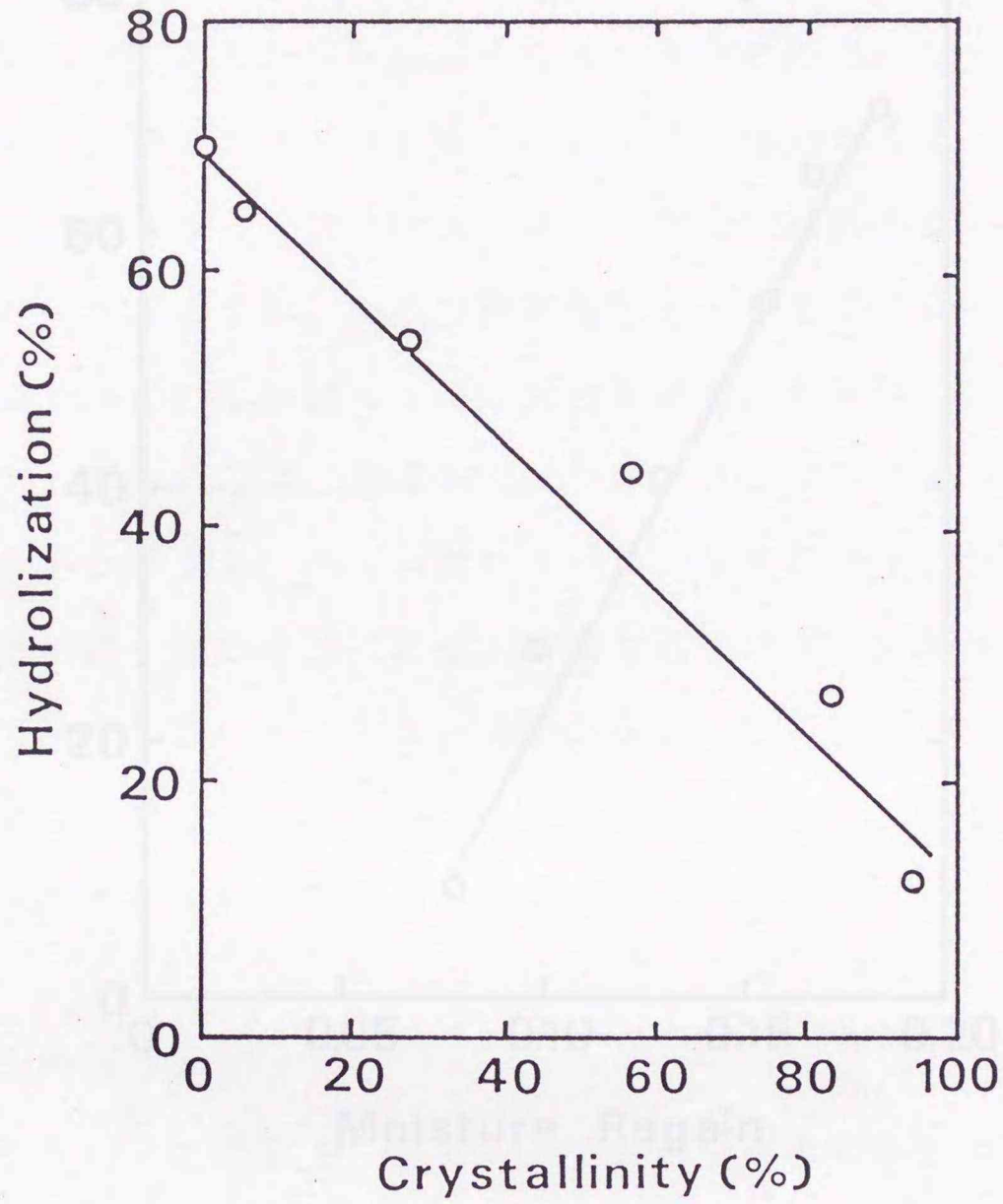


Fig.6.4. Relation between the crystallinity values and the hydrolization for the milled samples.

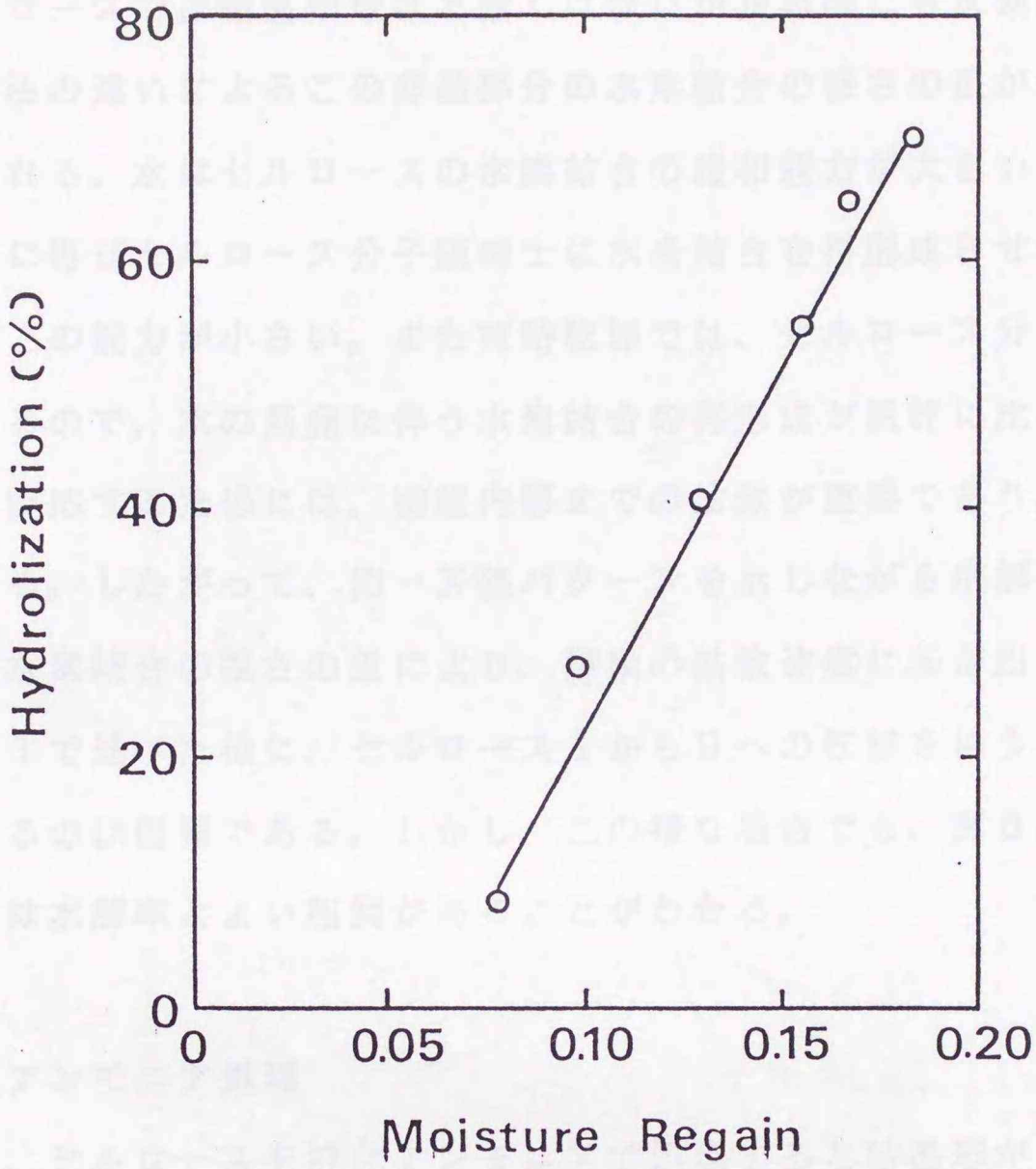


Fig.6.5. Relation between the moisture regain and the hydrolization for the milled samples.

ものが最も水解率が高く、次いで凍結乾燥、風乾の順であった。Ｘ線的には、三者とも同様なパターンを示したにも関わらず、水解率にこの様な差が出る理由については、Ｘ線では差が出ない領域すなわち非晶部分の基質構造の差によるものと考えられる。セルロースでは結晶領域ほど強くはないが非晶部にも水素結合が存在している。乾燥方法の違いによるこの非晶部分の水素結合の強さの差が水解率の差となったと推定される。水はセルロースの水素結合の緩和能力が大きいが乾燥により抜け出ていく時に再びセルロース分子鎖同士に水素結合を再形成させる。アルコールは水に比べてこの能力が小さい。また凍結乾燥では、セルロース分子鎖はある程度固定されているので、水の蒸発に伴う水素結合の再形成が風乾に比べると小さい。酵素が基質と反応するためには、繊維内部までの拡散が重要であり、その際水素結合は阻害となる。したがって、同一Ｘ線パターンを示しながら水解率に差がでたのは、非晶部の水素結合の強さの差により、酵素の拡散速度に差が出たためであろう。

２．２．１で述べた様に、セルロースⅠからⅡへの転移を伴う場合、その結晶化度を比較するのは困難である。しかし、この様な場合でも、図６．８に示したようにＭ．Ｒ．は水解率とよい相関があることがわかる。

２．２．３．アンモニア処理

一般的に、セルロースを液化アンモニアで処理すると結晶形がⅠからⅢへ変化することが知られている。この時の結晶性の低下が酵素糖化に対して有効であると考えられたが、結果は水解率が原料の１０％から１８％に上昇しただけであり効果は小さいものであった。

２．２．４．セルロースアセテートの非水ケン化

セルロースアセテートを非水系の溶液中でケン化するとセルロースの非晶化物が得られることが知られている。そこで、非晶化の手段として非水ケン化を取り上げ、その酵素分解性を検討した。

図６．９（Ａ：ＤＳ＝２．３５，Ｂ：ＤＳ＝２．８４）にケン化物のＸ線回折図を示した。非水ケン化によりセルロースアセテートは完全に非晶化しているパタ

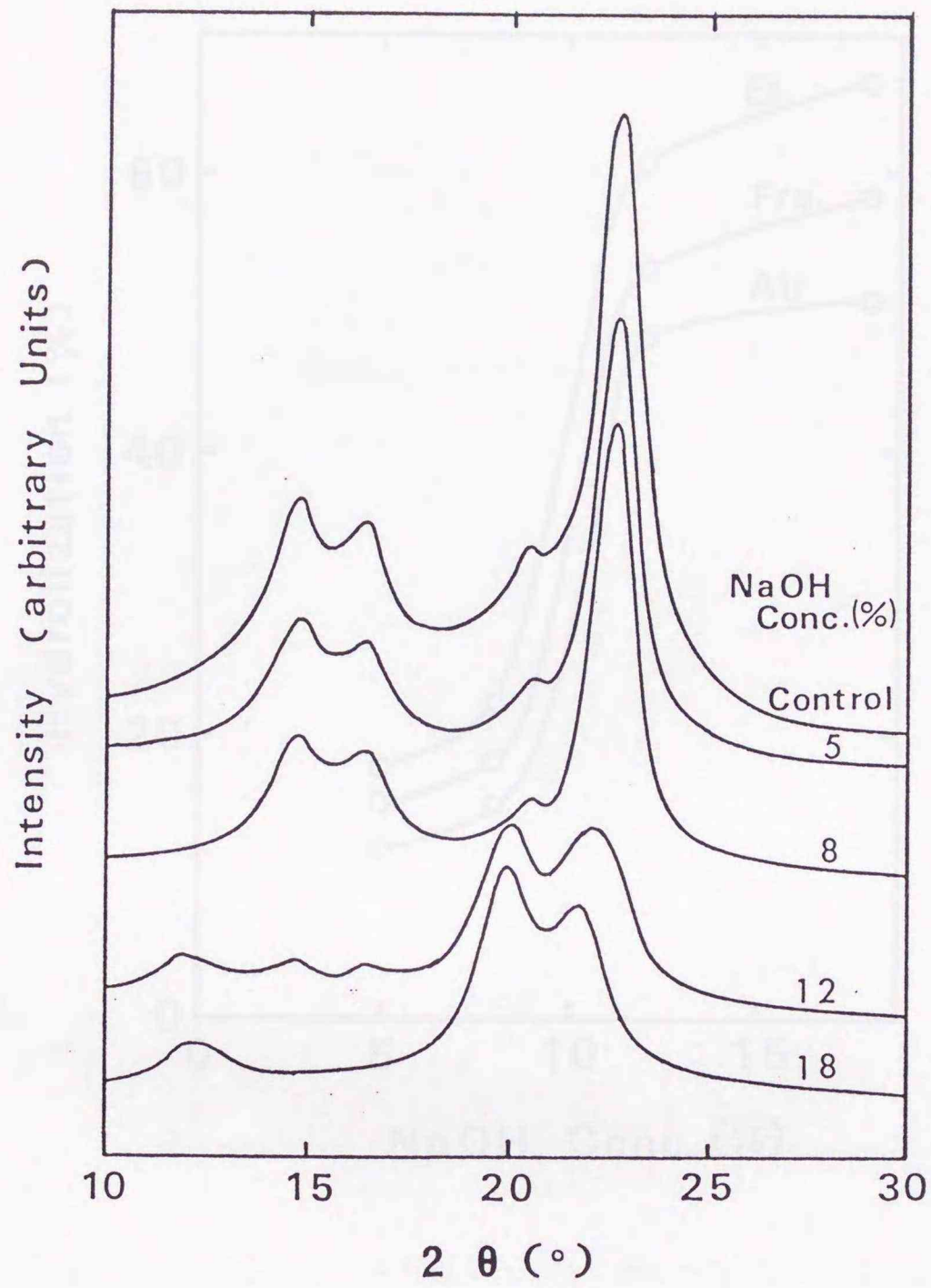


Fig. 6.6. X-ray diffractograms of the cellulose powder treated with various concentration of alkalin solution.

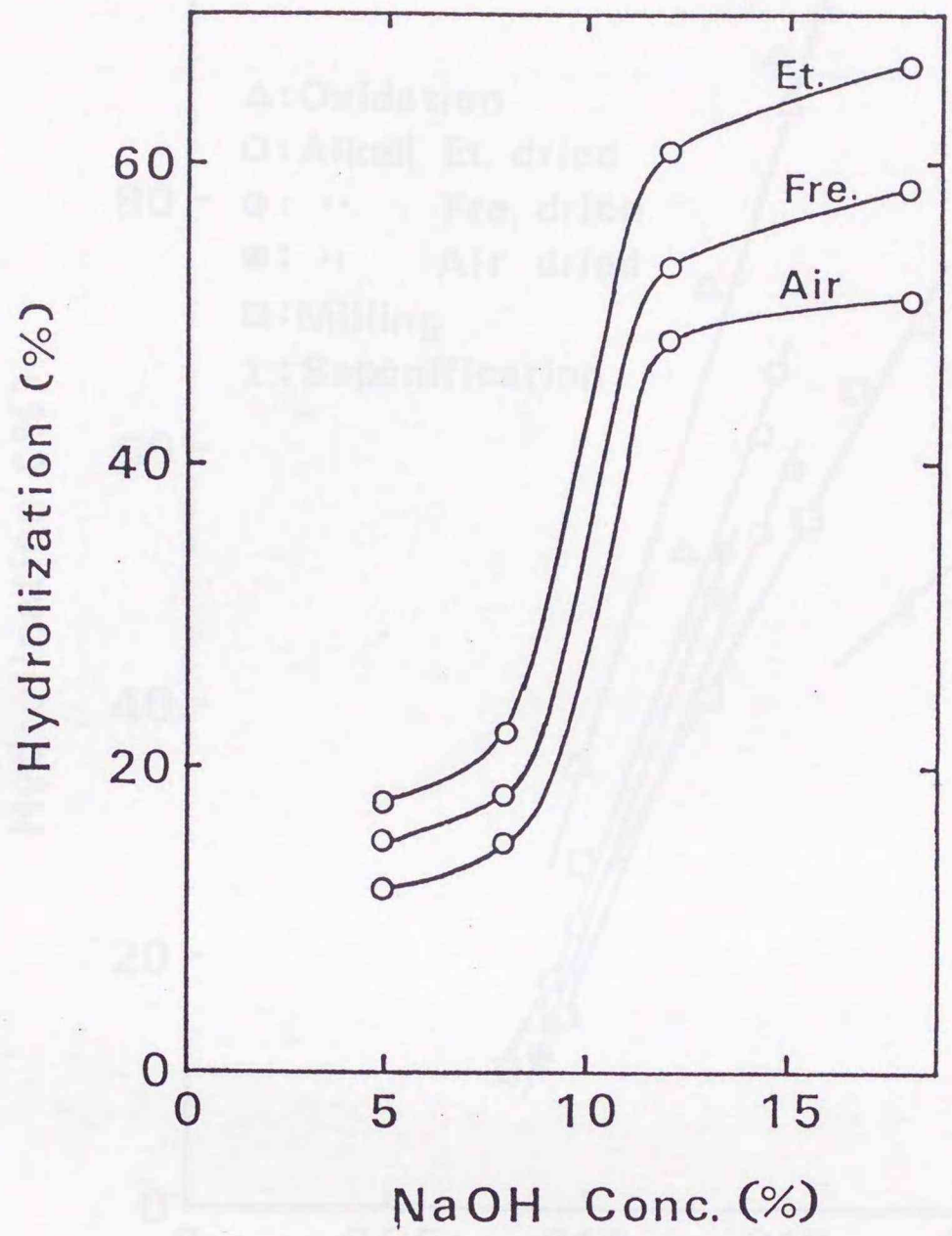


Fig.6.7. Relation between the hydrolization and alkalin concentration treated the cellulse powder.

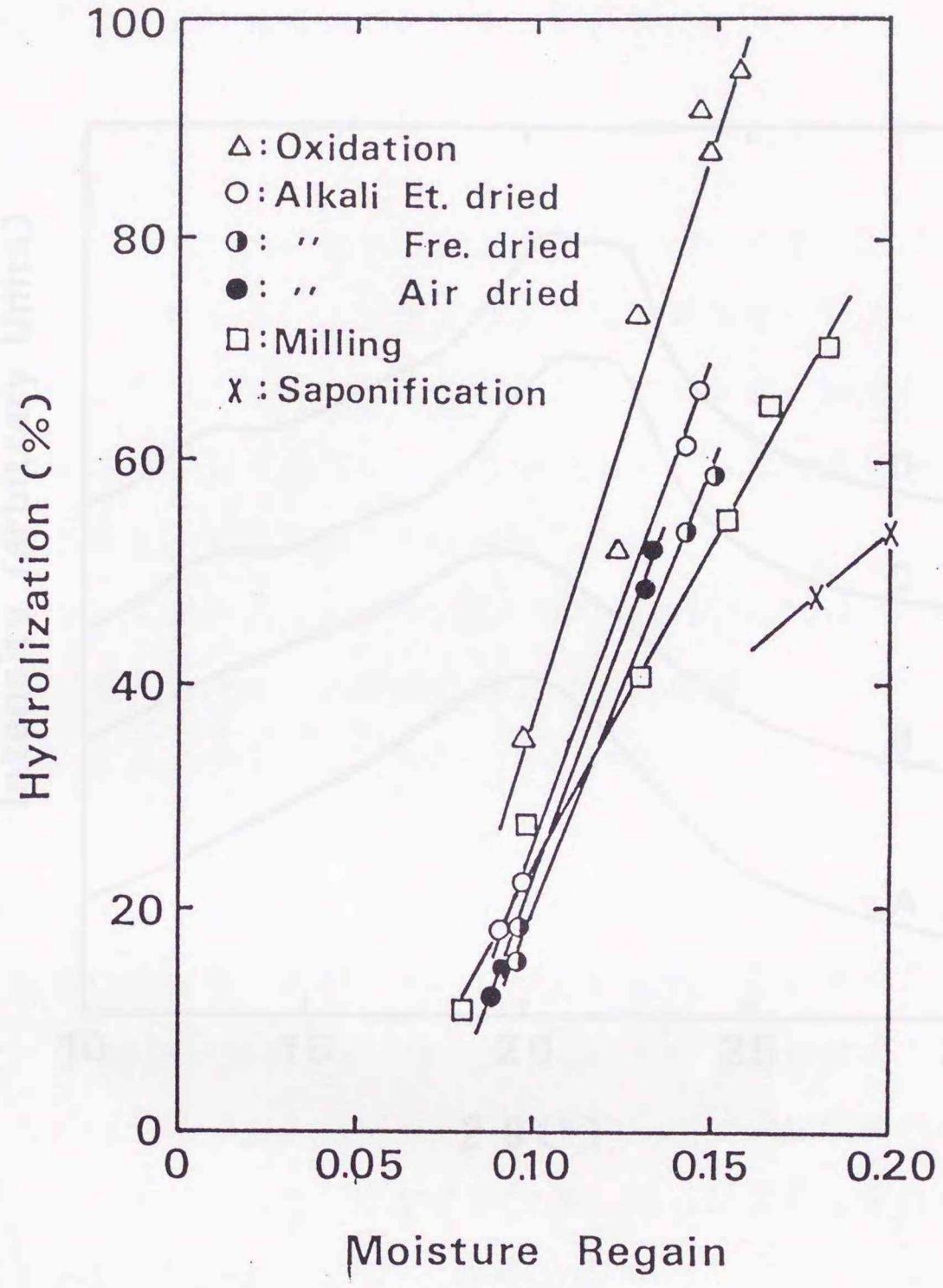


Fig.6.8. Relation between the moisture regain and hydrolization summerized for the effective pretreatments.

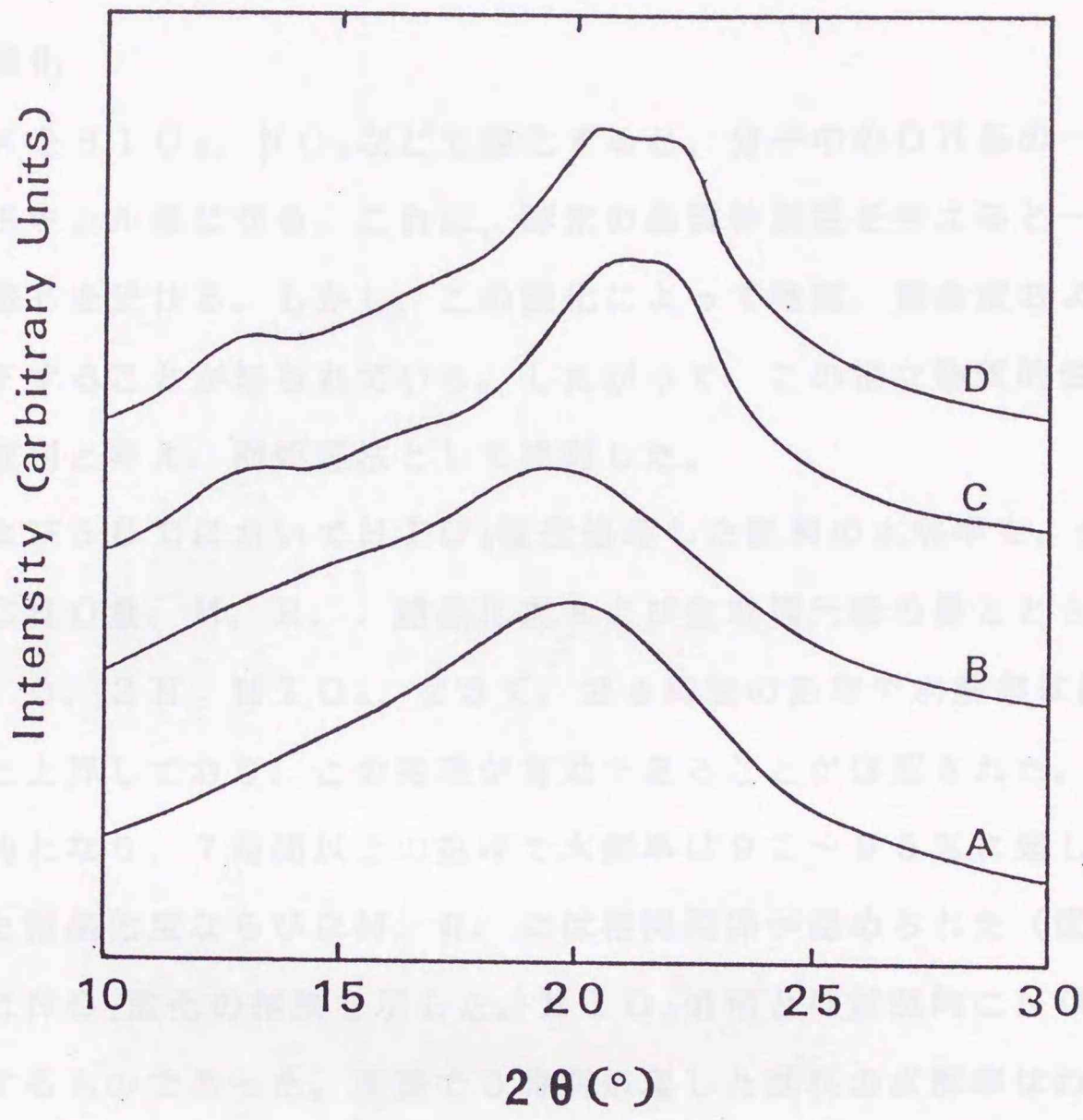


Fig. 6.9. X-ray diffractograms of the saponified cellulose from commercial cellulose acetates in methanol alkalin solution before the hydrolysis (A: DS=2.84, B: DS=2.35) and those of their residual celluloses after the hydrolysis (C: DS=2.84, D: DS=2.35) .

ーンを示している。これらの水解率は５４％、４８％であり、前処理として非水ケン化が効果的であることが確認されたが、M．R．（それぞれ　０．２０１，０．１７８）より予想されるよりは低いものであった（図６．８）。

２．２．５．酸化

セルロースをHIO_4、NO_2などで酸化すると、分子中のＯＨ基の一部がアルデヒドやカルボキシル基になる。これは、酵素の基質特異性を考えると一見悪影響を与える様な感じを受ける。しかし、この酸化によって強度、重合度および結晶化度は著しく低下することが知られている。したがって、この様な物質的性質の低下が酵素糖化に有利と考え、前処理法として検討した。

２５℃および５０℃においてHIO_4酸化処理した試料の水解率を、生成したＣＯＯＨ量、ＣＨＯ量、M．R．、結晶化度および生成還元糖の量とともに表６．１にまとめた。０．２N　HIO_4、２５℃、２４時間の処理で水解率は原料の３５から７３％へと上昇しており、この処理が有効であることが確認された。５０℃ではさらに効果的となり、７時間以上の処理で水解率は９２～９５％に達した。またこれら水解率と結晶化度ならびにM．R．には相関関係が認められた（図６．８）。

表６．２にNO_2酸化の結果を示した。HIO_4処理とは対照的にNO_2酸化は酵素糖化を阻害するものであった。室温で３時間処理した試料の水解率はわずか１２％であり、　高いM．R．値（０．１７３）や低い結晶化度にも関わらず、原料の水解率３５％の１／３でしかない。NO_2酸化ではセルロースのC6位の水酸基が選択的に酸化され　ＣＯＯＨを生成する。表より、このＣＯＯＨ量はHIO_4酸化物に比べて多いことがわかる。そこで、これが酵素糖化の阻害要因と考え、それを確かめるため、HIO_4酸化で非常によい水解性を示した試料をNO_2酸化によりＣＨＯをＣＯＯＨに変え、その水解性の変化を見た。この結果を表６．３に示した。再酸化により、試料中のＣＯＯＨは増え、またＣＯＯＨ量が多いほど水解率は低い傾向が見られる。明らかにＣＯＯＨは酵素糖化の阻害要因であることが確認された。以上より、酸化で導入されるＣＨＯおよびＣＯＯＨ量は、それぞれ４０～５０ｍｍｏｌ／１００ｇ、２～３ｍｍｏｌ／１００ｇが阻害を示さない限界と思われる。

Table 6.1. Enzymatic Hydrolysis of Oxidized Pulp (0.2N HIO_4)

Oxidation Temp. °C	Oxidation Time hr	COOH mmol/100g	CHO mmol/100g	Moisture Regain	Relative Cryst.	Hydrolysis %	Glucose mg
control	0	3.59	2.45	0.098	100	34.8	-
25	15	1.30	91.99	0.124	61.7	52.1	141
	24	3.17	54.16	0.128	41.6	72.9	158
	72	2.63	32.44	0.149	0.0	88.3	118
50	0.5	23.35	86.21	0.120	84.2	4.8	23
	1	24.46	46.32	0,128	53.2	5.7	18
	3	41.99	21.85	0.163	16.3	11.4	22
	7	2.89	50.90	0.148	0.0	92.0	110
	15	2.29	38.52	0.157	0.0	95.4	100
	24	3.95	40.08	0.158	0.0	95.5	101

Table 6.2. Enzymatic hydrolysis of oxidized pulp. (NO_2 gas)

Oxidation Temp.	Oxidation Time min.	COOH mmol/100g	Moisture Regain	Relative Cryst.	Hydrolysis %	Glucose mg
	10	67.10	0.102	71.2	8.5	28
room	30	58.67	0.101	98.0	7.2	28
temp.	60	117.1	0.132	59.6	12.4	31
	180	224.8	0.173	33.9	12.4	23

Table 6.3. Enzymatic hydrolysis of reoxidized pulp.(0.1M H_3PO_4-0.1M $NaClO_2$)

Oxidation Temp. °C	Oxidation Time hr.	COOH mmol/100g	Hydrolysis %	Glucose mg
25	15	93.29	46.3	55
	72	35.07	67.9	104
50	7	53.79	55.4	73

以上より酵素糖化前処理としては、セルロースのわずかな酸化、次いでアルカリ処理、機械的非晶化、アセテートの非水ケン化処理の順になることがわかった。また、これら有効であった前処理法で得られた試料のＭ．Ｒ．と水解率にはいずれもよい相関関係が認められ（図６．８）、Ｍ．Ｒ．が酵素分解性の難易を示す一般的指標となることが確認された。

２．３．要　約

セルロースの酵素糖化前処理として機械的非晶化、アルカリ処理、アンモニア処理、アセテートの非水ケン化および酸化処理を行い、その有効性を検討した結果、次のことを明らかにした。

（１）基質の結晶化度はその酵素糖化性に大きく影響し、結晶化度と糖化性には直線関係が確認された。機械的あるいは化学的に完全に非晶化したものは高い糖化性を示した。

（２）アルカリ処理では、セルロースＩからIIへ転移するアルカリ濃度での処理が酵素糖化性を効果的に向上させた。これはアルカリ処理による膨潤により結晶性が低下するとともにセルロース繊維のミクロフィブリル化が促進された結果、繊維内部の空隙が処理前に比べ大きくなったためと考えられる。

また、乾燥方法は糖化性に影響を与えるが、これは乾燥により形成される非晶部分の水素結合の差に基づくと思われる。

（３）アンモニア処理による非晶化は小さく、糖化性の向上にはつながらない。また非水ケン化処理は有効であるが、他の非晶化法に比べるとその効果は小さい。

（４）HIO_4酸化処理は非常に有効であり、比較的おだやかな条件で効果が期待される。反面NO_2酸化は酵素糖化性を阻害した。これは酸化により導入される基の影響であり、ＣＨＯ基　４０～５０ｍｍｏｌ／１００ｇ、ＣＯＯＨ基２～３ｍｍｏｌ／１００ｇ以上では糖化性が阻害される。

（５）いずれの前処理法においても、Ｍ．Ｒ．はその糖化性と直線関係を示した。したがって、Ｍ．Ｒ．は酵素糖化性の一般的尺度として利用できる。

3．バガスのアルカリ性酸素酸化

一般にセルロース性バイオマスにはきょう雑物質としてリグニンが含まれており、このリグニンはセルロースに膠着しているために酵素の繊維内部への拡散を阻害する［７］。須藤ら［８］は、木質系バイオマスの酵素糖化における脱リグニンの効果について検討し、広葉樹で６０％、針葉樹で５０％以上の脱リグニンにより酵素糖化性が向上することを報告している。ここでは、農産廃棄物として比較的多量に排出されるバガスを取り上げ、前処理としてアルカリ性酸素酸化による脱リグニンを検討し、脱リグニンが基質の酵素糖化性に与える影響を調べた。

3．1．実　験

3．1．1．試料

用いたバガスは台湾産のもので、長さが５ｃｍ位の表皮、繊維、芯などの混合物である。分析の結果、これらの化学組成は以下の通りであった。

灰分	：４．４％
アルベン抽出物	：１．４
ホロセルロース	：７９．０
ペントザン	：３０．１
クラソンリグニン	：２２．８

3．1．2．アルカリ性酸素酸化

バガス１０ｇを室温で、０．５～３．５％ＮａＯＨ水溶液　１　ｌｉｔｅｒに１時間浸漬後、１７Ｇ３ガラスフィルターを用いて、最初の重量の３倍になるまで、圧搾脱水した。この試料をオートクレーブ中へ入れ、酸素パージによりオートクレーブ内の空気を置換した後、最終的に　０～５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇの酸素を充填した。ガスバーナーで加熱し、３０分で４０～１２０℃所定処理温度まで昇温し、その温度で　１時間酸素酸化を行った。終了後、脱圧し、試料を取り出し、コットン製布袋に入れ流水中で水洗した。洗液がアルカリ性を示さなくなるまで水洗後、風乾した。処理後の重量減から収率を求めた。試料はリグニン定量および酵素糖化に供す

るため、ウィリーミルで６０メッシュとした。リグニンの定量はクラソン法によった［９］。

３．１．３．酵素糖化

処理後の試料　１ｇを用い、２．１．９．と同様な操作

３．２．結果および考察

酸素初圧　５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇで酸素酸化処理した時の収率、脱リグニン率、さらに得られた前処理物を酵素糖化した場合の水解率、生成した全還元糖量およびグルコース量の結果を表６．４に、酸素酸化前処理のアルカリ濃度と収率ならびに脱リグニン率との関係を図６．１０、図６．１１に示した。処理収率は各処理温度でアルカリ濃度が高くなるにつれて減少した。今回用いた条件の中では、３％ＮａＯＨ、１００℃の処理が最も低い収率５５．３％であった。脱リグニンは各温度でアルカリ温度とともに急速に進むが、約９０％でレベルオフに達している。したがって、この前処理では９０％で最高脱リグニン率だと思われる。この時点で残存するリグニンは、２～３％になっている。

図６．１２は前処理の収率と脱リグニン率との関係である。収率は脱リグニンが進むにつれて直線的に減少するが、脱リグニンがレベルオフする９０％付近から少しずれ収率だけが低下する傾向になる。原料バガスのリグニン含有率は、２２．８％であるので、これらの収率は脱リグニン率から予想する値よりも特に高脱リグニン率において低いものである。最初のペントザン含有率が３０．１％と高く、２％アルカリ水溶液に室温で　１時間浸漬しただけで１３．７％も重量減があることを考えると、この低い収率は酸化による脱リグニンに伴ってペントザンが分解溶出するためと考えられる。したがって、高温でアルカリ濃度２％以上の条件は収率の面から不利と思われる。

図６．１３は、前処理した試料を酵素糖化したときの水解率と処理アルカリ濃度との関係を示している。水解率は図６．１１の脱リグニン率と同様な傾向で増加しており、脱リグニン率が高い程、水解率も高いことを示している。しかし、２

Table 6.4. Results of the alkali-oxygen pretreatment and enzymatic hydrolysis.

Pretreatment*				Enzymatic hydrolysis		
Oxidizing Temp. (°C)	NaOH Soln. Conc. (%)	Yield [a] (%)	Extent of Delignification [b] (%)	Digestibility [c] (%)	Total reducing sugar [c] (%)	Glucose [c] (%)
Control			(22.8) [d]	19.1	16.6	6.2
120	0.5	73.1	43.3	49.1	53.3	28.7
	1.0	62.8	67.0	73.2	88.8	44.2
	1.5	60.6	80.6	83.5	94.2	46.0
	2.0	56.5	89.3	94.4	103.2	63.5
	2.5	53.6	88.8	88.7	102.2	54.2
100	1.0	71.3	59.0	69.4	77.4	42.1
	1.5	63.4	80.8	88.5	98.2	56.8
	2.0	58.1	87.9	91.1	101.4	59.9
	2.5	56.8	90.4	94.7	104.1	63.0
	3.0	53.3	91.3	91.0	92.5	58.8
80	1.5	65.1	75.8	87.2	90.8	53.2
	2.0	64.4	78.2	89.8	91.3	52.9
	2.5	58.1	87.3	94.3	95.8	62.6
	3.0	59.5	85.0	91.7	91.0	59.2
	3.5	57.6	88.5	90.5	91.9	61.4
60	1.0	80.0	45.1	57.1	65.7	32.9
	2.0	69.5	64.6	77.3	84.9	46.2
	3.0	61.9	83.0	91.2	99.5	56.9
40	2.0	72.6	53.6	65.5	71.1	39.2
	3.0	65.7	66.6	79.2	85.0	46.7
**	2.0	86.3	18.5	42.6	44.7	24.6

* ; Initial oxygen pressure 5 kg/cm^2G
** ; Only immersing in NaOH at room temperature for 1 hr.
a) ; Percentage based on original bagasse
b) ; Percentage of removed lignin based on original lignin
c) ; Percentage based on the sample used for the hydrolysis
d) ; Lignin contents of orignal bagasse

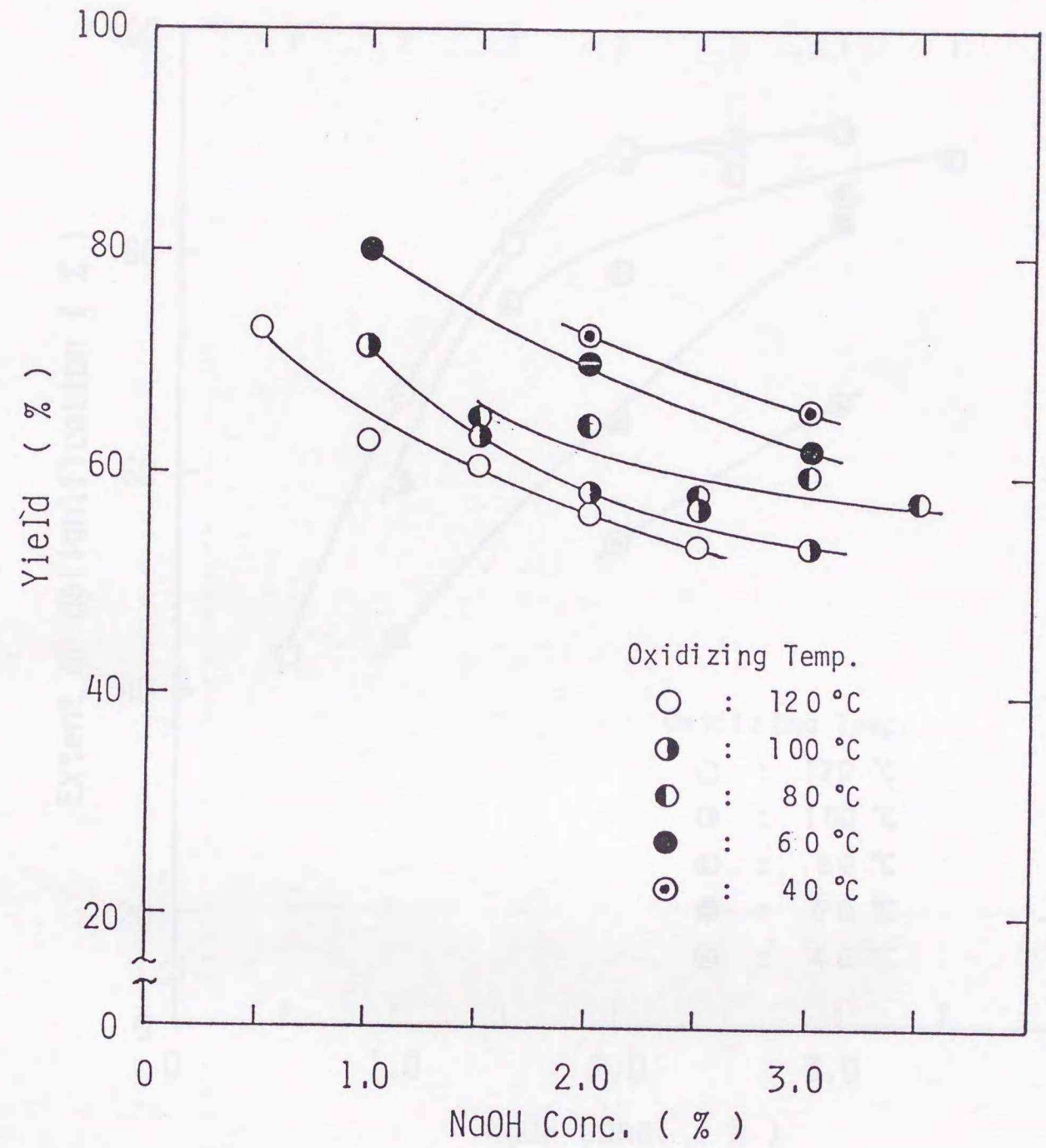


Fig. 6.10. The yield of bagasse after alkali-oxygen.

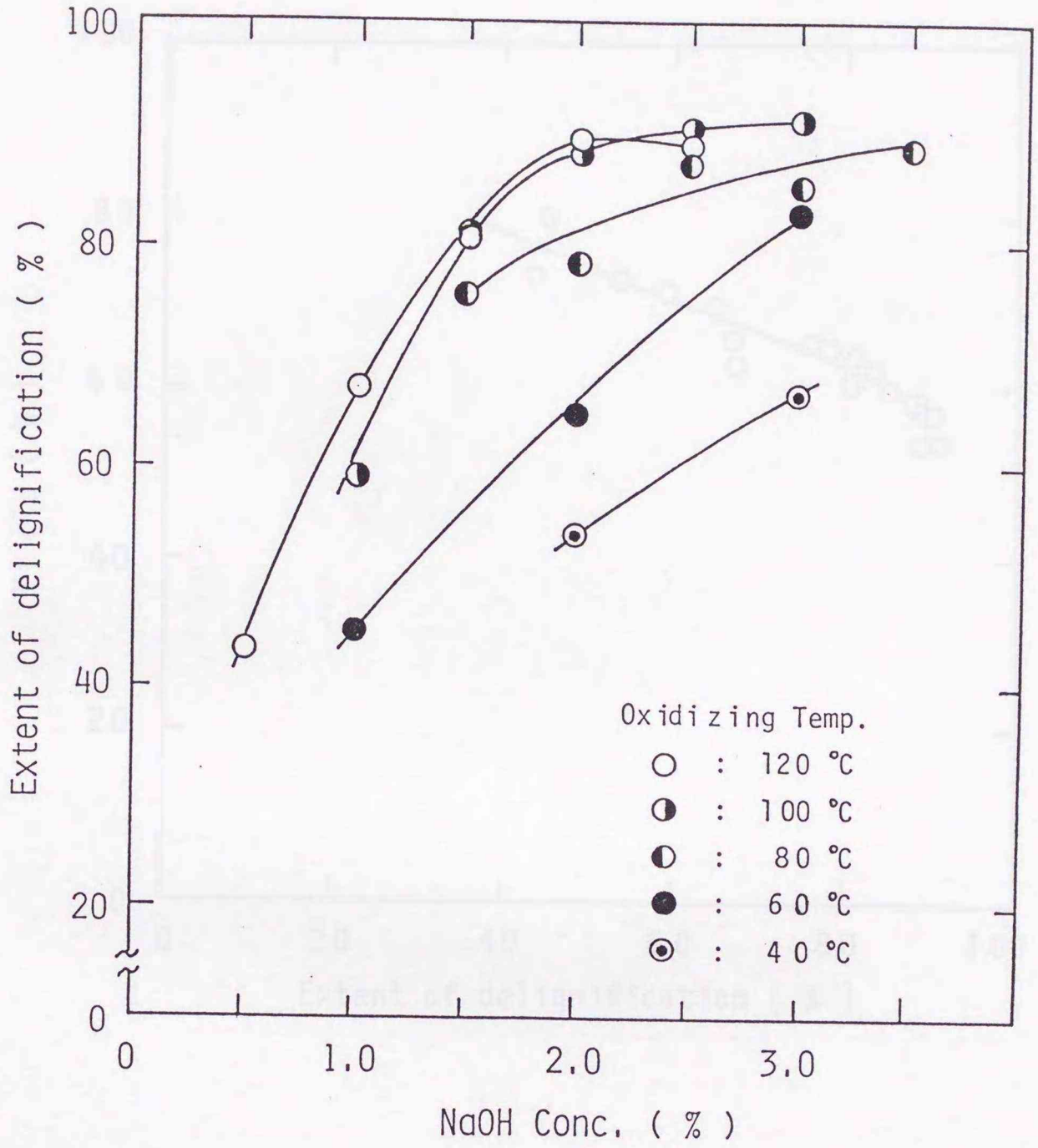


Fig. 6.11. The extent of delignification by alkali-oxygen.

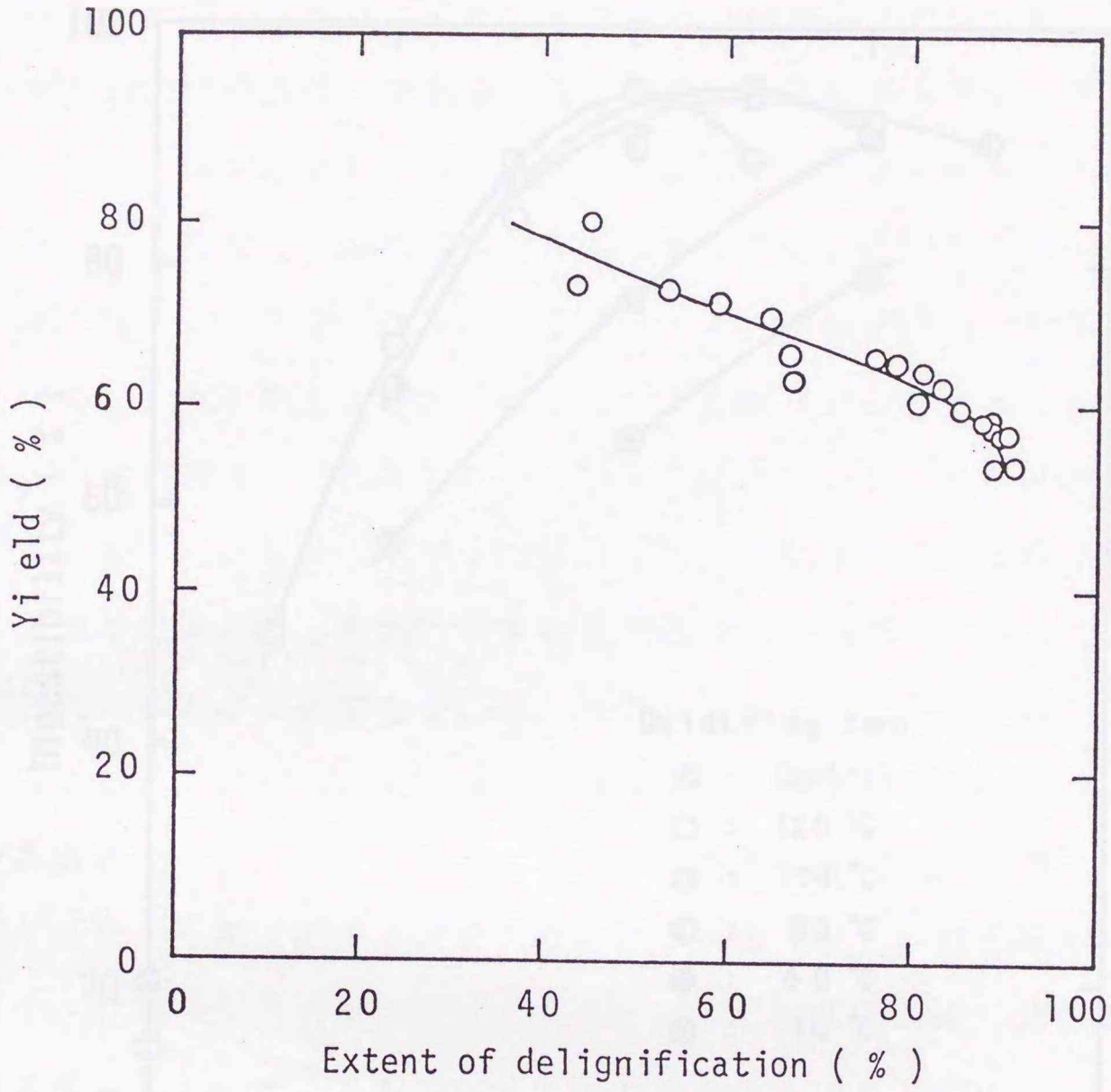


Fig. 6.12. Relationship between yield and extent of delignification.

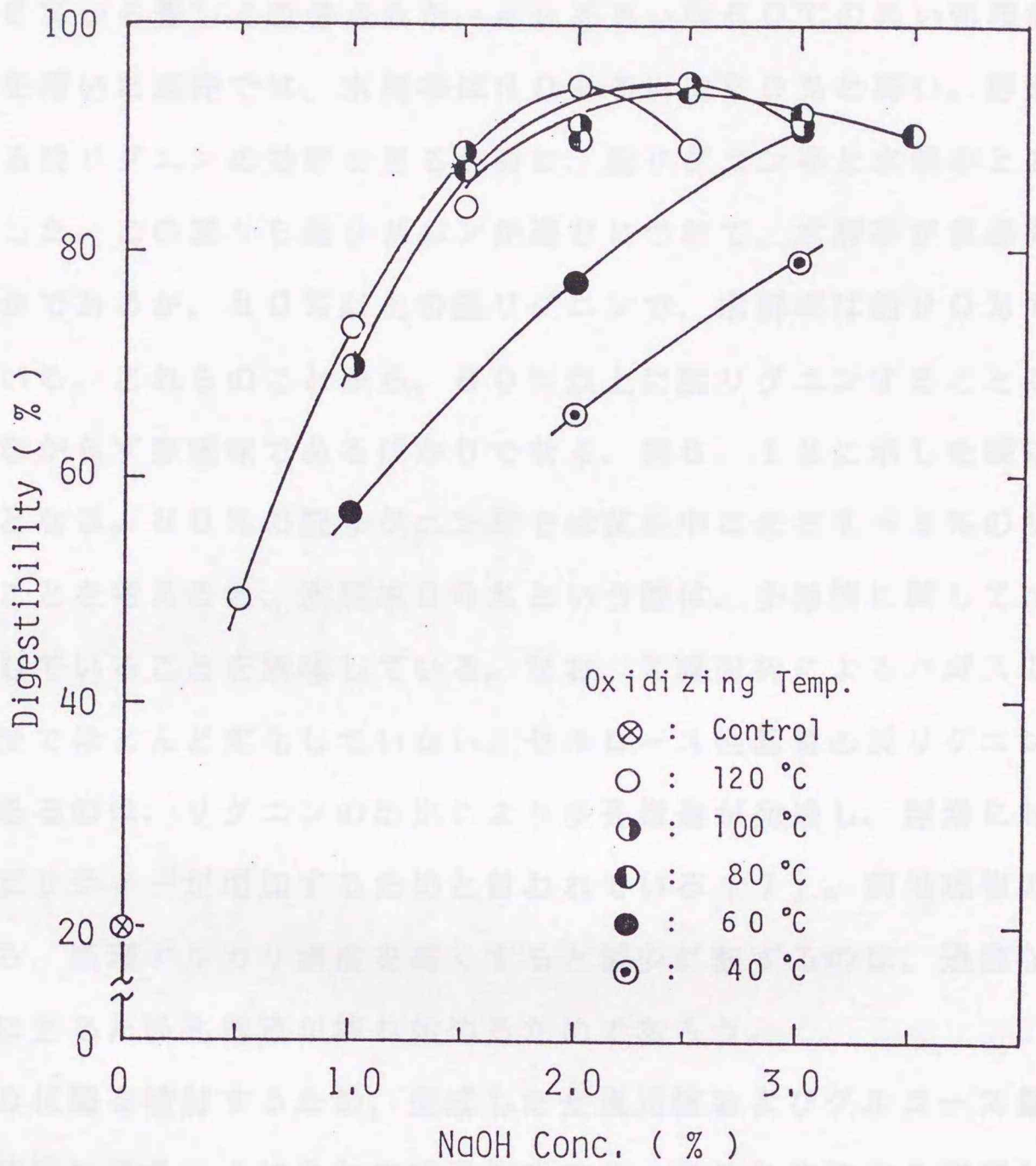


Fig. 6.13. Digestibility of pretreated bagasse by alkali-oxygen.

％ＮａＯＨ、１２０℃、および２．５％ＮａＯＨ、８０～１００℃で水解率約９４％に極大値がある。処理温度が４０℃、６０℃では、この極大値はもっとアルカリ側にシフトすると思われる。いずれにしても、脱リグニンにより酵素水解率は原料の１９．８％から著しく改善された。４０あるいは６０℃の低い処理温度でも３％ＮａＯＨを用いた条件では、水解率は８０あるいは９０％と高い。酵素糖化の反応性に与える脱リグニンの効果を見るために、脱リグニン率と水解率との関係を図６．１４に示した。この図から脱リグニンが進むにつれて、水解率が直線的に上昇するのが明らかであるが、８０％以上の脱リグニンで、水解率は約９０％でレベルオフに達している。これらのことから、８０％以上に脱リグニンすることは、水解率の向上につながらず無意味であるばかりでなく、図６．１２に示した様に収率の面からも不利となる。８０％の脱リグニン率では試料中にまだ７～８％のリグニンが残っていることを考えると、水解率９０％という値は、多糖類に関してはほとんど全てが水解していることを意味している。なお、Ｘ線回折によるバガスの結晶化度は前処理前後でほとんど変化していない。セルロース性基質の脱リグニンが酵素糖化に有効であるのは、リグニンの溶出により多孔構造が発達し、酵素に対する基質のアクセシビリティーが増加するためと言われている［７］。前処理物の水解率が極大値を持ち、処理アルカリ濃度を高くすると減少に転ずるのは、過激な酸化処理により基質に生じた多孔構造が壊れ始めるためであろう。

糖化の状態を検討するため、生成した全還元糖およびグルコース量を測定した。これらの結果は表６．４にまとめて示してある。ＤＮＳ法により測定した全還元糖量は、重量減とほぼ比例しており、還元糖へ水解していることがわかる。グルコースＣⅡ－テストによるグルコースの定量結果から、還元糖の約６０％はグルコースであった。

図６．１５は、表６．４に示した前処理の収率とその処理物を酵素糖化した時の水解率とをかけ合わせ、前処理と酵素糖化一連の操作の全体的評価を見たものである。この図から、１．５～２．０％ＮａＯＨ、８０℃あるいは３％ＮａＯＨ、６０％の前処理条件で約６０％と最も高い値であることがわかる。

ここまでの結果は、酸素初圧　５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇの条件で得られたものであるが、

この酸素初圧の影響を検討するため、初圧を２ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇ、０ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇと下げ、２％ＮａＯＨ　８０℃の条件で酸素酸化を行った。表６．５にこの初圧の影響の結果を示した。収率および脱リグニン率ともに５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇに比べて大差は見られず、したがって水解率および全還元糖量もほぼ同じであった。このように前処理時の酸素初圧を低くしても十分な効果があることがわかった。

以上より、バガスのアルカリ性酸素酸化前処理は、比較的低温、低アルカリ濃度、低酸素初圧での条件でも酵素糖化性を向上させるのに十分効果のある前処理であるといえる。

３．３．要　約

バガスを酵素により、効率的に加水分解するための前処理として、アルカリ性酸素酸化による脱リグニン処理を行い、その効果を検討した。

室温で０．５～３．５％ＮａＯＨに１時間浸漬してしぼった後、オートクレーブ中で酸素存在下、４０～１２０℃各温度で処理した。各条件における収率、脱リグニン率およびこれらの前処理をした試料の加水分解性を調べた。

脱リグニンが進むにつれて酵素による分解率は向上し、　酸素初圧５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇにおいて、８０℃、１．５～２％ＮａＯＨあるいは６０℃、３％ＮａＯＨの条件で前処理すると、脱リグニン率は約８０％となり、その分解率は約９０％に達した。未処理の分解率は１９．８％であるので、前処理によって分解率は大きく向上した。また糖分析から、すべてが還元糖として分解していることがわかった。

過度の脱リグニンは分解性の向上にはつながらず、また収率の面から不利であった。

また、酸素圧を２ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇ、０ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇと下げても、その前処理効果は５ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇと大差なく、処理に当たってはそれほど酸素加圧が必要ないこともわかった。

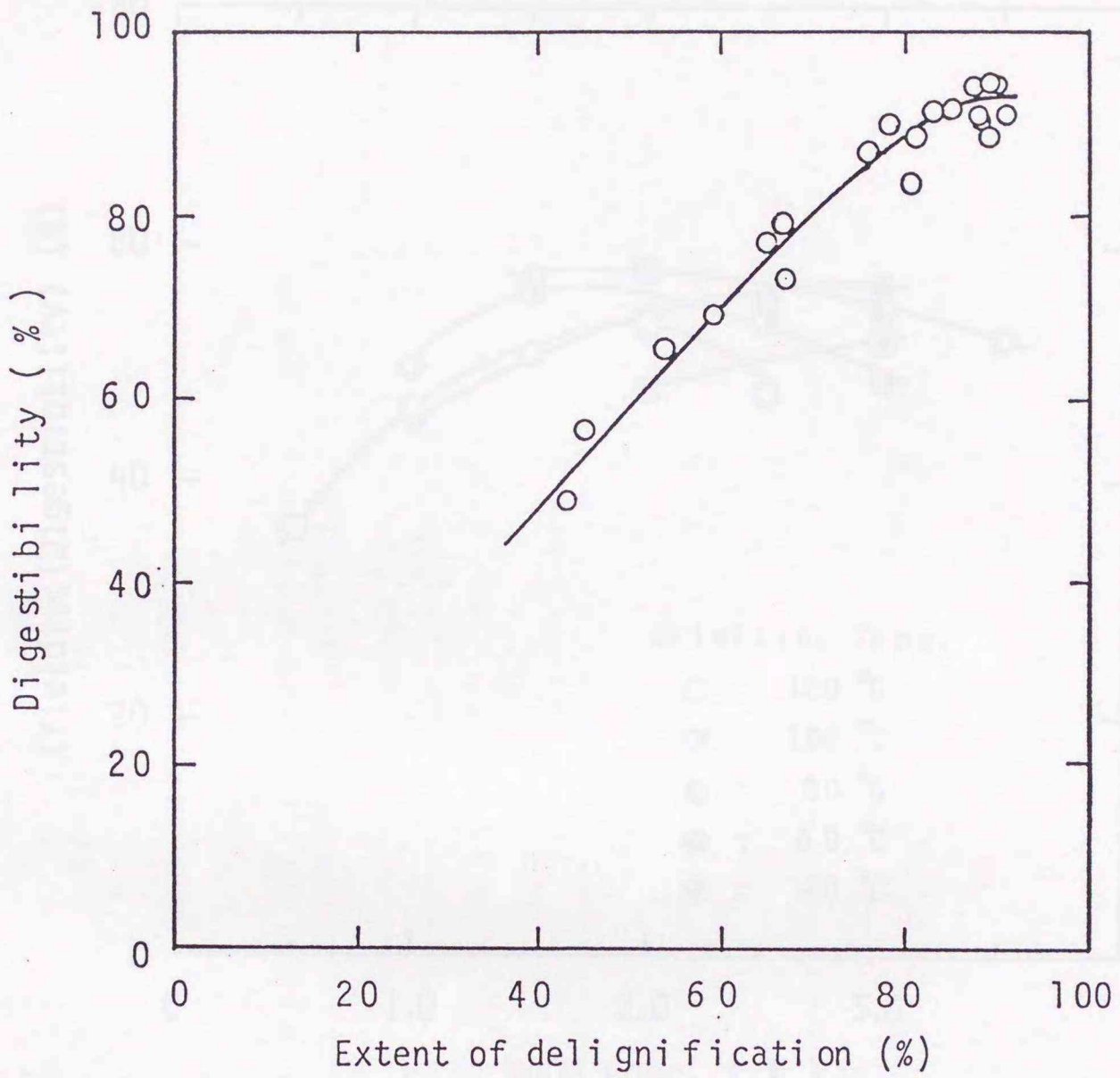


Fig. 6.14. Relationship between digestibility and extent of delignification.

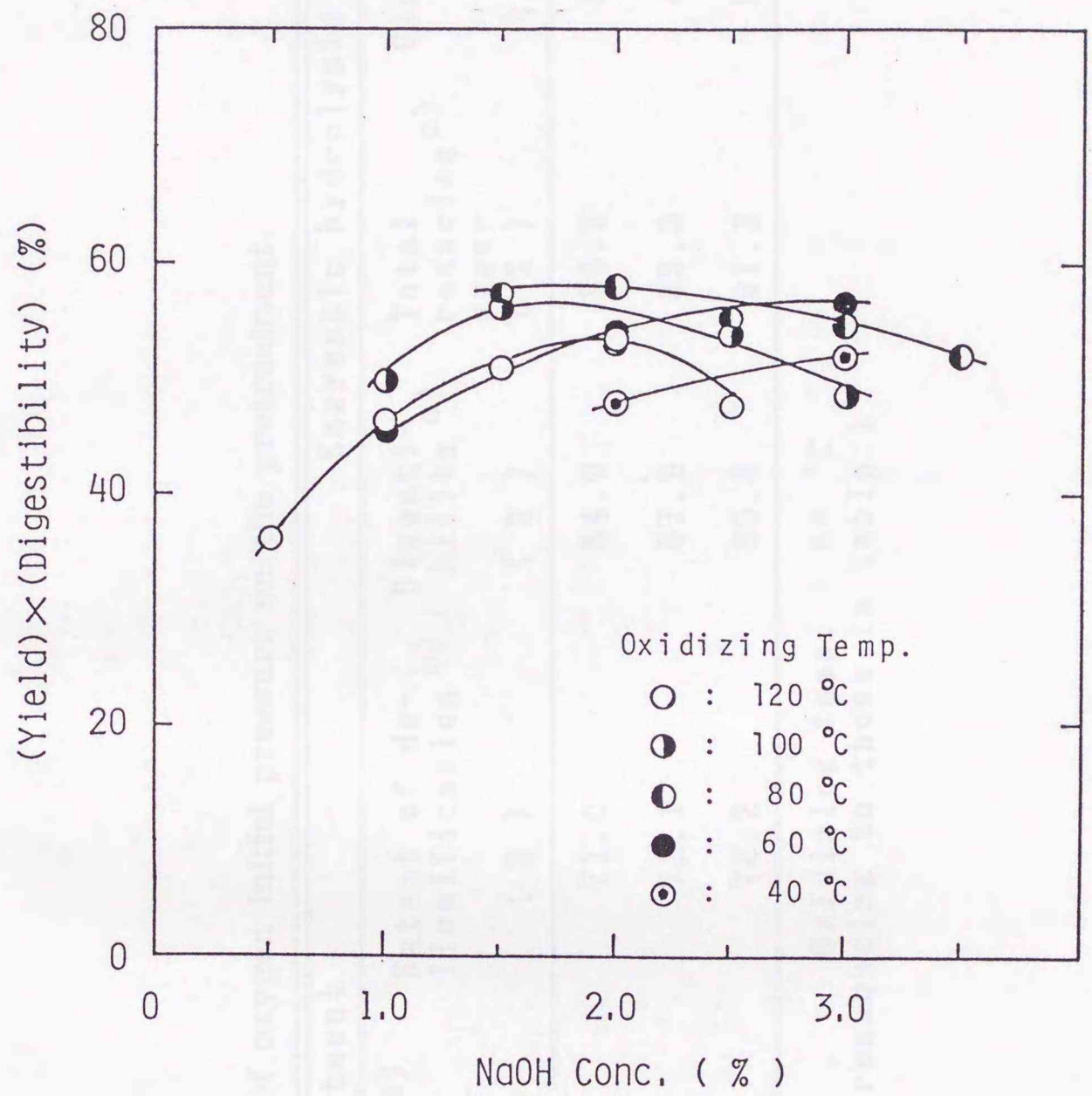


Fig. 6.15. Overall estimation for the enzymatic hydrolysis of pretreated bagasse by alkaki-oxygen.

Table 6.5. The effect of oxygen initial pressure on the pretreatment.

	*Preteatment		Enzymatic hydrolysis		
Initial oxygen press. (kg/cm^2 G)	Yield [a] (%)	Extent of delignification [b] (%)	Digestibility [c] (%)	Total reducing sugar [c] (%)	Glucose [c] (%)
0	65.3	71.0	84.0	89.2	50.9
2	68.6	72.1	87.9	85.3	49.7
5	64.4	78.2	89.8	91.3	57.8

*: NaOH conc. ; 2 % , Oxidizing temp. ; 80 °C
a), b), c) ; corresponding to those in Table 1

4. 参考文献

[1] E. T. Reese and M. Mandels, "High Polymers", N. M. Bikales and L. Segal Eds., Wiley Interscience, New York, 1971, Vol. V, Part V, p. 1079

[2] R. K. Andren, R. J. Erickson and Y. E. Medeiros, Biotechnol. Bioeng. Symp., 6, 177 (1976)

[3] L. A. Spano, J. Medeiros and M. Mandels, Resource Recovery and Conservation, 1, 279 (1976)

[4] M. A. Millet, A. J. Baker and L. D. Satter, Biotechnol. Bioeng. Symp., 6, 125 (1976)

[5] C. F. Davidson and T. P. Nevell, J. Textile Inst., 39, T102 (1948)

[6] G. L. Miller, Analyt. Chem., 31, 426 (1959)

[7] E. B. Cowling, Biotechnol. Bioeng. Symp. 5, 163 (1975); "Advance in Enzymatic Hydrolysis of Cellulose and Related Materials", ed. by E. T. Reese, Pergamon Press, New York, 1963

[8] K. Sudo, Y. Matsumura and K. Shimizu, Mokuzai Gakkaishi, 22, 12, 6

70 (1976)
[9] JIS p8008- 1961

総　　括

本論において詳述したように、ピリジン／トシルクロライド／有機酸系によるセルロースの直接エステル化法について、その反応性、反応機構および本法の応用に関して検討した結果、以下の成果を収めることができた。

すなわち第１章ではまず、ピリジン／トシルクロライド／酢酸系を用いることにより酢酸によるセルロースの直接酢化が可能であることを示した。　ただし高置換度のアセテートを得るためには、セルロースの反応で一般的に用いられる前処理が必要であった。　次に各種セルロース試料の反応性を比較し、その差は各試料間の微細構造の差に由来するものであり、試料の結晶化度ばかりでなく非晶部での水素結合の強弱が反応性に大きく影響していると考えた。　反応条件とその反応性に関しては、反応に用いるトシルクロライド／酢酸のモル比が反応速度に大きく影響しており、その比が等モルのときに最も速く進行し、等モルからずれるにしたがって反応速度が減少することを明かにした。　またこの系による酢化では、反応の進行とともに反応浴の着色が見られ、この着色はトシルクロライドが一定量の条件では、酢酸が少ないほど強く、生成物にも着色が残った。　ただしレーヨンの場合、反応浴に完全に溶解する条件では、水析出で得られる生成物には着色は認められなかった。　本系で得られた生成物のＩＲスペクトルより、セルロースアセテートが生成していることが確認されたが、着色した生成物にはそれが原因と考えられる吸収もみられた。

第２章では、この酢化反応の反応機構に関し、まずセルロースとトシルクロライドとの反応から生成するトシルセルロースが反応中間体となり、その後酢酸によるトシル基の置換によりアセテートが生成する機構の可能性を検討したところ、トシルセルロースはピリジン／酢酸によりトシル基の置換は起こらず、また本系であるピリジン／トシルクロライド／酢酸でもトシルセルロース中の未反応のＯＨ基が酢化されたのみで、トシル基の置換は起こっていないことが明かになり、この中間体を経由する可能性はないと結論した。　そこで、この系の反応浴の^{1}ＨＮＭＲを測定し、その組成を詳細に検討した結果、ピリジン、トシルクロライドおよび酢酸

の混合により系内に無水酢酸が生成し、これが酢化剤として作用することを明かにした。　ただし、用いる酢酸がトシルクロライドの２倍モル以上では、この無水酢酸が主酢化剤となるが、２倍モル以下では反応初期では、この無水酢酸が酢化剤となるものの、その後は平衡移動により無水酢酸は消滅し新たに生成したＮ－アセチルピリジニウム塩が第２の酢化剤となることを示した。　また系の着色については、系内に副生するケテンが分解、縮合などにより黒色物質に変化するためと考えた。

第３章では、ピリジン以外の有機溶媒を検討し、アミド系溶媒のジメチルホルムアミド、ジメチルアセチアミドでも同様な酢化反応が可能であることを見出だした。　特にジメチルホルムアミドを用いた場合は、ピリジンに比べて非常に反応が速く高置換度の生成物が得られることから、酢化に関してはこのジメチルホルムアミドが非常に有効であることがわかった。　トシルクロライド／酢酸のモル比が反応速度に及ぼす影響はピリジン系と同様であった。　^{1}ＨＮＭＲによる解析の結果、系内でジメチルホルムアミドとトシルクロライドの付加体により酢酸が活性化され無水酢酸が生成し、これがさらにトシルクロライドと反応して塩化アセチルを生成していることを確認した。　このうち主として塩化アセチルが酢化剤として作用していると考えられる。　ジメチルホルムアミドはピリジン程塩基性が強くないため、系内に副生するＨＣｌやスルホン酸により試料の分解が起こり、反応とともに分子量が低下することが認められた。　なおアミド系溶媒ではピリジン系のような着色はまったく起こらなかった。

第４章では本系の応用として、高級脂肪酸、安息香酸、不飽和カルボン酸、アミノ酸および置換安息香酸による直接エステル化を行った。　高級脂肪酸、安息香酸ではピリジン系が非常に有効であり、高い置換度の生成物を与えた。　また置換安息香酸の場合も、置換基の種類や置換位置に関係なく高置換度の生成物が得られることを見出だした。　酢酸の場合と異なり、これら有機酸によるエステル化でピリジン系が有効であったのは、生成したアシル化剤が系内で安定に存在し、無水酢酸のように系内からなくならないためと考えられる。　これは室温で２０時間放置した反応浴が調製直後の反応浴と全く同じエステル化能力を持つことからも確認された。　その理由として、これらの酸にはα－水素が存在しない、あるいは存在し

ても無水酢酸のように活性ではなく、その脱離が起こらないためと推定した。　不飽和カルボン酸では、ピリジン系によるケイ皮酸エステル化以外、エステルは生成するもののその置換度は低いものであった。　アミノ酸の場合、優先的に酸自体の縮合が起こりエステル化は進まないことが認められた。　しかしアミノ基を保護した場合、相当するエステルが生成することを認めた。

第５章では、本系の酢酸の代わりに酢酸塩も酢化剤となり得ることを明かにした。　また酢酸以外の塩でも同様にエステル化が可能であることを見出だし、ピリジン中、トシルクロライドの存在下では有機酸塩による直接エステル化が可能であることを明かにした。

以上、本論文で報告したエステル化法は、酢酸をはじめ種々の有機酸によるセルロースの直接エステル化法として汎用性が高い、有用な方法であると結論される。

第６章では、酵素糖化前処理として、セルロースの機械的および化学的非晶化を行い、これら前処理物が、未処理物に比べ酵素により高度に糖化されたことから、セルロースと酵素の反応では酵素のセルロース内部への拡散が非常に重要であることが確認された。　またセルロースと酵素の反応性を知る尺度として、モイスチャーリゲインが有効であることを明かにした。

またアルカリ性酸素酸化による脱リグニンによりバガスの糖化性が非常に向上することから、このようなリグノセルロースでは、脱リグニンによ基質に多孔構造を発生させ、セルロースと酵素の接触を容易にさせることがその反応性を向上させる上で重要であることを明かにした。　このアルカリ性酸素酸化は非常におだやかな条件で十分効果があり、バガスばかりでなく稲わらなどの禾本系のバイオマスの酵素糖化前処理として有効であると考えられる。

謝　辞

本研究は、北海道大学工学部応用化学科、第４講座において行われたものである。本研究を進めるにあたり、終始ご指導、ご鞭撻を頂いた林　治助教授に心より感謝いたします。また高井光男教授には研究を進める上で絶えず適切なご助言、ご鞭撻を頂きました。心よりお礼申し上げます。さらに元北海道東海大学、故戸坂圀夫教授には研究生活の上でいろいろなご助言を頂き、深く感謝いたしています。

本論文をまとめるにあたり、応用化学第３講座 原　正治氏、同第２講座 福原彊氏、苫小牧工業高等専門学校 山口和美助教授をはじめ多くの方より有益なご討論及び知見を頂きました。誠に有り難うございました。最後になりましたが、応用化学第４講座 藤原政司氏、同博士課程 陳　克利氏をはじめ講座の方々には実験および論文の作成にあたりいろいろご協力頂きました。有り難うございました。

１９９２年１２月

清水　祐一

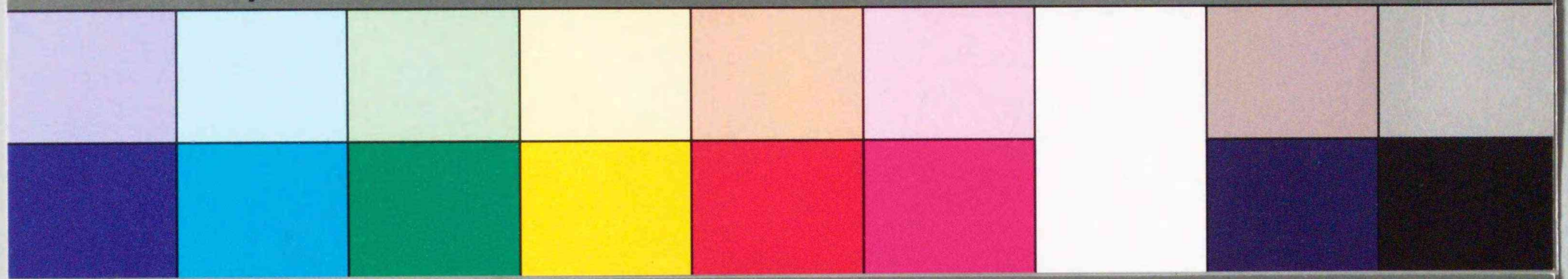
inches 1 2 3 4 5 6 7 8

cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale

C Y M

© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

