ジアルデヒドデンプン誘導体 に関する研究*

第1報 ジアルデヒドデンプンと尿素との 反応について

町田誠之**・稲野光正***・飯田慶夫**

Studies on the Derivatives of Dialdehyde Starch Part I. On the Reaction of Dialdehyde Starch with Urea*

Seishi Machida,** Mitsumasa Inano*** and Yoshio Iida**

(** Chemical Laboratory of Textile Fiber, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Kita-ku, Kyoto.

***Matsutani Chemical Co. Ltd., Itami, Hyogo Prefecture.)

Corn starch was selectively oxidized by sodium meta periodate to afford dialdehyde starch of which degree of oxidation was 92.1%.

The reactions of the dialdehyde starch with urea in various conditions were studied.

It was found that 0.12 moles of urea were added to the dialdehyde starch even in pH 2.6 at 25-30°C within three hours, and that a maximum of 0.44 moles of urea was added at 55-60°C. The extent of reaction of urea was not more than one mole in other conditions of reaction.

The reaction products are high polymers carrying a number of both aldehyde and amide groups along the molecular chain. They are hoped for many interesting applications in paper industry. The investigations are now continuing in our laboratory.

1. 緒 言

過ヨース酸あるいは過ヨース酸塩によりデンプンを酸化することは、1937年に Jackson および Hudson¹⁾により試みられた。この場合の反応は、グルコース基の2, 3位の炭素間の結合が選択的に切断されジアルデヒド型に酸化される。この反応はその後多くの人々により研究されている^{2) 3)}。最近になって高価な過ヨース酸を連続的に再生する方法を応用した電解酸化法⁴⁾が実用化されるようになったので、このいわゆるジアルデヒドデンプンが工業的にも注目されてきた⁵⁾ 6)。すなわち、ジアルデヒドデンプンは分子内に多くのアルデヒド基を持つ高分子化合物であって、非常に多くの興味ある反応性を示すことが考えられるからである。この物と尿素との反応もその一例と考えられる。一般に尿素とアルデヒド、たとえばホルムアルデヒドとの反応は工業的にも重要であり、この反応機構については詳細に研究されている。ジアルデヒドデンプン

に対する尿素の反応性もこれに近い機構ではないかと考えられ、またこの生成物の製紙工業への利用の可能性も考えられるので、著者らはこれに関して研究を行った。

ジアルデヒドデンプンに尿素を反応させた例は Sloan らの報告がただ一つあるが、詳細な検討は行われていない⁷⁾。筆者らはジアルデヒドデンプンと尿素とをいろいろの条件で反応させ、窒素を含む高分子化合物を合成し、さらにアルデヒド基の性質について若干の検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 ジアルデヒドデンプンの調整

トウモロコシデンプン 60g (水分 13.1%) をかきまぜ器をつけたビーカーに入れ、新しく調整した 0.4M メタ過ヨース酸ナトリウム溶液 (NaIO₄ の 25°C における飽和水溶液は 0.59M である) の 820 ml を加え、室温 (20°C 前後) で5時間酸化させた。反応は光による over-oxidation 等の副反応を避けるため暗所で行った。反応終了後ろ過し、よく水洗した後アルコール、エーテルで順次洗滌し、減圧下に乾燥した後、乳鉢で

* 原稿受付 36. 8. 5

** 京都工芸繊維大学繊維学部繊維化学教室

*** 松谷化学工業株式会社研究室

粉碎して試料とした。

試料ジアルデヒドデンプン

粒子の大きさ 80 mesh

酸化度 92.1% (絶乾物に対して)

水分 19.57%

2.2 ジアルデヒドデンプンと尿素との反応

前記試料ジアルデヒドデンプン 4g を 300 ml のかきまぜ器と温度計をつけた三口フラスコに取り、62 ml の蒸留水を加えて分散懸濁させる。これに一定の

モル比の尿素を加え、よくかきまぜて溶解し、pH を調整し、一定温度で加熱しながら一定時間反応を続けた。反応終了後約5倍量のアセトン中に加えると生成物が沈殿してくる。時々かきまぜながら数時間放置した後、吸引ろ過により沈殿物を分離し、さらにじゅうぶんアセトンで洗滌した後減圧下に乾燥した。詳細な実験条件は第1表に示した。生成物は窒素を定量することにより反応率を求めた。

Table I

No.	Reaction Condition				Analytical Data			
	Temp. (°C)	Time (hr.)	Mol. ratio ^(a)	pH			N content (%)	Extent of reaction ^{b)}
				Before reaction	After reaction	Adjustant		
1	25-30	3	3	4.2	4.2		0.87	0.08
2	"	3	5	7.5	7.8	1% NaHCO ₃	2.74	0.24
3	"	3	3	2.6	3.1	dil. H ₂ SO ₄	1.38	0.12
4	55-60	3	3	4.3	4.6		4.91	0.44
5	"	1	3	4.2	4.8		2.95	0.27
6	"	2.5	3	7.0	7.2	5% NaHCO ₃	—	—
7	"	3	3	2.8	3.3	bil. H ₂ SO ₄	3.84	0.34
8	"	1	3	2.8	3.1	dil. H ₂ SO ₄	2.60	0.23
9	"	3	3	2.9	3.1	dil. HCl	3.18	0.28
10	"	1	3	3.0	3.1	dil. HCl	2.75	0.25

a) Mol. ratio of urea to dialdehyde starch.

b) Mean mols. of urea reacted with 1 mol. of dialdehyde starch.

2.3 酸化度の測定

ジアルデヒドの定量は Hofreiter ら⁸⁾ の方法に準じて行った。すなわち試料約 0.15 g を精秤して 100 ml のマイヤーフラスコにとり、0.25 N-NaOH 10 ml をピペットで加え、フラスコを静かにふりまぜ、ただちに 80°C にて正確に 2 分間注意して加熱する。つぎに水

ですばやく 1 分間冷却し、0.25 N-H₂SO₄ 15 ml を加え、さらに 50 ml の蒸留水と 0.2% フェノールフタレン 1 ml を加える。0.02 ml 目盛の 10 ml ミクロビュレットを用いて 0.25 N-NaOH で滴定する。次式に従ってジアルデヒドデンプンの酸化度を無水グルコース基に対する百分率で算出した。

$$\frac{\text{アルカリの全ミリ当量} - \text{酸の全ミリ当量}}{\text{試料の重量 (mg)}} \times 100 = \text{ジアルデヒド量の\%}$$

161

2.4 窒素の定量

窒素の定量はキールダール氏窒素定量法により行った。

3. 実験結果および考察

反応温度は 25~30°C と 55~60°C の二種類を比較した。反応時間は 1~3 時間の範囲で変え、pH は NaHCO₃, HCl, H₂SO₄ により調節したものと無調節のものとの比較を試みた。第1表に示したように、55~60°C に加熱したものは、室温で反応させたもの

より反応率は大きく、また反応時間は長いものほど比較的反応が進んでいる。

反応温度 25~30°C のものは、pH 4.2 で 3 時間反応させたもの (No. 1) と H₂SO₄ で pH 2.6 にして反応させたもの (No. 3) は、それぞれ 0.08 モル、0.12 モルの尿素が付加して反応の進みにくいことが分る。アルカリ側では pH 7.5 (No. 2) でかなり反応が進行している。

Sloan ら⁷⁾ は室温で中性あるいは微酸性では、ジアルデヒドデンプンと尿素とは反応がおこらないと報告

している。しかし筆者らの実験では、このような条件でも僅かであるが反応したことを確認した。

反応温度 55~60°C においては、 NaHCO_3 で pH 7.0 にして反応させた No. 6 の場合は、反応中強い黄褐色に着色し分解して生成物は得られなかった。これはアルカリの作用によりジアルデヒドデンプンの主鎖の

切断が生じたのではないかと考えられる。 β 位の炭素に親電子性基の結合しているエーテル結合は、アルカリに対して非常に不安定になるためであり、Haskin ら⁹⁾ は過ヨウ素酸化セルロースの場合に、つぎのように主鎖の切断が起ると推論している。

つぎに同温度で、無調節で pH 4.3 で反応させると (No. 4) 0.44 モルの尿素が付加し、 H_2SO_4 で pH 2.8 で反応させた場合 (No. 7) と、 HCl で pH 2.9 にして反応させた場合 (No. 9) とはそれぞれ 0.34 モル、0.28 モルの反応率を示し、この条件においては H_2SO_4 あるいは HCl を調節剤とした方がかえって反応性は悪くなっている。

ジアルデヒドデンプン 1 モルに対して尿素は 3 モル

加えても上記の条件では最高 0.44 モル付加して、いずれの条件でも尿素の反応率は 1 モル以下であった。筆者らの条件で反応させると、窒素を含有し、しかも反応性を有するアルデヒド基を多数有する高分子化合物を合成できることが確認された。

ジアルデヒドデンプンと尿素とはつぎのようにメチロール型に反応した付加生成物が生じるのではないかと考えられる。

Barry と Mitchell¹⁰⁾ は過ヨウ素酸化ジャガイモデンプンに thiosemicarbazide, *p*-aminobenzoic acid, isonicotinoylhydrazin を反応させて、これらの 1 モルのみが反応することを明らかにし、反応生成物は七員環構造をとる “hemialdal” として示している。Mester¹¹⁾ は過ヨウ素酸化多糖類に芳香族アミンである phenylhydrazine を反応させ、 C_3 のアルデヒド基は同じ重合体単位中の C_6 の水酸基とヘミアセタールを生成し、 C_2 のアルデヒド基のみが反応して, hemiacetal-aldehyde-phenylhydrazone (I) となることを証明し、七員環の “hemialdal” 構造 (II) を否定している。

Sloan ら⁷⁾ はジアルデヒドデンプンに室温でアルカ

リ性で反応させると尿素の 1 モルが反応し、1 個のアルデヒド基は遊離のまま残ることを説明している。筆者らも、ジアルデヒドデンプンに尿素を反応させた窒素を含む高分子化合物は環状構造をとることなく、未反応のアルデヒド基はヘミアセタール構造か、あるいは遊離のままで水和しているかのどちらかではないか

と推定しているが、これらについては今後さらに詳細な研究を続けたいと考えている。

4. 総 括

トウモロコシデンプンをメタ過ヨウ素酸ナトリウムで選択的に酸化して、酸化度 92.1% のジアルデヒドデンプンを生成し、このものと尿素とをいろいろの条件で反応してその反応性について若干の検討を行った。

25~30°C で 3 時間反応すれば pH 2.6 でも 0.12 モルの尿素が付加したことを認めた。また反応温度 55~60°C においては、最高 0.44 モルの尿素が付加したが、それ以外の反応条件でも尿素の反応率は 1 モル以下であった。これらの反応条件により、窒素を含有してしかも反応性のある多数のアルデヒド基を有する高分子化合物を合成できることを確認した。このような高分子化合物は製紙工業において、たとえば紙力増強剤として効果あるものと考えられる。

文 献

- 1) E. L. Jackson, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2049 (1937); **60**, 989 (1938)

- 2) J. M. Bobbitt, *Advances in Carbohydrate Chem.*, **11**, 1~41 (1956)
- 3) E. L. Jackson, *Organic Reaction* **2**, 341~375
- 4) C. L. Mehltretter, U. S. P., 2,713, 553; 2,830, 941
- 5) H. F. Conway, V. E. Sohns, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 637 (1959)
- 6) V. F. Pfeifer, V. E. Sohns, H. F. Conway, E. B. Lancaster, S. Dabic, and E. L. Griffin, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 201 (1960)
- 7) J. W. Sloan, B. T. Hofreiter, R. L. Mellies and I. A. Wolff; *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1165 (1956)
- 8) B. T. Hofreiter, B. H. Alexander and I. A. Wolff; *Anal. Chem.*, **27**, 1930 (1955)
- 9) J. F. Haskins, M. T. Hogesd; *J. Org. Chem.*, **15**, 1264 (1950)
- 10) V. C. Barry, P. W. D. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 3610, 3631 (1953)
- 11) L. Mester, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5452 (1955)

4 月号—協会創立 15 周年記念号

167 頁より

最近の紙パルプ工業の技術的進歩

製紙薬品類.....	佐 野 恵 助
長網抄紙機.....	庄野秀哉・松野 勉
円網式抄紙機.....	三 浦 光 夫
最近の紙試験器.....	白 石 精 一
印刷用紙.....	本 間 賢 一
包装用紙（樹脂加工）.....	上 野 桂 助
衛生紙.....	西 健 男
板 紙.....	山 口 勝 巳
特殊記録紙の二三.....	木 練 清 蔵
紙と合成繊維及び合成樹脂.....	佐 伯 忠 夫
パルプ廃液利用.....	岡 部 次 郎
廃水処理.....	清 浦 雷 作
(その他数項目)	

(頁 140 前後, 定価後報)