デンプンのシアノエチル化反応の速度論的研究^{*1}

(昭和 44 年 3 月 17 日 受理)

坂 島 邦 彦^{*2}・坂 田 功^{*3}・千 手 諒 一^{*3}

アクリロニトリル (AN) による多糖類のシアノエチル化 (CE 化) 反応についての熱力学的数値を明らかにするとともに、デンプンの水酸基の化学反応性の差異についても検討するために、その速度論的研究をした。反応が終始均一系で行なわれるように、アセトン-水の混液を溶媒に用いた。水系での反応速度は、溶媒組成と速度定数 (k) との関係グラフをアセトン 0% まで外挿して求めた。反応は生成物の窒素定量により追跡した。

一次式による k は正逆両反応とも反応の進行につれて減少する。これは、デンプンに反応性の違う水酸基が存在するからであろう。この水酸基は、その量と k の値から 2 種類に分けられるが、一つは一級の、他は二級の水酸基であろう。えられた熱力学的諸量、活性化エネルギー (E)、衝突因子 (A)、活性化エンタルピー (ΔH^*)、活性化エントロピー (ΔS^*)、活性化自由エネルギー (ΔF^*)、速度定数 (k) および平衡定数 (K) の値はつぎのとおりである。

	E kcal/mol	$\log A$	ΔH^* kcal/mol	ΔS^* cal·deg ⁻¹ ·mol ⁻¹	ΔF^* kcal/mol	k (20°C) l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	K (20°C) (mol/l)
一級水酸基	12.7	7.61	12.3	-24.5	19.5	1.38×10^2	79.4
二級水酸基	3.6	1.64	2.9	-61.2	20.6	9.05×10^4	31.0×10^{-2}

k とアルカリ触媒作用との関係は、低濃度領域では直線的でない。これはデンプンによる水酸イオンの選択吸着によるものであろう。この現象は親水性コロイドの特性と思われる。

1 緒 言

デンプンはセルロースについて豊富な資源であるが、すべて液糖として利用され、高分子としての利用は全体の数 % にもみえない。デンプンを高分子として利用する途を開拓することは極めて重要なことであろう。

デンプン誘導体としては、その水酸基を官能基として数多く発表されているが、中でもシアノエチルデンプン (CES) は興味がある。その物性の点のみならず、シアノエチル基 (CE 基) はさらにアミド基、アミノ基、カルボキシル基にも変わりうる。著者らはデンプン誘導体製造の基礎的研究としてまずそのシアノエチル化 (CE 化) 反応をとりあげた。

CE 化反応はよく知られた反応だけにその総説や研究も多い¹⁾。アクリロニトリル (AN) は塩基の存在下で活性水素をもつ有機、無機化合物に付加して CE 基をもつ誘導体を与える。

これは一種の Michael 反応で、AN の二重結合にとなるシアン基が電氣的吸引性のため、 β 炭素の電子欠除が促進され、AN が $CH_2^+=CH-CN$ の形に分極し、親電子的付加が起こり易くなる。したがって反応の相手には普通の Michael 反応をうけるもののほかに、アミノ基、水酸基、チオール基など多数の種類がある。しかしよく研究の進んでいるものはアミン類²⁾に関するもので、

メチレン化合物³⁾、アルコール⁴⁾、チオール⁵⁾については少ない。

水酸基の CE 化反応は平衡反応で、水酸基が一級、二級、三級になるにつれて反応しがたく、収率も悪いといわれている⁶⁾。水酸基の CE 化を速度論的に研究したものは、小方ら⁷⁾のナトリウムメチラート触媒によるメタノールの CE 化についてのものだけであろう。

高分子アルコールについては、ポリビニルアルコール (PVA) についての報告⁷⁾があるが、生成物の物性研究に目的をおいたものである。

多糖類の CE 化については、その耐熱性、誘電性、耐菌性などの向上を目的として、セルロース繊維に関するものが多い⁸⁾。しかしいずれも不均一系反応をとり扱ったもので、温度、時間、AN の使用量と反応度を定性的に比較したものである。デンプンについても反応を定性的に扱ったものしかない⁹⁾。

収率は反応性 (反応速度) と平衡値 (平衡定数) によって定まるものであるから、その知識がなくては合理的な製造条件を確立することはむずかしい。これまでの文献では両者の区別が明らかになっていない。CE 化反応は、それが可逆反応であるだけに、それを合理的に行なうには、速度論的な基礎データを明らかにしておく必要がある。

*1 この報文を「デンプン誘導体に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Kunihiko SAKASHIMA 日本加工製紙 (株) : 東京都港区赤坂。

*3 Isao SAKATA, Ryoichi SENJU 九州大学農学部林産学科 : 福岡市箱崎町。

1) H. A. Bruson, "Organic Reaction", Vol. V. Interscience Pub. Inc., New York (1949), p. 79; O. Bayer, *Angew. Chemie*, 229 (1949); E. D. Bergman et al., "The Michael Reaction" in Organic Reaction, Vol. V (1959), p. 229; 安東忠直, 化学, 16, 11 (1961); 山本三郎, 化学, 17, 19 (1962)。

2) T. Shakespear, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1217 (1946); W. Masher, et al., *ibid.*, 66, 725 (1944)。

3) H. Henecka, *Ber.*, 81, 197 (1948); G. R. Zeller, R. Levin, *J. Org. Chem.*, 13, 94 (1948)。

4) W. P. Utermohlen, *J. Chem. Soc.*, 67, 1505 (1945); Macgregor, C. Pugh, *ibid.*, 535 (1945); J. F. Wright, L. M. Minsk, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 98 (1953)。

5) Mickinney, et. al., *ibid.*, 72, 2599 (1950)。

6) Y. Ogata, et. al., *ibid.*, 78, 5426 (1956); K. M. Tayler, et. al., *ibid.*, 81, 5333 (1959); 小田良平, 吉田善一, 大沢映二, 化工, 63, 1953 (1960)。

7) 鶴田基弘, 黒木宣彦, 西尾充之, 高分子化学, 7, 129 (1950); R. C. Hautz, *Chem. Abst.*, 38, 4347 (1944)。

8) J. N. Grant, et. al., *Text. Res. J.*, 25, 76 (1955); N. M. Bikaleo, et. al., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 87 (1958); G. Prati, S. Pacetti, *Ann. Chimi. (Rome)*, 48, 428, 437 (1958); *Chem. Abst.* 59, 19117 i (1958); 黒木宣彦, 化工, 56, 7041 (1950)。

9) 坂口康義, 繊維誌, 14, 818 (1958)。

2 実験の部

2.1 試料

溶解性の点から市販の良質くずデンプンを、AN は試薬 1 級を使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 正反応速度の測定 速度論的研究には反応を終始均一系で行なうことが望ましい。デンプンの CE 化はアルカリ水溶液で進むから、その溶解性から見て速度論的研究には好都合であるが、始め均一系であっても、反応が進むにつれて生成物は水溶性を減じて沈殿してくる。ゆえに水溶液中で CE 化を均一系で行ないうる範囲は、せいぜい置換度 (DS) が 1.0 (グルコース残基の三つの水酸基が全部反応したときの DS を 3.0 とする) 程度までである。それ以上の DS が得られるまで反応を均一系で行なおうとすれば、生成物 CES の良溶媒を添加する必要がある。著者らはアセトン-水系の溶媒を利用してこの目的を達した。

アルコールの CE 化反応は一般に可逆反応とされている。デンプンの CE 化も可逆反応とすれば、その反応式はおおざっぱには次のように書くことができる。

正反応の速度を測定するには AN を過剰に使用して逆反応をおさえればよい。反応もデンプン濃度について一次になる。しかし AN はアルカリ存在下では水とも反応して分解するから、なるべく加水分解の起こらない条件が望ましい。AN の加水分解速度 ($1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 20°C , 1% NaOH)¹⁰⁾ を考慮して、カセイソーダ濃度は 2% 以下、温度 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ の比較的温和な条件を選んだ。この条件なら反応時間を 400 分としても AN の加水分解を 0.5% 以下におさえることができる。まず予備実験として水溶液中での CE 化反応の概略の速度を調べた。

デンプン 2 g を 4% カセイソーダ水溶液 50 ml に溶かし、これを 20°C ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) の恒温槽につけておく。これに AN 15 g を含む同温度の水溶液 50 ml を加えて反応を開始する。所定の時間ごとに反応液の一部をとりだし、あらかじめ準備しておいたビーカー (酢酸を入れておく) 中で中和して反応を停止する。

反応生成物はイソプロピルアルコールを加えて沈殿させ、再沈

殿をくり返して精製する。生成物の DS はケルダール法による窒素定量値から求めた。反応の経過は図 1 に示すとおりである。

図 1 からわかるように、DS が 0.45 になるには約 20 分、0.8 に達するには約 50 分を要する。この予備実験で CE 化の概略の速度がわかったので次の本実験を行なった。

予備実験とまったく同じ要領で、まず水溶液中で CE 化を行なう。DS が 0.4~0.8 (反応系のアセトン量により変えた) 程度になったところを見計らってかきまぜながら手早く所定量のアセトンを加える。この時刻を反応開始時刻とする。ただちに反応液の一部をとりだし、前述の方法で生成物を分離、精製し、その DS を測定する。その時の DS を反応開始時刻における DS とする。

反応速度は溶媒組成によって変化するので、アセトンと水の比を変化させて測定した。水溶液中の反応速度は、溶媒組成と反応速度の関係グラフから、それをアセトン量 0 まで外挿して求めた (図 4)。

2.2.2 逆反応速度の測定 CES を含水アセトンに溶かし、カセイソーダを加えれば CE 基が脱離するが、生成した AN でまた CE 化が起こるようになるから、脱 CE 化反応を追跡することが困難である。

AN はアルカリの存在下ではメルカプタンと定量的に反応するから、この性質を利用し、遊離する AN をメルカプタンで捕捉して正反応 (CE 化) が起こらないようにした。

DS 1.30 の CES をアセトン-水混合液 (1:1) 50 ml に溶かし所定の温度にしておく。これに同じ組成の溶媒に一定量のカセイソーダと *n*-ブチルメルカプタンを溶かした溶液 50 ml を加えて反応を開始する。所定の時間ごとに反応液の一部をとり出し、酢酸で中和して反応を停止させる。残存のメルカプタンを 0.1 N ヨウ素溶液で滴定して、脱離した AN を求め¹¹⁾、逆反応を追跡した。

なおメルカプタンは空気酸化をうけ易いから、空気との接触をさける必要がある。実験は窒素ガス気流中で行なった。

3 実験結果および考察

3.1 CE 化の正反応

3.1.1 正反応速度 CE 化の正反応速度は、一定のアルカリ濃度では、デンプンと AN の濃度に関してそれぞれ一次である。ゆえに AN を過剰に使用し、次の擬一次反応式によって計算した。

$$kt = \frac{1}{b} 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{1}{b} 2.303 \frac{3}{3-DS}$$

ここで k は速度定数、 a はデンプンの水酸基濃度 (グルコース残基あたりの水酸基の数 (3) で示す)、 x は反応量 (DS で表す)、 b は AN の濃度 (mol/l)。

温度、アルカリ濃度、溶媒組成を変えて実験した。得られた結果の一例を示せば表 1、図 2 のようである。

図 2 からわかるように、 $\log (3-DS)$ と時間のプロットは、反応初期では曲線であるが、末期では直線になる。これはデンプンに反応性の違う水酸基が存在することを示している。末期の直

図 1 デンプンのシアノエチル化反応 (水溶媒), 20°C
デンプン濃度 (水酸基当り) 0.371 mol/l (デンプン濃度は以後すべて水酸基当りとする), NaOH 0.5 N, 置換度 (DS) はグルコース残基の 3 個の水酸基が全部反応した場合を 3 とする。

10) 間宮保三, 工化, 44, 860 (1941)。

11) D. M. Kurtz, S. A. Harrison, *Anal. Chem.*, 21, 1073 (1949)。

表 1 デンプンのシアノエチル化 (アセトン-水系) 15°C
AN 2.45 mol/l, NaOH 0.25 N, デンプン濃度(水酸基当り) 0.360 mol/l⁻¹
アセトン:水=1:1

時間 (min)	2:3			1:2		
	DS	log (3-DS)	時間 (min)	DS	log (3-DS)	時間 (min)
0	0.79	0.344	0	0.543	0.390	0
5	0.82	0.339	5	0.598	0.380	5
15	0.87	0.328	15	0.678	0.367	15
30	0.91	0.320	30	0.778	0.346	30
60	1.01	0.297	60	0.903	0.321	60
130	1.15	0.265	90	1.079	0.283	186
180	1.26	0.240	130	1.187	0.258	220
240	1.30	0.230	180	1.285	0.234	260
310	1.34	0.222	240	1.375	0.211	300
400	1.42	0.198	300	1.435	0.195	340
			360	1.485	0.180	400
						400
						1.613
						0.142

図 2 デンプンの CE 化反応 (アセトン-水系), 15°C
デンプン濃度 0.360 mol/l, AN 2.45 mol/l, NaOH 0.25 N
() の数字はアセトン:水の比を示す。

線は難反応性の水酸基に相当する。

末期の直線部分を時間 0 まで外挿した値は、難反応性の水酸基の量を表すわけである。その値は 1.74~1.82 になっている。溶媒組成が変化してもその値に変わりはない。反応開始時の試料の DS の値 (0.79) の中にはすでに難反応性の水酸基に相当するものが少量⁴⁾含まれているのであるから、それを考慮すれば、1.82 という数値は 2.0 に近い値になる。

アルコールの CE 化反応については、一級水酸基の方が二級のものより速度が速いといわれている²⁾。これらのことを併せ考えれば、デンプンの難反応性の水酸基は C₂ または C₃ の位置にある二級水酸基であり、易反応性のものは C₆ の一級水酸基であろうと推察される。反応末期の直線の勾配から求めた二級水酸基の速度定数 (k_2) の値は表 3 に示すとおりである。

反応初期の曲線部分は、易反応性の水酸基 (一級水酸基) の反応に、難反応性の水酸基 (二級水酸基) のそれが加算されて測定された結果になっているから、両者を分離しなければ易反応性の水酸基の速度を求めることはできない。

二級水酸基の量 2 個 (実験値が 1.82 だからデンプンの構造を考慮してその値を 2 個とする) とその速度定数がわかったから、各時間ごとの二級水酸基の反応量 DS_2 が算出される。これを DS の測定値から差引いた値 DS_1 が一級水酸基の実際の反応量ということになる。表 2 の DS_1 がそれである。

*4 K_2 の値から計算すれば、その量は DS として 0.06 になる。

表 2 デンプンの一級水酸基のシアノエチル化 (アセトン-水系) 15°C

デンプン (一級水酸基当り) 0.12 mol/l⁻¹, AN 2.45 mol/l⁻¹, NaOH 0.25 N

時間 (min)	2:3			1:2		
	DS ₁	log (1-DS ₁)	時間 (min)	DS ₁	log (1-DS ₁)	時間 (min)
0	0.631	1.56	0	0.369	1.80	0
5	0.669	1.52	5	0.411	1.77	5
15	0.711	1.46	15	0.487	1.71	15
30	0.749	1.40	30	0.573	1.63	30
60	0.834	1.22	60	0.814	1.27	60
130	0.941	2.77	130	0.885	1.06	130
			180	0.941	2.77	180

図 3 デンプンの一級水酸基の CE 化反応 (アセトン-水系), 15°C

デンプン濃度 0.121 mol/l, AN 2.05 mol/l, NaOH 0.25 N
() の数字はアセトン:水の比を示す。

一級水酸基の量をグルコース残基当り 1.0 として $\log(1-DS_1)$ を時間 t に対しプロットしたものが図 3 である。

図 2 で曲線であったものが極めてよい直線となって現われる。このことから、易反応性の水酸基は 1 種類だけであり、その数もグルコース単位あたり 1 個ということも併せ考えれば、C₆ の位置にある一級水酸基であろう。直線の勾配から求めた速度定数 (k_1) は表 3 にまとめた。

3・1・2 正反応速度の溶媒組成依存性 図 2, 図 3 の直線部分の勾配からわかるように、 k_1 は溶媒組成によって変化しないが、 k_2 は変化する。CE 化反応は水、アルコール、ホルムアミドのよ

図 4 デンプンの二級水酸基の CE 化反応速度定数 (k_2) と溶媒 (アセトン-水系) の透電定数との関係
() の数字はアセトン:水の比を示す。

うな活性水素を有する物質の存在により促進されるといわれている⁹⁾。アセトン-水系では、アセトンの量によってその透電定数が変化するから、溶媒の透電定数と k_2 の値をプロットしてみた。図 4 がそれである。

図 4 からわかるように、 k_2 と透電定数との間には直線関係がある。水の透電定数 78.5 まで外挿した値が、水溶液中における二級水酸基の速度定数の値である (表 3)。

3・1・3 正反応速度のアルカリ濃度依存性 アセトン-水系(2:3)の溶媒で 20°C, カセイソーダ濃度 0.125~0.5 N の範囲で得られた速度定数を、カセイソーダ濃度に対してプロットすれば図 5 のようである。

図 5 デンプンの CE 化反応速度定数と NaOH 濃度との関係 (20°C)

図 5 からわかるように、 k_2 はこの濃度範囲内では変化しないが、 k_1 はカセイソーダ濃度とともに増大する。しかしアルカリが濃い場合とうすい場合でその依存性が違う。アルカリがうすい範囲 (0.125 N 以下) では速度定数はアルカリ濃度とともに曲線的に増大する。アセトン-水系における結果であるから、確かなことはいえないが、この現象は、低濃度領域における水酸イオンの吸着によって説明されるであろう。低濃度領域におけるアルカリ触媒作用の異常現象については、次報のデンプンのカルバモイルエチル化反応 (水系) において再度検討する。

3・1・4 正反応の活性化エネルギー Arrhenius プロット (図

図 6 デンプンの一級水酸基の CE 化反応速度定数 (k_1) の Arrhenius プロット

表 3 デンプンのシアノエチル化反応 (アセトン-水系) における正、逆両反応の速度定数 k ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) と平衡定数 K ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), NaOH 0.250 N

k, K の下つき数字は一級、二級水酸基の意、正、負号はそれぞれ正反応、逆反応の意を示す。

温度 (°C)	15				20				25			
アセトン: 水	0:1	1:2	2:3	1:1	0:1	1:2	2:3	1:1	0:1	1:2	2:3	1:1
$k_1 \times 10^2$	0.897	0.893	0.883	0.915	1.38	1.28	1.38	1.50	1.89	1.90	1.88	1.89
$k_2 \times 10^4$	8.20	4.42	3.36	1.67	9.05	5.10	4.11	2.13	9.85	5.80	4.88	2.75
$k_{-1} \times 10^4$	1.29	3.31	4.14	6.45	1.74	4.52	5.64	9.05	2.32	5.96	7.46	12.1
$k_{-2} \times 10^2$	0.29	0.90	1.36	2.81	0.289	1.63	2.23	4.26	0.426	2.04	2.81	4.72
K_1	69.5	27.1	21.7	13.9	79.4	30.5	24.5	14.0	83.2	31.9	25.3	15.6
$K_2 \times 10^2$	42.1	4.89	2.47	0.59	31.0	3.17	1.84	0.58	23.1	2.84	1.73	0.58

図 7 デンプンの二級水酸基の CE 化反応速度定数 (K_2) の Arrhenius プロット

() の数字はアセトン: 水の比を、数字は活性化エネルギー (E kcal/mol) を示す。

6, 7) の勾配から活性化エネルギー (E), 縦軸の切片から衝突因子 ($\log A$) を求めた (表 5)。

図 6, 図 7, 表 5 からわかるように、一級水酸基の活性化エネルギー (E_1) は溶媒組成によって変化しないが、二級水酸基の活性化エネルギー (E_2) はアセトン含量が多くなるにつれて大きくなる。 $\log A$ については、一級水酸基のそれは、二級水酸基のものより大きい。Eyring の式 (4, 5 式) から、活性化自由エネルギー ($\Delta F^\ddagger$), 活性化エンタルピー ($\Delta H^\ddagger$) および活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) を算出して表 6 に総括した。

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger/RT} = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (4)$$

$$\log A = \log \frac{KT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} \quad (5)$$

ここで K : ボルツマン定数 R : ガス定数

h : plank の定数 k : 速度定数

3・2 逆反応

3・2・1 逆反応速度 逆反応は CE 基について一次の反応になるはずであるから、一次式 $k't = 2.303 \log [\text{DS}]_0/[\text{DS}]_t$ を使用した。種々条件を変えて測定した結果の一例を図 8 に示す。

$\log \text{DS}$ と時間 t のプロットは正反応の場合と同じように、直線にはならない。しかし、反応末期には直線になる。このことから

図 8 シアノエチルデンプンの CE 基の脱離反応 (アセトン-水系)

15°C, $DS=1.30$, CE 基濃度 0.162 mol/l , NaOH 1.125 N ,
() の数字はアセトン:水の比を示す。

ら、反応性の違う 2 種以上の CE 基があることがわかる。末期の直線部分を時間 0 まで外挿した値は、おそい反応基の量である。溶媒組成の変化にもかかわらずその量は 1.0 に一致する。この事実から、おそい反応は一級水酸基に結合している CE 基に相当するものであろう。この直線の勾配から一級水酸基の逆反応速度定数 (k_{-1}) が求められる。速い反応に相当する水酸基の量は $1.3 - 1.0 = 0.3$ になる。これが二級水酸基の CE 基であらう。

表 4 シアノエチルデンプン (CES) の二級水酸基に結合している CE 基 (易反応性) の脱離反応 (アセトン-水系) 15°C
CES 0.1625 mol/l (CE 基当り), NaOH 0.125 N
アセトン:水=1:1

時間 (min)	DS_2	$\log DS_2$	時間 (min)	DS_2	$\log DS_2$
0	0.298	1.465	0	0.292	1.465
5	0.260	1.415	5	0.279	1.436
15	0.211	1.325	10	0.269	1.423
30	0.144	1.158	20	0.242	1.384
50	0.102	1.008	50	0.193	1.285
75	0.065	2.811	80	0.147	1.167
			120	0.107	1.028
			170	0.071	2.851

図 9 デンプンの二級水酸基に結合している CE 基の脱離反応 (アセトン-水系), 15°C

CE 基濃度 (DS_2) 0.037 mol/l , NaOH 0.125 N ,
() の数字はアセトン:水の比を示す。

初期の曲線部分には、易反応性の CE 基に、難反応性の CE 基 (一級水酸基) の反応が加算されて測定されている。正反応の場合と同じように、一級水酸基の CE 基の量と速度定数 (k_{-1}) の値からその反応量を計算し、それを DS_2 の測定値から差し引いた値 DS_2 が易反応性の CE 基の量ということになる。表 4 にその値を示す。

表 4 の $\log DS_2$ と時間 t とをプロットすれば、図 9 のようになる。

図 8 での曲線も直線になる。この直線の勾配から二級水酸基の脱 CE 化速度定数 k_{-2} が求められる (表 3)。

3.2.2 逆反応速度の溶媒組成依存性 k_{-1} , k_{-2} ともに溶媒組成によって変化する。溶媒の透電定数と速度定数の対数をプロットすれば、図 10 に示すようによい直線が得られる。水の透電定数 78.5 まで外挿した値が、水溶液中での逆反応の速度定数である。それらの値を一括して表 3 に示してある。

3.2.3 逆反応速度のアルカリ濃度依存性 図 11 に示すように、逆反応速度定数は k_{-1} , k_{-2} ともにアルカリ濃度の増大につ

図 10 シアノエチルデンプンの CE 基の脱離反応速度定数と溶媒 (アセトン-水) の透電定数との関係

k_{-1} , k_{-2} はそれぞれ一級、二級水酸基に結合している CE 基の速度定数, () の数字はアセトン:水の比を示す。

図 11 シアノエチルデンプンの CE 基の脱離反応速度 (15°C) と NaOH 濃度との関係

—●—: k_{-1} (一級水酸基) —○—: k_{-2} (二級水酸基)

れて大きくなる。その関係もほぼ直線的であるが、濃度の小さい範囲 (0.1 N 以下) では異常性が見られる。正反応の場合と同じように低濃度領域におけるアルカリの選択吸着に基因するものであろう。

3・2・4 逆反応の活性化エネルギー 溶媒組成、温度を変えて得られたデータから、 k_{-1} 、 k_{-2} の Arrhenius プロットを画けば図 12 のようである。

図 12 シアノエチルデンプンの CE 基の脱離反応速度定数の Arrhenius プロット

k_{-1} 、 k_{-2} はそれぞれ一級、二級水酸基の CE 基の脱離速度定数、() の数字はアセトン：水の比を示す。

表 5 デンプンのシアノエチル化反応 (アセトン-水系) における正、逆両反応の活性化エネルギー E
(E の下つき数字は一級、二級水酸基の意、正、負号は正、逆反応の意を示す)

アセトン：水	0：1	1：2	2：3	1：1
E_1 kcal·mol ⁻¹	12.7	12.7	12.7	12.7
E_2 "	3.59	4.80	6.63	8.34
E_{-1} "	9.68	9.60	9.89	10.5
E_{-2} "	13.5	13.3	13.7	13.6

直線の勾配から一級、二級水酸基の逆反応の活性化エネルギー E_{-1} 、 E_{-2} を求めて表 5 にした。それらはともに溶媒組成によっては変化しない。

図 12 の縦軸の切片から求めた $\log A$ および活性化エネルギー E より、Eyring の式を用いて活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ 、および活性化自由エネルギー $\Delta F^\ddagger$ を算出した。その結果を表 6 にまとめた。

正逆両反応について一級、二級水酸基の熱力学的数値を比較すれば、その反応性の難易をよく理解することができる。

3・3 平衡定数 (K) と温度、アルカリ濃度および溶媒組成との関係

可逆反応の平衡定数は正逆両反応の速度定数の比として表わすことができる。一級、二級水酸基のそれぞれの速度定数から算出した K_1 (一級水酸基)、 K_2 (二級水酸基) を表 3 に示す。

平衡定数と温度およびアルカリ濃度との関係を示せば図 13、表 7 のとおりである。

K_1 は K_2 に比べはるかに大きいことがわかる。

図 13 デンプンの CE 化反応の平衡定数 (K) と温度との関係 (水溶媒, NaOH 0.250 N)

●—: K_1 (一級水酸基) ○—: K_2 (二級水酸基)

表 7 平衡定数とアルカリ濃度との関係

	(アセトン-水系 2:3), 20℃		
NaOH (N)	0.125	0.250	0.450
K_1 (mol/l)	21.4	24.0	26.1
$K_2 \times 10^2$	3.00	1.90	1.29

例えば、20℃ でデンプン、AN 1 mol ずつ反応させた場合、一級水酸基は 0.9 mol、二級水酸基は 0.2 mol しか反応しないことになる。温度が上昇すれば K_2 は小さくなるが、 K_1 はかえって大きくなる。一級、二級水酸基についての大きな特徴である。

溶媒組成の依存性については、アセトン含量がふえると K_1 、 K_2 ともに小さくなる。

3・4 速度論データの確かさ

得られたデータの妥当性を確かめるために、 DS の計算値と実測値を比較した。

3・4・1 実測値 CE 化の条件は次のようである。

デンプン濃度 0.185 mol/l, AN 濃度 0.66 mol/l, カセイソーダ濃度 0.125 N, 温度 25℃, 60 分, 100 分で反応を停止し、ケルダール法で窒素を定量してその DS を求めたところ 60 分で $DS=0.539$, 100 分では $DS=0.740$ であった。

3・4・2 計算値 一級水酸基の CE 化反応の速度は

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a_1 - x_1)(b - x_1) - k_{-1}x_1 \\ &= k_1(a_1 - x_1)(b - x_1) - \frac{k_1}{K_1}x_1 \end{aligned}$$

積分すれば

$$k_1 t = -\frac{2.303}{B-A} \log \frac{A(B-x_1)}{B(A-x_1)}$$

$$A = \frac{1}{2}(a_1 + b + 1/K_1 + \sqrt{(a_1 + b + 1/K_1)^2 - 4a_1b}) = 0.0609$$

$$B = \frac{1}{2}(a_1 + b + 1/K_1 - \sqrt{(a_1 + b + 1/K_1)^2 - 4a_1b}) = 0.6434$$

ここで a_1 : 一級水酸基の濃度 mol/l

表 6 デンプンの CE 化における正、逆両反応の熱力学的諸量

		E kcal·mol ⁻¹	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal·deg ⁻¹ ·mol ⁻¹	$T\Delta S^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹	$\Delta F^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹	k (20℃) l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹
一級水酸基	正	12.7	7.61	12.3	-24.5	-7.20	19.5	1.38×10^{-2}
	逆	9.68	3.47	9.10	-43.7	-12.6	27.1	1.74×10^{-4}
二級水酸基	正	3.59	1.64	2.95	-61.2	-17.6	20.6	9.05×10^{-4}
	逆	13.5	7.55	12.9	-24.9	-7.20	20.7	0.28×10^{-2}

b : AN の濃度 mol/l

x_1 : 反応量

k_1 : 一級水酸基の反応速度定数

($1.89 \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

t : 時間

K_1 : 一級水酸基の平衡定数 (83.2, 25°C)

時間 60 分とすれば $x_1=0.03113$ となり $DS_1=0.505$ の数値が算出される。

二級水酸基の CE 化度は, $B=5.065$, $A=0.0169$, $k_2=9.85 \times 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $K_2=23.1 \times 10^{-2}$ とすれば, $x_2=0.00436$, $DS_2=0.0351$ の値が得られる。ゆえに一級, 二級水酸基の合計の CE 化度は $DS=DS_1+DS_2=0.540$ となる。実測値 0.539 との一致はみごとである。

同じように時間を 100 分として反応量 x_1 , x_2 および DS を計算すれば表 8 のとおりである。

表 8 デンプンの CE 化反応における DS の計算値と実測値の比較

デンプン濃度 (水酸基として 0.186 mol/l), AN 0.66 mol, NaOH 0.250 N, 25°C

時間 (min)	一級水酸基の反応量		二級水酸基の反応量		DS	
	$x_1 \times 10^2$ (mol/l)	DS_1	$x_2 \times 10^3$ (mol/l)	DS_2	計算値	実測値
60	3.15	0.505	4.36	0.0351	0.540	0.539
100	4.24	0.683	6.64	0.0535	0.737	0.739

$DS=0.540$ のものでは 95% は一級水酸基に, 残り 5% が二級水酸基に結合していることになる。温度を変化させた場合もよく一致した。

3.5 結果の総括

3.5.1 一級, 二級水酸基の反応性の差異 一級水酸基の活性化エネルギー E_1 (12.7 kcal/mol) は二級のそれ (3.59 kcal/mol) よりはるかに大きいにもかかわらず, 速度は反対で約 15 倍も速い。これは二級水酸基の衝突因子が小さいからである。熱力学的な考察をすれば活性化エントロピーに大差があるからである。

3.5.2 平衡定数 K 一級水酸基の平衡定数 K_1 は, 二級のそれに比べ約 200~400 倍も大きい。速度についても, 一級と二級には 15 倍もの大差があるから, デンプンの CE 化は一級水酸基だけが優先的に進むということがわかる。温度についても, 高温になるほど K_1 は大になるが, K_2 は小さくなる。ゆえに二級水酸基までも CE 化しようとすれば, AN の濃度を高くするよりほかに方法がないということがわかる。

平衡定数の温度変化から, CE 化反応の反応熱 ΔH を計算すれば一級水酸基の反応熱 $\Delta H_1=2.50 \text{ kcal. mol}^{-1}$, (吸熱), 二級水酸基のそれ $\Delta H_2=-9.83 \text{ kcal. mol}^{-1}$ (発熱) である。

反応系のアセトン含量が増加すれば K_1 , K_2 ともに小さくなる。アルカリ濃度の増加とともに K_1 は大きく, K_2 は小さくなる。以上の諸結果から考察すれば, CES の製造については次のように言えるだろう。

温度, アルカリ濃度を上げれば一級水酸基の反応量は増し, 二級水酸基の反応量は減ずる。二級水酸基まで反応させるためには AN を多量使用し, 低温で, アルカリ濃度は小さい方がよい。

(昭和 42 年 日本農芸化学会第 18 年会講演)

デンプンのカルバモイルエチル化反応の速度論的研究^{*1,2}

(昭和 44 年 3 月 17 日 受理)

坂 島 邦 彦^{*3}・坂 田 功^{*4}・千 手 諒 一^{*4}

アクリルアミド (AM) によるデンプンのカルバモイルエチル化 (CB 化) 反応の熱力学的な基礎データを明らかにするとともに, アクリロニトリル (AN) によるシアノエチル化 (CE 化) 反応のそれと比較し, CB 化の反応機構, デンプンの水酸基の反応性の差異, 高分子多価アルコールにのみ見られるアルカリ触媒の異常性について検討した。

デンプンの CB 化反応では, AM の陽性の β 炭素原子が, アルコキシアニオンを攻撃する反応が律速段階である。CB 化は CE 化より速度がおそい (25°C で約 1/14)。とくに, 二級水酸基の CB 化は困難である。平衡定数も CE 化のそれに比べ小さい (20°C で約 1/33)。CB 化, CE 化のこれらの差異は, AM, AN の化学構造の差から当然うなづけることであろう。

速度定数はアルカリ濃度とともに増大するが, 直線的ではない。この異常性は低濃度領域においてとくにいちじるしい。この現象は低分子多価アルコールには見られず, 高分子多価アルコールにのみ現われる現象である。高分子多価アルコールによる水酸イオンの選択吸着によるものであろう。

1 緒 言

アクリルアミド (AM) はアルカリの存在下でデンプンに付加してカルバモイルエチルデンプン (CBS) を作ることはよく知られている。

CBS は水溶性で反応性に富むアミド基をもつので, デンプン誘導体として重要である。

アルコール性水酸基の CB 化の研究は, セルロース¹⁾, デンプ

*1 この報文を「デンプン誘導体に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 坂島邦彦, 坂田 功, 千手諒一, 工化, 72, 1552 (1969)。

*3 Kunihiko SAKASHIMA 日本加工製紙 (株), 東京都港区赤坂。

*4 Isao SAKATA, Ryoichi SENJU 九州大学農学部林産学科: 福岡市箱崎町。