シアノエチル化セルロースの過酸化水素によるカルバモイルエチル化

(昭和 45 年 8 月 3 日 受理)

樋口 光夫・千手 諒一^{*1}

シアノエチル化セルロースからカルバモイルエチル化セルロースを製造する方法を確立するために、ニトリルの過酸化水素との反応 ((1) 式) を速度論的に検討した。

反応速度は (1) 式から予想されるような簡単な式では表わされず、次式に示すように、過酸化水素の解離によって生ずる HOO^- の濃度に依存することが明らかになった。

$$-d[\text{RCN}]/dt = \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt}{2} = d[\text{RCONH}_2]/dt = k[\text{RCN}][\text{HOO}^-] \quad (2)$$

したがって、反応機構は次のように示されるであろう。

1 緒 言

ニトリルに微アルカリ性下で過酸化水素を作用させて酸アミドを得る方法は、Radziszewski によって発見されて以来、有機化学においてしばしば用いられ、関連する文献もかなり多い¹⁾。しかしながら、その反応速度および反応機構については詳しいことが知られていない。

著者らはかねてから多糖類の誘導体について研究中であるが、カルバモイルエチル化 (CB 化) 誘導体は Hofmann 分解によって容易にアミノエチル化 (AE 化) 誘導体に変化することを知った²⁾。AE 化多糖類は高分子アミンとして種々の興味ある利用が期待されている。この Hofmann 反応によるアミノ誘導体の製造法をさらに有利にするには、原料の CB 化誘導体を安価に製造することが最も重要である。CB 化多糖類はアルカリ触媒下にアクリルアミド (AM) を付加させることによって得られるが、反応の速度³⁾ および平衡定数³⁾ が小さく、副反応 (AM の加水分解) が速いうえに AM の価格もかなり高いなどの難点がある。これに対して、シアノエチル化 (CE 化) はアクリロニトリル (AN) の反応性が優れているので、CB 化では得られないところの DS 2~3 というような高置換度の誘導体も得られ、また AN が安価でもあり、CB 化誘導体の 2 割程度あるいはそれ以下のコストで行なえる。したがって、CE 化誘導体の CB 化誘導体への変換が

容易に行なえれば工業的に有利であろう。

CE 化物について Radziszewski 法を試みた例としては、根岸らの CE 化ポリビニルアルコールについての研究⁴⁾がある。根岸らはかなり詳細な研究を行ない、反応速度に関してもいくつかの検討結果を報告し、さらに深く追求中である旨を述べているが、未だ詳しい結果の報告が見られない。CE 化デンプンについては特許文献⁵⁾もあるが、その反応機構等については何も明らかになっていない。

そこで著者らは、CE 化物の CB 化の基礎的研究として、CE 化セルロースとプロピオニトリルを用いて、シアノ基の過酸化水素との反応を速度論的に検討し、反応機構について考察を行なった。

2 実験方法

2.1 試 料

CE 化セルロース^{*2}: アルカリセルロースに気相法で、セルロースに対し 30% (重量) のエチレンヒドロキシドを作用させて水溶性のヒドロキシエチル化セルロースをつくり、これにアルカリ触媒下、均一系でアクリロニトリルを付加させた。得られた水溶性 CE 化セルロースを水-イソプロピルアルコールにて、溶解-再沈殿を繰返して精製した。窒素含量 6.42%, 当量分子量 218 のものを用いた。

プロピオニトリル: 市販試薬を蒸留法によって精製した。bp 97.5°C。

過酸化水素水: 市販特級試薬をそのまま用いた。

2.2 反応速度測定法

ニトリルの過酸化水素による酸アミド化反応の速度を測定する

4) 根岸道治, 中村好雄, 森 昇, 岡田定行, 柳堀節雄, 工化, 61, 223 (1958)。

5) 日特, 昭 35-16598。

*2 HE 化セルロースに CE 化を行なうと次の二つの CE 化が起こる。

本来は CE 化セルロースと言えば (1) を指すのであるが、著者らのそれは (2) をも含むことをお断りする。

*1 Mitsuo HIGUCHI, Ryoichi SENJU 九州大学農学部林産学科: 福岡市箱崎。

1) Br. Radziszewski, *Ber.*, 18, 355 (1885); Deinert, *J. prakt. Chem.*, [2] 52 (1895); Friedländer, Weisberg, *Ber.*, 28, 1841 (1895); Rupe, Majewski, *Ber.*, 33, 3403 (1901); Bogert, Hand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1034 (1902); Keiser, McMaster, *Amer. Chem. J.*, 49, 81 (1913); Dubski, *J. prakt. Chem.*, [2] 93, 137 (1916); McMaster, Langreck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 103 (1917); Knowles, Cloke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 2028 (1932); Morroy, Cloke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 2749 (1934); etc.

2) 樋口光夫, 坂田 功, 千手諒一, 工化, 73, 421 (1970)。

3) 坂島邦彦, 坂田 功, 千手諒一, 工化, 72, 1558 (1969)。

には、シアン基、過酸化水素および生成アミド基の濃度変化を追跡しなければならない。

過酸化水素の定量はヨード法によって容易に行なえるが、シアン基とアミド基の分別定量は簡単な化学的方法では行なえないので、著者らは以下のことを確かめたいので、過酸化水素の測定値からの計算によって求めることにした。

この反応の量論的関係は次式のように知られている。

この主反応の他に、①過酸化水素の自己分解、②シアン基の加水分解、③CE基の脱離、④生成したアミド基の加水分解、⑤生成したCB基の脱離、および⑥過酸化水素によるセルロース骨格の酸化などの副反応の起こる可能性がある。

これらの副反応がほとんど起こらず、主反応が優先する反応条件下であれば、過酸化水素濃度の変化を追跡するだけで反応速度が測定できるわけである。

図1に、そういう条件の検討のために行なった実験の一例を示す。図中の(○)印および実線はヨード法による過酸化水素濃度測定値である。(△)印はセルロース誘導体の重量増加から計算したアミド基の濃度である。(□)印はクロル化法によって測定したアミド基の濃度である。そして、破線は過酸化水素濃度から(1)式によって計算したアミド基生成曲線である。なお、アミド基の定量は著者らの考案した次のような方法にしたがって行なったものである。

図1 過酸化水素によるCE化セルロースのカルバモイルエチル化の反応経過

$[-\text{CN}]_{t=0} = 0.025 \text{ mol/l}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0} = 0.100 \text{ mol/l}$
 $[\text{NaOH}] = 0.04 \text{ mol/l}$ temp. 10°C

一定量の反応液を採取し、これを3倍量のイソプロパノール中に投入し、かくはん下にセルロース誘導体を沈殿せしめる。上澄液を除去し、イソプロピルアルコール-水混合液(7:2)で十分に洗浄する。最後にエタノールで洗い、真空乾燥後重量を測定する。この重量測定から次式によってアミド量が計算される。

$$\frac{\text{増加重量}}{18} = \text{生成アミド量 (モル)}$$

重量測定のすんだ試料について次にクロル化を行なう。酸アミドは次亜塩素酸によってクロルアミドに変化する。このクロルアミドはアルカリ性においてはアセトンと反応しないのに対し、次亜塩素酸はアセトンによってヨウ素法に鈍感な物質に変化する²⁾。このことを利用して次のようにしてアミド基を定量する。

試料(100 mg 程度)を1 mlの水に溶解し、氷冷しつつ、2

mol/lの次亜塩素酸ソーダ1 mlを加え、 0°C にて60分反応させる。ついでアセトン0.5 mlを含む0.2 N NaOH水溶液(冷)を添加して30分、 0°C に保ったのち、ヨード法にてクロルアミドの定量を行なう。

図1から明らかのように、温度 10°C 、NaOH濃度0.04 mol/l、 H_2O_2 濃度0.10 mol/lの条件下においては、副反応はほとんど起こらないことがわかる。したがって、過酸化水素の濃度変化を追跡することによって反応速度を測定することができる。

なお、過酸化水素-アルカリ系での過酸化水素の自己分解速度、および過酸化水素-ヒドロキシエチル化セルロース-アルカリ系でのセルロース酸化速度の測定^{*3}を行なったところ、これらの速度は、温度 20°C 以下、過酸化水素濃度0.3 mol/l以下、アルカリ濃度0.3 N以下では、主反応に対して問題にならない程度であった。CE基およびCB基の脱離あるいは加水分解は温度が高いほど、またアルカリ濃度が高いほど速いが、後述の理由で、過酸化水素の存在下では問題にならないほどの速度であることがわかった。

3 実験結果と考察

3.1 反応速度の異常現象

1 molのニトリルと2 molの過酸化水素から1 molの酸アミドが生成するという(1)式の関係から、一見、反応速度は次のような二次式で表わされるのではないかと思える。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x) \quad (2)$$

ただし、 a はニトリルの初濃度、 b は過酸化水素の初濃度、 x は生成アミドの濃度である。

実際には、(2)式によく適合する場合もあるが、まったく適合しない場合もある。そののみか、ニトリルと過酸化水素のモル比を1:2とした場合でさえ、一次式でよく表わせる場合がある。

これらの例を図2~4に示す。図の直線はそれぞれ二次式あるいは一次式に適合する場合であり、曲線は適合しない場合である。このような異常現象は、CE化セルロースについてもプロピオニトリルについても変るところはない^{*4}。

注目すべき点は、 $[\text{NaOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (モル比)が小さいときは一

図2 CE化セルロースと過酸化水素の反応：二次式によるプロット

	$[-\text{CN}]_{t=0}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0}$	$[\text{NaOH}]$	temp
1	0.025	0.050	0.100	10°C
2	0.025	0.050	0.025	10°C

*3 過酸化水素の消費量の測定によった。

図 3 プロピオニトリルと過酸化水素の
反応：二次式によるプロット

	$[-CN]_{t=0}$	$[H_2O_2]_{t=0}$	$[NaOH]$	temp.
1	0.050	0.100	0.200	10℃
2	0.050	0.100	0.040	10℃

図 4 プロピオニトリルと過酸化水素の
反応：一次式によるプロット

	$[-CN]_{t=0}$	$[H_2O_2]_{t=0}$	$[NaOH]$	temp.
1	0.050	0.100	0.02	10℃
2	0.050	0.100	0.02	20℃
3	0.050	0.100	0.20	0℃
4	0.050	0.100	0.20	10℃

次に適合しやすく、そのモル比が大きくなると二次式に適合しやすくなるということである。

アルカリと過酸化水素のモル比によって適合する速度式が変わることから、モル比によって反応機構が異なるのではないかと考えられる。しかし、過酸化水素-アルカリのモル比を種々変えても反応の活性化エネルギーは、後述のように、差異が見られない。すなわち、過酸化水素-アルカリのモル比によって反応の本質に変化が生ずるとは考えられない。そこで反応機構についての詳しい知見を得るために二、三の実験を行なった。

3.2 反応速度とニトリル濃度の関係

反応速度とニトリル濃度の関係を調べるために、ニトリルの濃度以外の条件を一定にし、ニトリル濃度だけを変えて反応を行な

図 5 ニトリル濃度と反応速度の関係

$[H_2O_2]_{t=0}=0.10 \text{ mol/l}$, $[NaOH]=0.10 \text{ mol/l}$, temp. 10℃

った。その結果の一例を図 5 に示す。図からわかるように、反応速度はニトリル濃度と比例関係にあり、次の (3) 式で示される。

$$-d[RCN]/dt = \frac{-d[H_2O_2]/dt}{2} \propto [RCN] \quad (3)$$

そしてこの (3) 式は、温度、過酸化水素濃度およびアルカリ濃度によらず常に成立することがわかった。このことから、前述した反応速度の異常現象はシアノ基とは無関係であると考えられる。

3.3 反応速度と過酸化水素濃度の関係

反応速度と過酸化水素濃度の関係は図 6 に示すとおりである。過酸化水素濃度の増加につれて反応速度も上昇するが、次第にその程度がぶって頭打ちとなり、以後一定値を保つ。この一定値となるとき過酸化水素の濃度は、ニトリルの濃度および反応温度によっては変化しないが、アルカリ濃度によって異なる。アルカリ濃度が高くなると一定値になる点が過酸化水素の高濃度側に移動する。

図 6 過酸化水素濃度と反応速度の関係

$[C_2H_5CN]_{t=0}=0.10 \text{ mol/l}$, $[NaOH]=0.10 \text{ mol/l}$, temp. 10℃

3.4 反応速度とアルカリ濃度の関係

反応速度とアルカリ濃度の関係は図 7 に示すように、過酸化水素の場合と非常によく似ている。ただ、過酸化水素の場合には頭打ちとなったあと反応速度は一定に保たれるが、アルカリの場合は頭打ち以後反応速度が減少する傾向が見られる。頭打ちになるときのアルカリの濃度は、過酸化水素の場合と同様に、ニトリルの濃度および反応温度の影響を受けないが、過酸化水素濃度が高

*4 この CE 化セルロース中の CE 基は厳密には 6 種類以上に区別出来る [しかしその大部分は一級水酸基 (C_6 の位置の水酸基および C_2 , C_3 , C_6 の位置の HE 基) についている]。これら多様な CE 基間に反応性の差異が存在するという懸念があるかも知れないが、この結果から見て、反応速度の異常現象が CE 基の多様性によるものでないことは明白である。

図7 アルカリ濃度と反応速度の関係

$[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0} = 0.20 \text{ mol/l}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}]_{t=0} = 0.10 \text{ mol/l}$, temp. 10°C

くなると高濃度側に移動する。

3.5 過酸化水素とアルカリの関係

これまでの検討から、過酸化水素とアルカリの間に密接な関係があり、これが反応速度の異常現象の原因ではないかと推測される。具体的には、過酸化水素とアルカリとから形成された或る物質がシアノ基を攻撃するという反応機構が想定される。

過酸化水素は炭酸よりは弱い酸性物質であることが知られている。したがって、アルカリの存在下では次のような解離が起こる。

この過酸化水素の解離を、過酸化水素-アルカリ水溶液系の pH から計算して表 1 に示した。

表 1 アルカリ溶液中における過酸化水素の解離 (23°C)

No.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{NaOH}]_0$	pH	$[\text{OH}^-]^a$	$([\text{HOO}^-] + [\text{OO}^{2-}])^b$	K^c
1	0.10	0	5.81			
2	"	0.01	10.59	0.00039	0.0096	273
3	"	0.02	10.91	0.00081	0.019	292
4	"	0.03	11.14	0.0014	0.029	291
5	"	0.04	11.32	0.0021	0.038	292
6	"	0.05	11.49	0.0031	0.047	286
7	"	0.06	11.64	0.0044	0.056	287
8	"	0.07	11.79	0.0062	0.064	286
9	"	0.08	11.92	0.0083	0.072	303
10	"	0.09	12.07	0.0118	0.078	306
11	"	0.10	12.22	0.0166	0.083	302
12	"	0.11	12.32	0.0209	0.089	389
13	"	0.12	12.44	0.0275	0.093	448
14	"	0.20	12.94	0.0871	0.113	—
15	0.20	0.05	11.04	0.0011	0.0489	300
16	0.30	"	10.79	0.0006	0.0494	320
17	0.40	"	10.61	0.0004	0.0496	347
18	0.50	"	10.48	0.0002	0.0498	366
19	1.00	"	10.05	0.0001	0.0499	462
20	0.20	0.20	12.39	0.0025	0.175	292
21	0.30	0.30	12.48	0.0030	0.270	296

^a $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ として単純に計算した。

^b $[\text{NaOH}]_0 - [\text{OH}^-] = ([\text{HOO}^-] + [\text{OO}^{2-}])$ として計算した。

^c $([\text{HOO}^-] + [\text{OO}^{2-}]) = [\text{HOO}^-]$ と仮定して計算した。

H_2O 濃度は不変であるとして、過酸化水素とアルカリの反応 (4) の平衡恒数を

$$K = \frac{[\text{HOO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{O}_2]}$$

で表わすと、表 1 に示したような数値が得られる。 K の値は、 $[\text{NaOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (モル比) が大きくなると増加する傾向にある

が、これは計算の都合上 $([\text{HOO}^-] + [\text{OO}^{2-}]) = [\text{HOO}^-]$ と仮定したためであろう。No. 14 の $([\text{HOO}^-] + [\text{OO}^{2-}])$ の値を見れば、(5) の反応がかなり起こっていることが明らかである。また、 $[\text{OH}^-]$ あるいは未解離の過酸化水素の濃度 $([\text{H}_2\text{O}_2])$ が小さいときは K に含まれる誤差が大きくなる。これらのことを考慮にいと、 K の値は約 300 とみられる。

この K の値は温度の狭い範囲ではあまり変化しないものとして HOO^- の濃度を算出し、これとニトリルのアミド化反応速度との関係を調べてみた。

図 8 に示したように、反応速度 $\longleftrightarrow$ アルカリ濃度関係と、 $[\text{HOO}^-] \longleftrightarrow$ アルカリ濃度関係はともによく似た傾向を示している。このことから反応速度と HOO^- との間に比例関係があるのではないかと予想されるが、この点を定量的に検討してみた。

シアノ基の濃度および反応温度を一定にして、過酸化水素およびアルカリの濃度を種々変えて反応速度を測定し、これと計算から求めた HOO^- の濃度との関係を示したのが図 9 である。

図に見られるように反応速度は過酸化水素イオン濃度に比例している。すなわち次式が得られる。

$$-\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt}{2} = \frac{d[\text{RCONH}_2]}{dt} \propto [\text{HOO}^-] \quad (6)$$

ただ、もう少し詳しく検討すると、 $[\text{NaOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (モル比)

図8 反応速度および $[\text{HOO}^-]$ のアルカリ濃度による変化 (CE 化セルロース)

$[\text{CN}]_{t=0} = 0.025 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0} = 0.050 \text{ mol/l}$, temp. 10°C

図9 反応速度と過酸化水素イオン濃度の関係
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}]_{t=0} = 0.10 \text{ mol/l}$, temp. 10°C