(昭和43年3月21日受理)

酒石酸のセルロースモノエーテルの合成[†]

明石博吉*・増田良一*・星田真彦**

Synthesis of Cellulose monoether of Tartaric Acid

Studies on Syntheses of Cellulose Derivatives, I.

Hiroyoshi AKASHI*, Ryoichi MASUDA*, Masahiko HOSHIDA**

Alkali cellulose was treated with *meso*-dichlorosuccinic acid (DCS) in water or in isopropanol to obtain cellulose monoether of chloromalic acid. By alkaline hydrolysis, the product was further converted to the disodium salt of cellulose monoether of tartaric acid (Cell-TA), water soluble white powder.

The effects of the amount of DCS on the degree of ether formation and the amount of sodium hydroxide on the yield of Cell-TA have been clarified. The results indicated that the concentration of the sodium hydroxide solution had to be more than 45% and its molar ratio to cellulose, more than 6.4. The degree of etherification fell within a narrow range, 0.38~0.43, when tested at molar ratios of DCS to cellulose varying from 1.0 to 2.0.

概 要

メソジクロルコハク酸とアルカリセルロースとの水溶液および溶媒中での反応でクロルリンゴ酸のセルロースエーテルを経て酒石酸のセルロースモノエーテルのジナトリウム塩を合成した。この場合のメソジクロルコハク酸量とエーテル化度の関係ならびに水酸化ナトリウムの量および濃度と収量との関係について検討した。その結果水酸化ナトリウムの濃度は45%以上（セルロースに対する水酸化ナトリウムのモル比は6.4以上）でな

ければほとんど反応せずエーテル化度はメソジクロルコハク酸量を1.0~2.0（セルロースに対するモル比）に変えてもあまり変化せず、だいたい0.38~0.43で、得られた酒石酸のセルロースモノエーテルのジナトリウム塩は水溶性の白色粉末であった。

I. 緒 言

セルロースエーテル誘導体のうちカルボキシメチルセルロースいわゆるCMCはよく知られた化合物であり工業化せられている。アクリル酸、マレイン酸およびイタコン酸の二重結合に対するセルロースの付加反応によるカルボキシ化は既に報告せられている¹⁾。しかし酒石酸のセルロースエーテルについては研究がないようである。酒石酸のセルロースジエーテル(1)はセルロースの鎖が酸で架橋せられた構造をもつ故水溶性は望めず、応用範囲も狭いと考えられるが、酸のセルロースモノエーテル

† この報文を「セルロース誘導体の合成に関する研究(第1報)」とする。

* 神戸大学工学部工業化学教室()

** 山陽パルプ株式会社()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University ()

** Sanyo Pulp Co., Ltd. ()

(2) は特にこのジナトリウム塩が水溶性をもつと考えられ、味をよくする葉タバコの接着剤としての利用を考え、この合成について検討した。

酒石酸のセルロースモノエーテルのジナトリウム塩 (cell-TA と略称する) を合成するのにまず考えられるのはアルカリセルロース (cell-ONa と略称する) とクロルリンゴ酸との反応であるが、両者の水溶液および溶媒中での反応を試みたが、いずれの場合も反応は起こらず、水溶性のセルロース誘導体は得られなかった。これはクロルリンゴ酸がアルカリで脱塩酸しやすくかくして得られたエポキシシクロハク酸のエポキシ環は両端のカルボキシル基の電子吸引効果のためにその反応性が弱くセルロースとの反応が起こらないものと考えられる。それでマレイン酸よりメソ-ジクロロコハク酸 (DCS と略称する) を合成して cell-ONa との反応を行ない、モノエーテルを作り、残った塩素をアルカリ水溶液により水酸基に置換する方法により目的とする cell-TA を合成した。

II. 実験の部

1. 原料

i. セルロース セロースとしてはパルプ NDPH (針葉樹の高 α 溶解パルプ, 山陽パルプ KK) (分析値は水分 7.0%, α -セルロース 95.8%, β -セルロース 2.0%, 銅価 0.3, 粘度 91) をそのまま使用した。

ii. メソ-ジクロロコハク酸の合成 メソ-ジクロロコハク酸は R. Kuhn ら²⁾の方法を参考にして一部修正して合成した。アルカリを 2 モルまたは 4 モル使用して中性またはアルカリ性で塩素化した。これらの方法によると DL 体の生成はわずかでほとんどメソ体が生成する。

a. 中性塩素化 マレイン酸 116 g (1 モル) を水 500 ml に溶解し、水酸化ナトリウム 80 g (2 モル) を加えて中和する。水冷しつつ常温で塩素ガスを 5~6 時間通入し、塩素 1 モル分 (71 g) の重量増加の点で中止する。反応後濃塩酸 300 ml (約 3 モル) を加えエーテル 400 ml で 2 回抽出する。エーテルを留去すると粗製の無色結晶 103 g (収率 55.1%) をえる。酢酸エチルより再結晶すると mp 219°C (分解) の純品をえる。(文献²⁾ 220°C)

b. アルカリ性塩素化 次にアルカリ 4 モルの場合にはマレイン酸 78 g (2/3 モル) を水酸化ナトリウム 108 g (8/3 モル, マレイン酸の 4 モル倍) 水 360 ml の溶液に溶解し、常温かくはん下、液が弱酸性になるまで塩素ガスを通入する。反応終了後氷酢酸酸性にして塩化

バリウム水溶液を加え、生じた沈殿をろ過する。沈殿、ろ液を別々に塩酸で分解し、エーテルで抽出する。エーテルを留去すると無色結晶 84 g (収率 67%) をえる。これを酢酸エチルより再結晶すると mp 219°C (分解) (文献値²⁾ 220°C) となる。この酸価は実測値 598.9, 計算値 600.0 でよく一致する。

2. 酒石酸のセルロースモノエーテルのジナトリウム塩の合成 DCS と cell-ONa との反応を溶媒法および水媒法で行なった後、残存塩素を水酸基で置換していずれも cell-TA を得た。

i. 溶媒法 一般家庭用ミキサー (サンヨー社製 240 W) 中パルプ 10.0 g にイソプロピルアルコール 300 ml を加え 5~6 分高速でかきまぜながらパルプを粉碎する。スラリー中に 1~2 mm ϕ ほどの不透明な未粉碎パルプがなくなり全体として透明なスラリーになるまで粉碎した後、50% 水酸化ナトリウム水溶液 40 g を加えて cell-ONa にした後、これに DCS 11.5 g をイソプロピルアルコール 100 ml に溶解した液を少量ずつ加えさらにかくはん下に 2 時間沸点で加熱する。さらにこれに 40% 水酸化ナトリウム水溶液 25 g を加えて 2 時間沸点で加熱を続ける。冷後ろ過し、80% メタノールで洗浄しこれを温水 600 ml で抽出口過後、ろ液を 2 倍量のメタノールに加えて沈殿させる。収量 7~8 g。この場合は水酸化ナトリウム 12 モル倍使用したことになる。

ii. 水媒法 前記溶媒法と同じ方法でえられた粉碎パルプを乾燥し、このパルプ 10.0 g (絶乾パルプ 162 g を 1 単位とすると 0.062 モル) を 50% 水酸化ナトリウム水溶液 52 g に浸漬して一夜放置後、ガラス棒で約 100 回転/分で十分かきまぜながら DCS 11.5 g (0.062 モル) と 50% 水酸化ナトリウム水溶液 28 g とを少量ずつ交互に加え、加え終わった後も 30 分よくかくはんし、水 40 ml を加えて水浴上 70~80°C で 3 時間かくはん加熱して加水分解した後、水を加えて 800 ml とする。反応生成物を溶解、ろ過後、ろ液を 2 倍量のメタノールに加えて沈殿させる。沈殿をろ過し、80% メタノールで洗浄乾燥する。収量 8~10 g, 結局無水グルコース単位当り (162 g を 1 単位とする) 水酸化ナトリウム 16 モル, DCS 1 モルを使用したことになる。

III. 実験結果と考察

一般に水媒法の方が収率がややよく操作も簡単で反応が円滑にいくことがわかった。したがって主に水媒法についてアルカリの濃度、反応温度および加水分解温度の影響ならびに DCS 量の変化とエーテル化度との関係を

検討した。なお、溶媒法、水媒法共に水に不溶のものができるが、これは未反応のセルロースおよび一部架橋されたセルロースジエーテルではないかと思われるが深くは追求しなかった。

1. 水酸化ナトリウムの濃度の影響 水酸化ナトリウムの濃度の変化による生成物量の変化について検討した。粉碎パルプ 10.0 g (絶乾パルプ 162 g を1単位とすると0.062 モル) を下記濃度の水酸化ナトリウム水溶液 80 g に浸漬し一夜放置後余分のアルカリ水溶液をろ過し(すなわちパルプに吸収されたアルカリのみを用いる) この cell-ONa を DCS 11.5 g (0.062 モル) と反応させた。結果を表1に示す。

表1 水酸化ナトリウム量(モル数)および濃度と収量の関係

水酸化ナトリウム水溶液濃度(%)	溶液の水酸化ナトリウム重量(g)	アルカリパルプの重量(g)	反応に使われた水酸化ナトリウムパルプに対するモル数*	cell-TA (水可溶物)(g)	収率(%)	水不溶物(g)
25(80 g)	46.6	43.4	3.4	痕跡	—	10.0
40(")	47.4	42.6	5.3	2.6	14.4	12.6
45(")	45.2	44.8	6.4	8.0	44.2	9.6
50(")	17.0	73.0	12.8	8.0	44.2	15.0
50%溶液に水酸化ナトリウム10g添加	40.6	49.4	16.1	9.0	49.7	11.4

* 絶乾パルプ 162 g を1単位として計算

この結果として水酸化ナトリウム濃度が小なるときはほとんど反応せず、45~50% (したがってモル比6.4以上) が適当と思われる。

2. DCS 量の変化によるエーテル化度および収量との関係 パルプ 10.0 g を 50% 水酸化ナトリウム水

表2 DCS 量とエーテル化度および収量との関係

DCS 量(g)	パルプに対するモル比*1	cell-TA (水可溶物)(g)	エーテル化度**	水不溶物(g)
11.5	1.0	8.0	0.38±0.03	11.6
17.3	1.5	11.6	0.41±0.03	16.0
23.0	2.0	17.0	0.43±0.03	16.0

*1 絶乾パルプ 162 g を1単位として計算

*2 エーテル化度の測定は次のように行なった。反応生成物を2回メタノール-水から再沈殿により精製した試料(ほとんど中性)について測定した。試料約1gを精秤し、ルツボ中灰化する。冷後温水で灰化物を溶出し、過剰のN/5-硫酸を加えて酸性にし、煮沸後冷却、過剰の酸をN/5-水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定し灰分中のアルカリ中和に消費された硫酸量より灰分中のアルカリ量を求め遊離アルカリ量を差し引いてエーテル化度を次式により算出する。

$$DS = \frac{162A}{2-176A}$$

DS: エーテル化度

A: cell-TA 1g 中のナトリウム当量

エーテル化度はかくはんの良否、精製回製により誤差(±0.03)を生じるものと思われる。

溶液 80 g に浸漬し、(この場合はろ過せずそのまま反応をおこなう)これに反応させる DCS 量の変化による生成物収量およびエーテル化度との関係について検討した。結果を表2に示す。(反応温度は70~80°C)

以上の結果 DCS のパルプに対するモル比が増加するにつれて生成物収量も増加する。エーテル化度はモル比が増加してもあまり変らない。したがって経済的理由も考えて最適条件としては DCS の使用量はパルプに対して1~1.5 モルが妥当であると考えられるが本実験では1 モルを使用した。

3. 反応温度による生成量の変化と残存塩素量の関係

パルプ 10.0 g に DCS 11.5 g, 50% 水酸化ナトリウム 80 g を常温で添加後水 40 ml を加え3時間一定温度で加熱する場合の温度による生成量の変化を表3に示す。

表3 反応温度と生成量との関係

加熱温度(°C)	cell-TA (水可溶物)(g)	(水不溶物)(g)
常温	5.0	17.0
50	9.6	14.6
80	9.0	14.0

反応を常温で行なった後加熱せずに直ちに水溶性部分を取り出すと収量は非常に悪い。その生成物について残存塩素は金属ナトリウム溶融法、Beilstein 法による定性反応では少し存在しているようであったが、アルカリと加熱して塩素の加水分解によって消費されたアルカリ量を定量した場合は残存塩素は誤差範囲にはいりほとんど認められなかった。50~80°C で3時間加熱した場合には残存塩素は認められず完全に加水分解されていることがわかった。収量および加水分解の程度から考えて反応温度は50°C で十分であることがわかった。

したがって cell-ONa に DCS を加えるとエーテル化反応が起ると同時に過剰に存在するアルカリのため残存塩素はほとんど加水分解されるものと考えられ、エーテル化反応後残存塩素を加水分解する目的で水を加えて加熱する必要はほとんどないが、本実験では念のためこの操作を行なった。

4. 酒石酸のセルロースモノエーテルおよびそのジナトリウム塩の性質 遊離の酒石酸のセルロースモノエーテルはそのジナトリウム塩(cell-TA) 4~5 g をよく粉碎し、硝酸-メタノール溶液(メタノール 100 ml に濃硝酸(d=1.38) 100 ml を加える) 110 ml を加え、5時間よくかくはんする。ろ過して80%メタノール水溶液100 ml で洗浄し、乾燥する。このものはメタノール、アセトン、ジオキサン等には不溶で、水、ジメチルホル

ムアミド等には膨潤する。

ジナトリウム塩は水にはややとけにくいが熱水には溶解し、精製したものは透明フィルム形成能がある。

次に構造の確認であるが、cell-TA およびその遊離酸の赤外吸収スペクトルを示すと図1の如くである。

ジナトリウム塩は 1640 cm^{-1} ($6.1\text{ }\mu$) から 1550 cm^{-1} ($6.4\text{ }\mu$) に COO^- の伸縮振動によるややブロードな強い吸収が認められ、これはジカルボン酸ナトリウムによるものと考えられる。

また cell-TA の遊離酸の場合にはこの COO^- 伸縮振動による強い吸収が非常に強くなり新らしく 1730 cm^{-1} ($5.8\text{ }\mu$) に遊離カルボン酸によるカルボニルの伸縮振動の強い吸収が現われる²⁾。

以上の結果からカルボキシル基の存在は明らかである。またエーテル化して後に塩素の加水分解の際に一部脱塩酸反応による二重結合の生成が考えられるが、赤外吸収スペクトルでは 820 cm^{-1} 付近に二重結合によるものと思われる吸収スペクトルが認められるが非常に弱く、また臭素水による定性反応でも弱かった。

DCS 量のパルプに対するモル比が 1.0, 1.5, 2.0 の各精製試料について オストワルド粘度計で測定した 25°C

図1 cell-TA およびその遊離酸の赤外吸収スペクトル

での各 0.25% 水溶液の相対粘度は 2.44, 2.74, 3.03 であった。

本研究にあたり研究費および試料の寄贈を受けた山陽パルプ株式会社に感謝します。

文 献

- 1) Frick, J.W., W.A. Reeves, J.D. Guthrie, *Textile Res. J.* **27** 92, 294 (1957)
- 2) Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg, *Ber.* **61** 501~21 (1928)
- 3) R.T. O'Connor, E.F. Dupré, E.R. McCall, *Anal. Chem.* **29** 1004 (1957)