

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

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。セルロースエステルは誘導体の中で最も重要な一つであり、これまでも各種機能性分離膜素材として工業、医療、そして日常生活の場において利用されている。その製造法は従来から知られている酸無水物あるいは酸塩化物など酸誘導体を必要とするものである。しかしより高度な機能性付与が必要な状況の中で、新しいプロセスとして酸を直接用いたエステル化法に関心が向けられてきている。エステル化剤として酸を直接利用することが可能となれば経済的はもとより、酸誘導体の合成が困難な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、ファインケミカル上で非常に有意義である。このような観点に立ち本研究では、セルロースの酸による直接エステル法として、ピリジン中、トシルクロライドなどスルホニルクロライドの存在下で酸を用いる方法を見出した。

またセルロースを化学資源としてみた場合、その資源量は膨大でありかつ再生産が可能であることから、特に石油危機後にクローズアップされた。しかしセルロースをエネルギー、化学原料として利用するためにはまず酸素糖化によりグルコースへ転換する必要がある。セルロースの利用の成否はこの糖化をいかに効率良く行うかにかかっており、そのためには酸素に対するセルロースの反応性をどれだけ高めることができるかが鍵となる。本研究では第2に、このセルロースの反応性を向上させる目的で種々の非晶化処理を行い、その効果を検討した。

本論文は6章から成る。このうち第1～5章をエステル化に当てた。

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。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らかにした。

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。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。トシルセルロースはピリジン／酢酸による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らかになり、この中間体を經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 $^1\text{H NMR}$ 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らかにした。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、この無水酢酸が酸化剤となるものの、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-アルチルピリジウム塩が第 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。 $^1\text{H NMR}$ 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活性化された酢酸から無水酢酸が生成し、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の全く同じエステル化能力を持つことから確認された。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らかにした。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らかにした。

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らかにした。

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、脱リグニンにより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らかにした。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。

学位論文審査の要旨

主査	教授	林	治助
副査	教授	鈴木	章
副査	教授	横田	和明
副査	教授	高井	光男

セルロースは地球上に最も豊富に存在する天然の高分子材料であり、地球環境に優しい材料と

して見直され、高度の機能化を目指した研究が要望されている。本論文はこのセルロースの高度利用を目的として、有機酸を直接用いる新規のエステル化法の開発とその反応機構の解明を行い、また酵素糖化反応等を通じてセルロースの微細構造と反応性に関する研究成果をまとめたものであり、その主要な成果は次のとおりである。

- (1) 従来セルロースの酢酸エステル化には、酸塩化物または酸無水物のような高反応性の試薬が必要とされ、酢酸では全く反応しない。しかしピリジン／トシルクロライド／酢酸系を用いることにより、酢酸により直接エステル化されることを見出した。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が大きく影響しており、その比が等モルのときに最大となることを明らかにした。
- (2) この反応機構を、反応浴の $^1\text{H-NMR}$ 分析から詳細に検討し、系内の平衡反応の中で無水酢酸が生成し、これが酢化剤として作用することを明らかにした。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、この無水酢酸が主酸化剤となるが、それ以下では、反応初期にはこの無水酢酸が酢化剤となるものの、時間経過による平衡移動のなかで無水酢酸は消滅し、新たに生成したN-アセチルピリジニウム塩が第二の酢化剤となることを明らかにした。
- (3) この系では酢酸をはじめとする低級脂肪酸のみならず、ラウリン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸、安息香酸および置換安息香酸、アミノ基を保護したアミノ酸等の有機酸エステル化にも非常に有効であることを明らかにした。置換安息香酸では、置換基の種類や置換位置に関係なく高置換度の生成物を与える。これら特殊な酸のエステルを容易に合成できることはファインケミカルの上で非常に有意義である。
- (4) 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、ジメチルアセトアミドが、同様な酢酸エステル化反応に有効であることを明らかにした。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を示した。 $^1\text{H-NMR}$ による解析の結果、これら溶媒とトシルクロライドの付加体により活性化された酢酸から無水酢酸が生成し、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、これらが酢化剤として作用していることを確認した。
- (5) この系では酸の代わり、Na塩、K塩などの安定した脂肪酸塩もエステル化に有効であることを明らかにした。このことは薬品回収の上で有利である。
- (6) エステル化反応および酵素糖化反応を通じ、多くの反応が試薬の浸透律速であり、反応は結晶化度に大きく影響されるが、非晶領域もまた強い水素結合により容易に浸透を許さないこと、水素結合緩和能力の異なる前処理の効果から、非晶領域の分子間水素結合の強さにつ

いて知見を得ることが可能であることを明らかにした。

(7) バガス等の酵素糖化前処理として、アルカリ-酸素酸化が非常に有効であること、これは脱リグニンにより多孔構造が発達し酵素の侵入を容易にするため、脱リグニンが進み過ぎ多孔構造が崩壊するとかえって阻害されることを明らかにした。この脱リグニンの間結晶化度は変化しないことから、酵素の浸透はマクロな構造に強く支配されることを明らかにした。

これを要するに、著者は、有機酸およびその塩を用いてセルロースをエステル化する新しい合成法を開発し、その反応機構を解明するとともに、これらの反応や酵素糖化反応を通じ、セルロースの微細構造と反応性の関係を明らかにしており、セルロース化学および工業に寄与するところが大きい。よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。