

【 33 】

氏 名	荒 木 幹 夫 あら き みき お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 68 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 6 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Chemical Reaction between Cellulose and Formaldehyde (セルロースとホルムアルデヒドとの化学反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 田 中 正 三 教 授 国 近 三 吾

論 文 内 容 の 要 旨

セルロースとホルムアルデヒドとの反応生成物の構造に関しては, Wagner, Pacsu また Stelle, Lineken らはメチレンジオキシ架橋結合の存在を暗示している。しかし, いずれの場合においても, 実験事実が乏しくその構造を明確にしていない。

著者は, セルロースとホルムアルデヒドとを塩化水素を触媒として反応させ, その反応生成物について, 結合ホルムアルデヒドの定量, 完全メチル化ならびにその加水分解生成物の分離定量を行ない, ホルムアルデヒドとセルロースとの反応機構ならびに反応生成物の構造を検討した。

主論文第 1 部は, セルロースとホルムアルデヒドとの反応条件の決定と, その完全メチル化反応について, また主論文第 2 部は, 反応生成物の完全メチル化物を加水分解し, 得られたメチルグルコースを分離定量して生成物の化学構造をしらべ, その結果からこの反応の機構について論じたものである。

第 1 部: メチレンセルロースの生成とそのメチル化においては, 精製セルロースに乾燥塩化水素を一定時間吸着させ, それを 95°C, 7~21 時間, 125°C で 21 時間反応させて, 最高結合ホルムアルデヒド量 6.3% の反応生成物 (メチレンセルロース) を得ることに成功し, このようにして得られたメチレンセルロースをジメチル硫酸と水酸化ナトリウムとで前メチル化を行なって, 直ちに液体アンモニア中でヨウ化メチルと金属ナトリウムとでさらにメチル化を行ない, 所期の完全メチル化の遂行に成功した。実験の結果は, 最終メチル化メチレンセルロースのメトキシル含有量が, 結合ホルムアルデヒドのすべてがメチレンジオキシ架橋結合していると仮定して計算した理論メトキシル基の含有量 (39.4%) に, 非常に近い値 (38.6%) を示した。このことは, この反応が, メチレンジオキシ架橋結合 $[\text{Cel}-\text{OCH}_2\text{O}-\text{Cel}]$ の生成を主とするものであることを示している。また, この反応が, オキシポリオキシメチレンセルロース $[\text{Cel}-(\text{OCH}_2)_n-\text{OH}]$, あるいはポリオキシメチレンエーテル架橋結合を有するセルロース誘導体 $[\text{Cel}-(\text{OCH}_2)_n\text{O}-\text{Cel}]$ の生成を主とする反応であれば, その理論メトキシル含有量は表 1 に示すようである。

表 1

得られた生成物 結 合 HCHO MeO-(%) (%)	実験値	理論メトキシル含有量 (%)	
		Cel-(OCH ₂) _n O-Cel に対して n=1, n=3, n=5,	Cel-(OCH ₂) _n -OH に対して n に関係なく
4.20	38.6	39.4 42.6 43.3	44.1

結局、用いた条件下でのホルムアルデヒドとセルロースとの反応は、メチレンジオキシ架橋結合をする方向に進行することを明らかにした。(文中 Cel- はセルロース鎖中のグルコピラノース残基を示す)

第2部：メチレンセルロースの構造においては、さきに得られた完全メチル化メチレンセルロースをメタノリシスして高収量でメチルグルコシドを、さらにそれを加水分解してメチルグルコースを、それぞれ得た。この場合、本生成物のメチレン化物が、通常多糖類と比較してメタノリシスあるいは加水分解され難いことを見出した。したがって、ある程度の糖の分解あるいは脱メチル反応はさけ難いものとなった。生成メチルグルコースはこれをセルロース粉末によるカラムクロマトグラフ法、ろ紙電気泳動法、およびペーパークロマトグラフ法で分析定量した。その結果をまとめると表2のようである。

表 2

成分メチルグルコース	収 量 mg	モル分率(%)
2, 3, 6-トリ-0-メチル-	358	67.5
2, 3 - ジ -0-メチル-	80	20.2
2, 6 - ジ -0-メチル-	4	
3, 6 - ジ -0-メチル-	16	
2 -モノ-0-メチル-	4	7.8
3 -モノ-0-メチル-	4	
6 -モノ-0-メチル-	9	
グ ル コ ー ス	19	4.4

このようにして分離されたメチルグルコースは、正常な加水分解生成物のほかに脱メチル化反応生成物も含有していることが考えられるので、3-モノ-0-メチル-、6-モノ-0-メチル-、3,6-ジ-0-メチル、2,3,6-トリ-0-メチルグルコースなどをそれぞれ合成し、前述メタノリシスおよび加水分解に用いたと同条件でそれらのメチル化グルコースを処理して脱メチル化反応を検討した。その結果、2～8% (モル%) のメチル化糖が脱メチル反応をうけ、とくに第6炭素に結合するメトキシル基が脱離され易いことを見出した。

以上の結果から前表で示したジメチルグルコースの組成は、次のように補正しなければならない。すなわち、2, 3-ジ-0-メチルグルコース：2, 6-ジ-0-メチルグルコース：3, 6-ジ-0-メチルグルコース=43：2：14 (モル分率)

このモル分率は、ホルムアルデヒドのセルロース鎖中のグルコピラノース残基中の三つの水酸基に対す

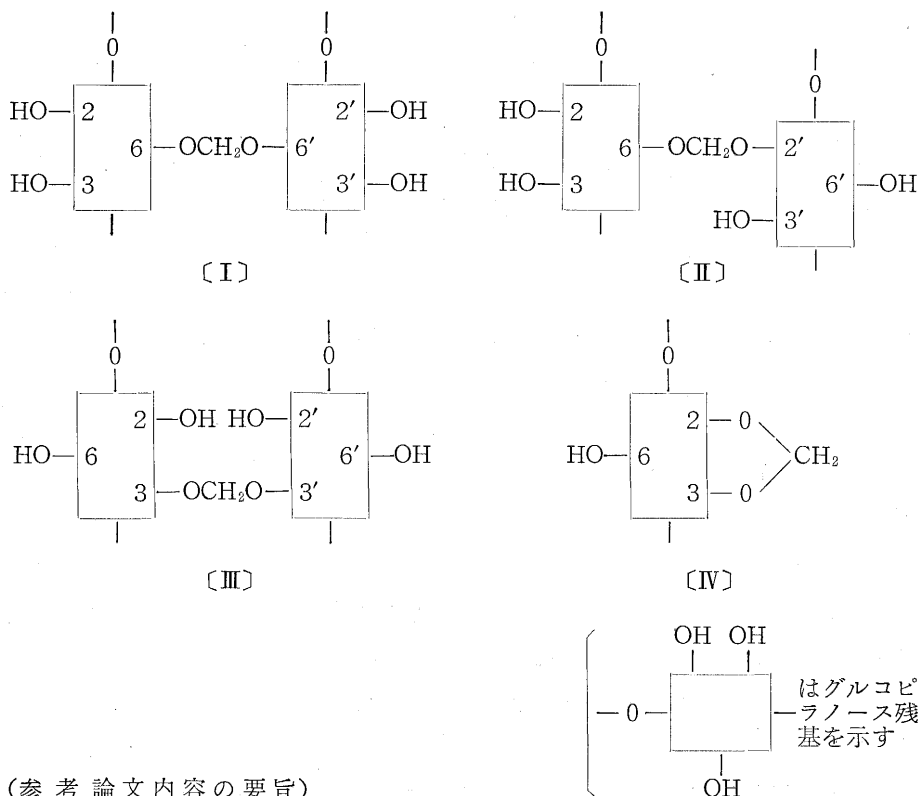
る結合モル比を示している。いまこの三つの炭素原子 $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ および $C_{(6)}$ に結合する水酸基を, それぞれ $C_{(2)}\text{-OH}$, $C_{(3)}\text{-OH}$, $C_{(6)}\text{-OH}$ で示すと, それに対するホルムアルデヒドの結合モル比は,

$$C_{(6)}\text{-OH} : C_{(3)}\text{-OH} : C_{(2)}\text{-OH} = 43 : 2 : 14$$

となり, ホルムアルデヒドは第一水酸基にもっとも多く反応し, 次に $C_{(2)}\text{-OH}$, $C_{(3)}\text{-OH}$ の順で小となる。

この実験結果と主論文第1部で示した結果とを総合して, 次の結論を得た。(図参照)

- 1) ホルムアルデヒドとセルロースとの反応生成物は, 6-6'〔I〕と 6-2'〔II〕との架橋結合構造をもつ (たとえば 6-6' は一つのグルコピラノース残基の $C_{(6)}$ と他のセルロース鎖のグルコピラノース残基の $C_{(6)}$ と架橋結合していることを示す)。その存在比は大略〔I〕:〔II〕=3:1 である。
- 2) 〔III〕および〔IV〕の構造はほとんどとらない。
- 3) 6-モノ-O-メチルグルコースが他のモノメチルグルコースに比較して多量に存在することは, 分子内環状ホルマー〔IV〕がわずかではあるが存在していることを示すものである。



(参 考 論 文 内 容 の 要 旨)

その1: アセトン-ホルムアルデヒド樹脂を合成し, 木粉による成型物への利用を検討した。

その2: 木材を β -ナフチルアミンで処理すれば, 木材の Dimensional stability (寸法安定効果) が向上することを示した。

その3, 4 および 5: 木材をホルムアルデヒドで反応処理すると, 木材の Dimensional stability が向上することを見出し, その反応時に用いる触媒の効果を検討するために, 各種無機酸, 有機酸および無機

塩を用いて木材とホルムアルデヒドとの反応を行なった。その結果、塩化水素および塩化亜鉛がもっとも有効な触媒であることを見出した。

その6：塩化水素を触媒とする木材とホルムアルデヒドとの反応最適条件を決定した。

その7：塩化亜鉛を触媒とする木材とホルムアルデヒドとの反応最適条件を決定した。

論文審査の結果の要旨

著者荒木幹夫は、セルロースとホルムアルデヒドとを塩化水素を触媒として反応させ、ホルムアルデヒドとセルロースとの反応生成物の化学構造をしらべ、その結果からこの反応の機構について論じている。すなわち、セルロースとホルムアルデヒドとの反応条件を決定してその完全メチル化を行ない、ついでこの完全メチル化物を加水分解して得られたメチルグルコースを分離定量して、生成物の化学構造とこの反応の機構とを論じている。

実験の結果は、最終メチル化メチレンセルロースのメトキシル含有量が、結合ホルムアルデヒドのすべてがメチレンジオキシ架橋結合していると仮定して計算した理論メトキシル基の含有量に、非常に近い値を示してこの反応が、メチレンジオキシ架橋結合 (Cel-OCH₂O-Cel) の生成を主体とするものであることを明らかにしている。

また、メチレンセルロースの構造については、さきに得られた完全メチル化メチレンセルロースをメタノリシスして高収量でメチルグルコシドを、さらにそれを加水分解してメチルグルコースを、それぞれ得、この場合本生成物のメチレン化物が通常の高糖類と比較して、メタノリシスあるいは加水分解され難いことを見出している。したがって、ある程度の糖の分解、あるいは脱メチル反応はさけ難いものとしている。さらに生成メチルグルコースはこれをセルロース粉末によるカラムクロマトグラフ法、ろ紙電気泳動法、およびペーパークロマトグラフ法で分析定量し、その結果からジメチルグルコースの組成は、

$$\begin{aligned} &2,3\text{-ジ-0-メチルグルコース} : 2,6\text{-ジ-0-メチルグルコース} : 3,6\text{-ジ-0-メチルグルコース} \\ &= 43 : 2 : 14 \text{ (モル分率)} \end{aligned}$$

であって、このモル分率はホルムアルデヒドのセルロース鎖中のグルコピラノース残基中の三つの水酸基に対する結合モル比であるとし、いまこの三つの炭素原子 C₍₂₎、C₍₃₎ および C₍₆₎、に結合する水酸基を、それぞれ C₍₂₎-OH、C₍₃₎-OH、C₍₆₎-OH で示すと、それに対するホルムアルデヒドの結合モル比は

$$C_{(6)}\text{-OH} : C_{(3)}\text{-OH} : C_{(2)}\text{-OH} = 43 : 2 : 14$$

となり、ホルムアルデヒドは第1水酸基にもっとも多く反応し、次に C₍₂₎-OH、C₍₃₎-OH の順で小となることを見出している。

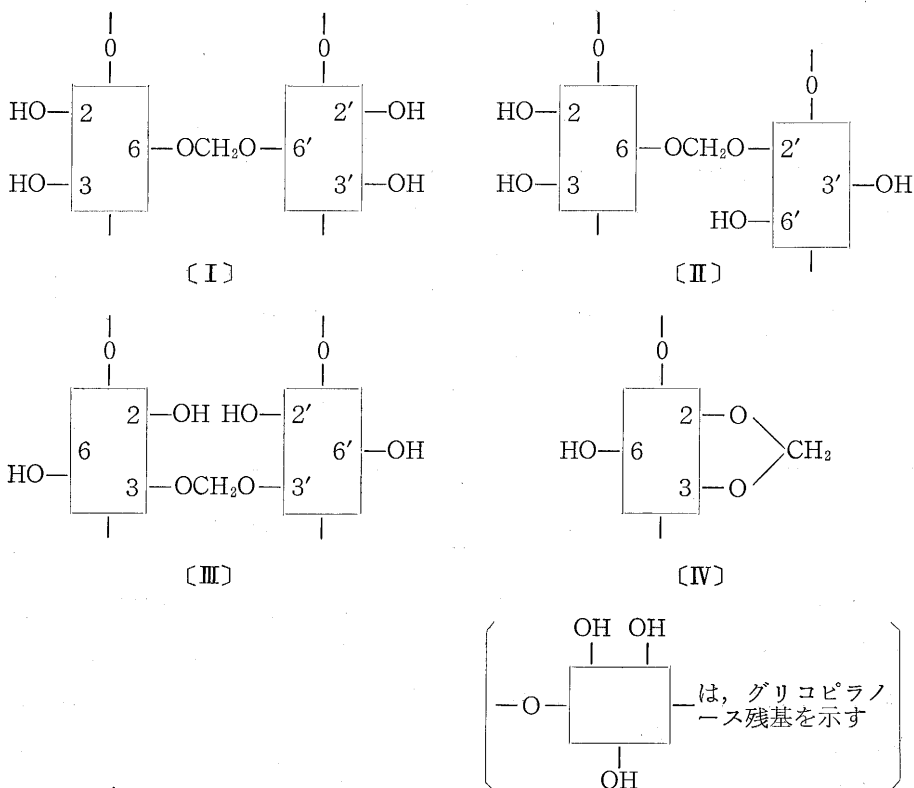
著者は、この実験結果とさきに示した結果とを総合して、次の結論を提出している。(図参照)

1) ホルムアルデヒドとセルロースとの反応生成物は、6-6'〔Ⅰ〕と 6-2'〔Ⅱ〕との架橋結合構造をもつ (たとえば 6-6' は一つのグルコピラノース残基の C₍₆₎ と他のセルロース鎖のグルコピラノース残基の C₍₆₎ と架橋結合していることを示す)。その存在比は大略 Ⅰ : Ⅱ = 3 : 1 である。

2) 〔Ⅲ〕および〔Ⅳ〕の構造はほとんどとらない。

3) 6-モノ-0-メチルグルコースが他のモノメチルグルコースに比較して多量に存在することは、分子

内環状ホルマル [IV] がわずかではあるが存在していることを示すものである。



参考論文七編のうち一編を除いた六編は、主論文の先駆をなす応用研究であって、いずれも木材の寸法安定効果 (Dimensional stability) に関する利用価値のある興味あるものである。

要するに、著者荒木幹夫は、不明確であったセルロースとホルムアルデヒドとの化学反応について基礎的研究を行ない、この分野に貴重な知見を加え、応用面の広い木材の寸法安定効果の研究開発に大きな寄与と貢献をしたのである。また、主論文・参考論文を通じ、著者が有機化学特に高分子有機化学について豊富な知識と優れた研究能力とをもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。