

# セルロースエステルにおける脱アシル化反応の位置依存性の分子論的解釈

○奥山直人<sup>1</sup>、柴田徹<sup>1</sup>、日置健児<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ダイセル化学工業(株)総合研究所(〒671-1283 兵庫県姫路市網干区新在家 1239)

<sup>2</sup>姫路工業大学大学院理学研究科[現所属(株)I.S.T](〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3丁目2-1)

## 【緒言】

酢酸セルロース(CA)は、古典的材料ではあるが、現在でもフィルム、フィルタ等、多くの用途に用いられている。また、天然物由来でもあり、環境保護の観点から、近年再認識されている材料でもある。この CA のさらなる高機能化を目指した場合<sup>(1)</sup>、その3種の水酸基のアセチル置換度のより精密な制御が必要となるはずである。最近、この精密制御を目的として、セルローストリアセテート(CTA)の塩基による脱アセチル化反応の位置依存性が再検討され、反応速度序列が2位>3位>6位と確認された<sup>(2)</sup>。これは、Wagenknechtの実験結果<sup>(3)</sup>と一致するが、“一価アルコール酢酸エステルの脱アセチル化反応ではアルコールの級数が小さいほど速い<sup>(4)</sup>”、という事実とは一見相反する。おそらくグルコピラノースユニットの環境が、3種の水酸基/アセチル基に対して有機化学的常識とは異なる効果をもたらしていると推定される。

本研究において、非経験的分子軌道法により CA の塩基による脱アセチル化反応の位置依存性の支配因子を解析した。隣接モノマの立体効果を考慮するため<sup>(5)</sup>、セロビオースアセテートをモデルとして、各位置で起こる脱アセチル化反応の遷移状態(TS)を求めた。

## 【方法】

セロビオースの O1'-および O4'-水酸基をメチル基で、他の水酸基をアセチル基で置換したものを CTA のモデル化合物とし、初期構造には CTA の X 線結晶解析の実験結果<sup>(6)</sup>を採用し、コンフォメーションを決定した。すべての分子構造最適化および TS 探索は、分子軌道計算プログラム GAUSSIAN98<sup>(7)</sup>を用いて、RHF/6-31G\*\* レベルで、エネルギーの評価は各安定構造において MP2(FC)/6-31++G\*\* レベルで実行された。

## 【結果】

一般の酸エステルに対する塩基による脱アシル化反応機構として提案されている段階的機構<sup>(8)</sup>を、塩基 NH<sub>3</sub> および基質セロビオースアセテートに適用し、律速段階の TS 構造および活性化エネルギーを計算した(図 1、2)。MP2 レベルまで計算精度を上げると、実験反応速度序列 2位>3位>6位を再現した。2,3位の TS 構造を見ると、TS で負に帯電するカルボニル酸素を、背面から安定化するように隣接アセチル基が相互作用していることが分かる。この隣接アセチル基の相互作用が、どのような軌道相互作用によるものか調べるため自然結合軌道解析を行なった<sup>(9)</sup>(表 1)。注目したのは、カルボニル酸素ローンペアー隣接カルボニルπ反結合軌道およびカルボニル酸素ローンペアー隣接アセチルメチル基σ反結合軌道間の非局在化エネルギー、 $\Delta E(O \rightarrow C=O^*)$  および  $\Delta E(O \rightarrow CH_3^*)$  である。2位の TS では、 $\Delta E(O \rightarrow C=O^*) = +0.5$ 、 $\Delta E(O \rightarrow CH_3^*) = +1.0$  kcal/mol であり、どちらも遷移状態の安定化に寄与しており、また、これら非局在化エネルギーの和も2位と6位の活性化エネルギーの差におおよそ対応する値となっている。よって、6位に比べ2位 TS が相対的に安定化される原因は、隣接アセチル基による隣接基関与であると考えられる。一方、3位では、 $\Delta E(O \rightarrow C=O^*) = 0.3$ 、 $\Delta E(O \rightarrow CH_3^*) = 0.6$  kcal/mol であり、2位に比べ隣接カルボニル基との相互作用が弱いと安定化されないと考えられる。この原因としては、3位 TS において、アンモニアの反応に関与しない水素が、隣接グルコピラノース環ヘテロ酸素と水素結合しており、2位と同様の分子構造が取れないためと考えられる。詳細な解析は、当日報告予定である。

謝辞  
本研究に関して、山口大学工学部堀憲次教授ならびに(社)新化学発展協会次世代コンピュータケミストリワークショップ2のメンバーに御指導、御議論していただいたことを感謝いたします。

## 参考文献

- (1) 柴田徹、セルロース学会第5回ミクロシンポジウム、22、2000、1月 京都大学。
- (2) Shibata, T. et al. *Proc. of 1st International Cellulose Conference*, O3-01, Kyoto, Japan, 6-8 Nov. 2002.
- (3) Wagenknecht, W. *Papier (Darmstadt)*, **1996**, 50, 712.
- (4) Gordon, M. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 1245. Wetzel, F. H. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1150.
- (5) Okuyama, N. et al. *Proc. of 1st International Cellulose Conference*, P3-08, Kyoto, Japan, 6-8 Nov. 2002.
- (6) Roche, E.; Chanzy, H.; Boudeulle, M.; Marchessault, R. H.; Sundarajan, P. *Macromolecules*, **1978**, 11, 86.
- (7) Frisch, A.; Frisch, M. J. GAUSSIAN98 User's Reference, 2nd Ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh (1998).
- (8) Chalmet, S. et al. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 11574. Oie, T. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6169.
- (9) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

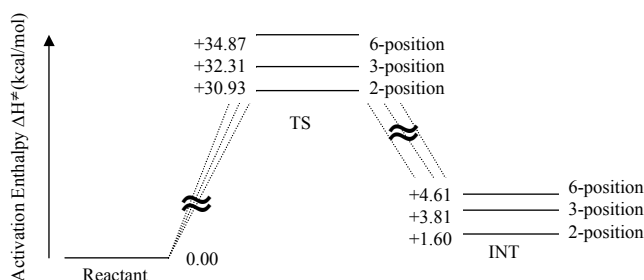


Figure 1. Activation enthalpy diagram of deacetylation reactions of Cellobiose acetate with NH<sub>3</sub> at MP2(FC)/6-31++G\*\* level of theory.

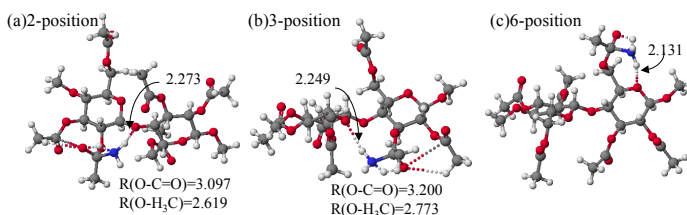


Figure 2. Optimized geometries of transition state of deacetylation reactions at each position: (a) 2-position, (b) 3-position, (c) 6-position. R(O-C=O) and R(O-H...C) denote bond lengths between carbonyl oxygen and carbonyl carbon atom of neighboring acetyl group, and between carbonyl oxygen and hydrogen atom of neighboring acetyl group, respectively (Å).

Table 1. Delocalization energies from carbonyl oxygen lone pair orbitals to empty orbitals of neighboring acetyl groups by Natural Bond Orbital analysis.  $\Delta E(O \rightarrow C=O^*)$  and  $\Delta E(O \rightarrow CH_3^*)$  denote delocalization energies to  $\pi^*$  orbitals of neighboring carbonyl groups and  $\sigma^*$  orbitals of C-H bond of neighboring acetyl groups, respectively

kcal/mol	$\Delta E(O \rightarrow C=O^*)$	$\Delta E(O \rightarrow CH_3^*)$
Reactant at 2- and 3-position	~(<0.10)	~(<0.10)
TS at 2-position	0.47	1.06
TS at 3-position	0.28	0.62