

Michael 付加を利用したセルロースの誘導体化

(鹿児島大院・理工) ○永石大幸、門川淳一

緒言

セルロースは自然界に最も豊富に存在する有機資源であり石油に代わるバイオマス資源として有効な利用が望まれている。しかし、分子内・分子間の水素結合により強固な結晶性を有しているため溶解性や加工性に乏しい。アシル化やグラフト化などの誘導体化は、側鎖の構造に応じて溶解性や加工性を向上できるため有効な手段である。一方、ポリ(4-ヒドロキシブチルアクリレート)(PHBA)は末端にアクリレート基を有し、エステル基とエーテル基が交互に結合したユニークな構造を持つ。本研究では、均一溶液中、塩基性条件下で生成されるセルロースのアルコキシドからの Michael 付加によるセルロースの誘導体化を行った。その結果、低置換度にもかかわらず、セルロースは結晶構造を形成せず、有機溶媒により溶解や膨潤することが分かったので報告する。

実験、結果、考察

塩化 1-メチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム(BDMIMCl)¹⁾にセルロースを加え室温で 12 時間静置後、115 °Cで 3 時間減圧下で乾燥させることで 5 wt%のセルロース溶液を得た。その溶液を既存の方法²⁾に従って、DMF に 24 時間浸漬させたところ均一なセルロース溶液(0.83 wt%)が得られた。そこで、ヒドロキシ基に対して 3.3 当量の LiOH を加え、室温で 1 時間攪拌後、20 当量の PHBA(重合度 2.6)を添加し、50 °Cで 24 時間攪拌させることで Michael 付加を行った(Scheme 1)。生成物のグラフト鎖を NaOD/D₂O 中で加水分解したサンプルの ¹HNMR 測定結果より、PHBA に由来するシグナルが観測され置換度は 0.1 と算出された。また、XRD 測定結果より、セルロースは結晶構造を形成していないことが確認された。生成物を様々な有機溶媒に浸漬させたところ DMSO に溶解し、DMF、DMAc などの高極性有機溶媒中では膨潤することが分かった(Figure 1)。

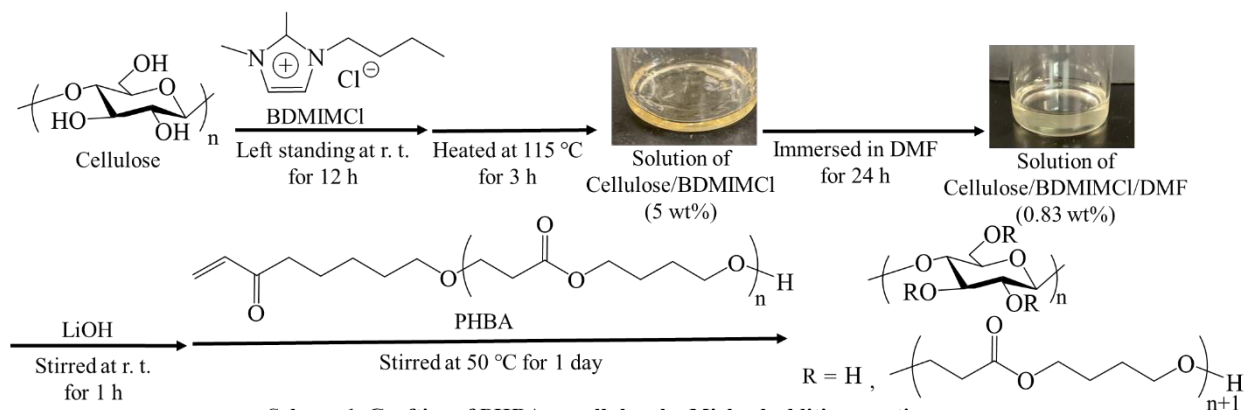


Figure 1. Immersion experiment of the product in organics

1) S. Barthel, T. Heinze, *Green Chem.*, **10** 1039 (2005)

2) J. Kadokawa, N. Ohyama, S. Idenoue, K. Yamamoto, *Colloid Polym. Sci.*, **298**, 1129 (2020)