

(兵庫県大院・工) ○柿部 剛史, 天國 清和, 岸 肇

1. 緒言

地球上に最も豊富に存在するバイオマスであるセルロースは、誘導体化により石油由来の代替材料として期待されている。しかし、セルロースは各種溶媒に難溶性であるため、その反応は不均一なものであり、その誘導体種にも限りがある。効率的かつ均一な反応で新規なセルロース誘導体を合成するために、我々はイオン液体(IL)に注目している。均一溶液系での誘導体合成により、セルロースの官能基置換度の制御が容易になり、また新規誘導体合成など、より高度な利用が期待できる。しかし、セルロースの溶解性の高いIL中での反応は必ずしも高いものではなかった¹⁾。そこで、本研究ではセルロースの多種多様な誘導体合成反応が可能な新規溶媒の構築を目指し、役割を分担したイオン液体による混合イオン液体を調整し、セルロースの機能化を試みた。

2. 実験方法

セルロース溶解性の高い各IL([EMIm][MeP], [AMIm][Cl], [DBUH][OAc], Fig. 1)に対し、触媒としてDMAPまたは[DMAPH][OAc](Fig.1)を添加して混合することで混合ILを調整した。この混合ILにセルロース(5wt%)を溶解させた後に、各種酸無水物を加えて加熱撹拌を行った。エタノールを用いて生成した後に、¹H-NMR 測定より修飾官能基の置換度を求めた。また、各ILの極性パラメータの一つであるKamlet-Taft parametersをUV-vis スペクトル測定により測定した。

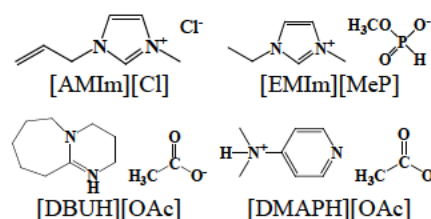


Fig. 1 Chemical structures of ionic liquids and catalyst.

3. 結果と考察

各ILのKamlet-Taft parametersのうち、水素結合受容性を示す β 値、セルロース溶解量、及びセルロースを溶解したIL中でのアセチル置換度をFig. 2にまとめた。経験的に、高い β 値を有するILは高いセルロース溶解能を示すことが知られており、本系でも最も高い β 値を示す[EMIm][MeP]が最もセルロースを溶解 (18wt%)した。しかし、[EMIm][MeP]中で無水酢酸を用いたアセチル化はほとんど進行せず、溶媒ILの β 値の増加に伴い、溶液中でのセルロースのアセチル化度は低下した。これは水素結合受容性の高いイオンがセルロース水酸基に密に配位することでセルロースと無水酢酸との反応が阻害されたためであると考えられる。

一方で、求核性の高いDMAP、及び[DMAPH][OAc]を触媒として5mol%添加した系では、セルロースのアセチル置換度は増加し、[DBUH][OAc]/[DMAPH][OAc]の組み合わせで最も高い置換度を示した。これは添加触媒の触媒能に加えて、触媒の添加により混合イオン液体としての β 値が減少し、セルロースとの親和性が弱くなったためであると考えられる。当日は混合ILの組成比とKamlet-Taft parametersの値を関連付けて詳細に報告する。

文献

- 1) T. Kakibe, S. Nakamura, K. Amakuni and H. Kishi, *Aust. J. Chem.*, **72**, 101-105 (2019).

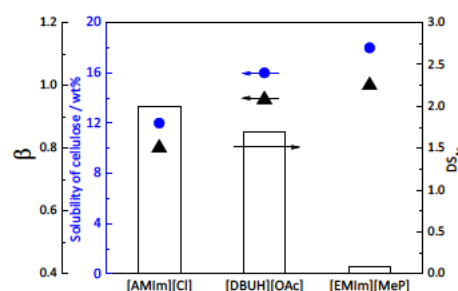


Fig. 2 The β parameter(▲) and solubility (●) of ILs and the degree of acetylation in ILs.

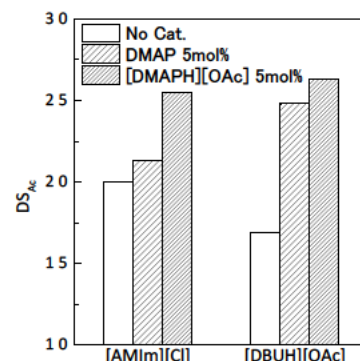


Fig. 3 The degree of acetylation for combination of solvent ILs