

セルロースの溶媒フリーエステル化

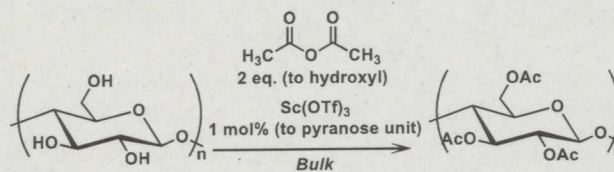
名工大 ○竹内涼風・高須昭則

[緒言]

スカンジウム(III)トリフラート[Sc(OTf)₃]は、1996年石原らによって無水酢酸によるヒドロキシ基のアシル化に有用なルイス酸触媒であることが報告された¹⁾。すでに、インジウム²⁾やセリウム³⁾のトリフラート触媒を用いた無水酢酸と単糖のアセチル化が報告されている。代表的な多糖の一つであるセルロースの簡便かつ効率的なアセチル化は、バイオマス素材普及の観点から大変興味深い。本研究では、Sc(OTf)₃を用いて、バルク条件下でのセルロース粉末と無水酢酸との反応によるアセチル化の検討を行った。また、セルロース繊維やセルロースナノファイバー(CNF)のアセチル化の検討も行った。

[結果・考察]

はじめに、セルロース粉末と無水酢酸を Sc(OTf)₃ を用いてバルク条件下でのアセチル化を行った(Scheme 1.)。この反応では、室温・5時間攪拌し収率70%のアセチルセルロース粉末(CA powder)を得た。¹H-NMRより重合度は53、アセチル置換度は2.7(90%)と算出した。



Scheme 1. Acetylation of Cellulose Powder.

次に、セルロース繊維(コットン)と無水酢酸を Sc(OTf)₃ を用いて表面アセチル化を行った。セルロース粉末のアセチル化と同様に行ったが、無水酢酸をヒドロキシ基に対して4当量加えた。生成物のクロロホルム可溶部の¹H-NMRがCA powderのピークを一致していることと、FT-IRよりヒドロキシ基の一部がアセチル化されたことが確認でき、反応の進行を確認できた(Figure 1(a).)。比較条件として、ピリジン触媒を用いたアセチル化を行ったところ、FT-IRスペクトルにおいてアセチル基由来のピークが小さいことから、Sc(OTf)₃の方が圧倒的にセルロースのアセチル化に有効であると考えられた(Figure 1(b).)。また、SEM観察により、繊維形状はアセチル化前後で維持されていることがわかり、繊維表面の修飾にも有効な手段であることがわかった(Figure 1(c).)。一方、反応条件を70℃・24時間と過酷にしたところ、繊維の形状が崩れ繊維内部までアセチル化し、繊維形状は崩壊した。当日は、Sc(OTf)₃を用いてバルク条件下でCNFおよびキトサンをアセチル化した結果を併せて報告する。

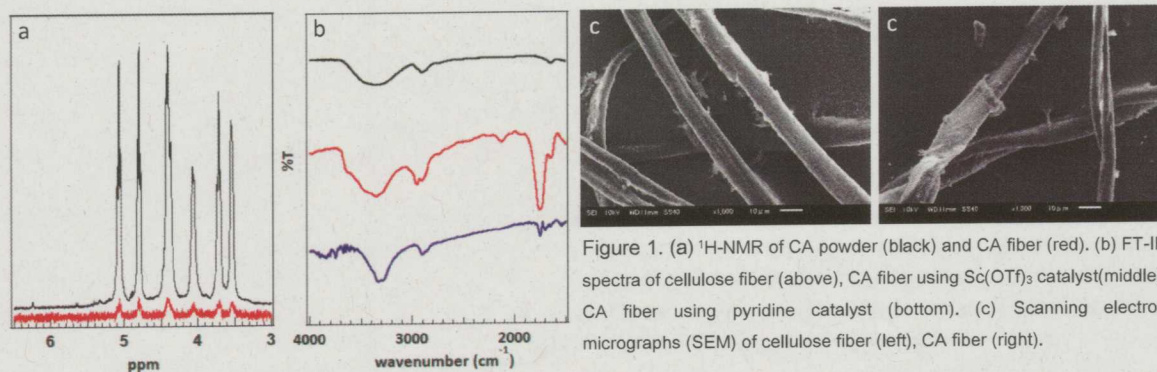


Figure 1. (a) ¹H-NMR of CA powder (black) and CA fiber (red). (b) FT-IR spectra of cellulose fiber (above), CA fiber using Sc(OTf)₃ catalyst (middle), CA fiber using pyridine catalyst (bottom). (c) Scanning electron micrographs (SEM) of cellulose fiber (left), CA fiber (right).

[参考文献]

- 1) Ishihara, K.; Kubota, M.; Kurihara, H.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4560-4567.
- 2) Bizier, N. P.; Atkins, S. R.; Helland, L. C.; Colvin, S. F.; Twitchell, J. R.; Cloninger, M. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 1814-1818.
- 3) Bartoli, G.; Dalpozzo, R.; Nino, A. D.; Maiuolo, L.; Nardi, M.; Procopio, A.; Tagarelli, A.; *Green Chem.* **2004**, *4*, 191-192.

Esterification of Cellulose under Solvent Free Conditions

¹Suzuka TAKEUCHI, ¹Akinori TAKASU(¹Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)Tel: +81-52-735-5266, Fax: +81-52-735-5266, e-mail: takasu.akinori@nitech.ac.jp