嵩高い有機超塩基の添加によるセルロースの溶解

(金沢大院自然¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○西田 達哉¹・廣瀬 大祐¹・前田 勝浩¹.² Cellulose Dissolution by the Addition of Bulky Organic Superbases (¹Grad. Sch. of Nat. Sci, and Tech., Kanazawa Univ, ²WPI-NanoLSI, Kanazawa University) ○ Tatsuya Nishida,¹ Daisuke Hirose,¹ Katsuhiro Maeda¹.²

From the viewpoint of sustainability, the utilization of cellulose, a bio-based abundant polymer, is required. However, the conventional methods for dissolving cellulose using condensed salt solutions or ionic liquids have serious problems related to resources and energy, such as the use of excess amounts of special reagents or the long-time dissolution process at high temperature.

In this study, we found that cellulose was dissolved in polar aprotic solvents at room temperature just by adding a small amount of phosphazene base P4-*t*Bu, which is a bulky organic superbase. After optimization, homogenous 15 wt% cellulose solution was obtained by adding only 15 mol% P4-*t*Bu to the hydroxy group on cellulose in pyridine. ³¹P NMR spectra showed that the cellulose was dissolved forming an ion-pair with [P4-*t*Bu]H+ by quantitative deprotonation of hydroxy groups with P4-*t*Bu. Upon addition of a small amount of water to the resulting homogeneous solution, regenerated cellulose was quantitatively obtained through reprotonation.

Keywords: Cellulose; Organic superbase; Phosphazene base; Biomass; Dissolution

近年、持続可能性の観点から天然高分子であるセルロースの利活用が求められている。しかし、濃厚塩溶液やイオン液体などを利用した従来のセルロースの溶解手法では、特殊な試薬を大過剰量用いる、あるいは長時間の高温加熱プロセスが必要であるなどの、資源およびエネルギーに関する問題があった。

本研究では、セルロースと非プロトン性極性溶媒との懸濁液に嵩高い有機超塩基であるホスファゼン塩基 P4-tBu を少量添加するのみで、セルロースが室温条件下で溶解することを見出した。条件を最適化したところ、ピリジン中でセルロースの水酸基に対してわずか 15 mol%の P4-tBu を添加することで、溶媒に対して 15 wt%のセルロースが溶解した均一溶液が得られた。³¹P NMR 測定の結果から、P4-tBu による水酸基の定量的な脱プロトン化に伴い、[P4-tBu]H+がセルロースとイオン対構造を形成しながら溶解している様子が確認された。得られた均一溶液に少量の水を加えたところ、プロトン化に伴い再生セルロースが定量的に得られた。