

D 5 アルカリセルロースにおけるナトリウムイオンの選択的配位  
日本女子大 政 高橋雅江 °大久保昌子  
四條 園 学 園 竹中 はる子

【目的】セルロースは天然高分子の中でも機能性素材としての評価が高く、広分野にわたって活用されている。しかしその高次構造はいまだに不明な点が多い。セルロースをアルカリ処理することによって得られるアルカリセルロース (Na-Cell) は、セルロースに新しい機能を付加するうえでの重要な手掛かりとなる物質である。そこで今回は Na-Cell の転移機構や置換基分布等を調べるため、CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルによって、Na-Cell における  $\text{Na}^+$  の配位について検討したので報告する。

【方法】セルロース I 型試料にはラミー糸を、II 型試料には I 型試料を完全に転移させたものを使用した。それらを出発原料として、各濃度の NaOH 溶液に自由収縮下で一時間浸漬して Na-Cell を作製した。CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は JEOL JNM-GX270 分光計により室温で行った。

【結果】I 型には 2 つの分子間及び分子内水素結合が存在し、 $\text{O}_2\text{-H}\cdots\text{O}_6'$  の分子間水素結合は、Na-Cell にした場合、約 15.0wt% の濃度から切断されることが化学シフトにより示唆された。これまでは、 $\text{Na}^+$  が配位するのは  $\text{C}_6$  位からであると考えられていた。その理由は  $\text{C}_6$  がグルコース環の側鎖とつながっているため、 $\text{Na}^+$  がつきやすいと考えられていたためである。しかしこの時の他の炭素の化学シフトを見てみると、 $\text{C}_1\cdot\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_5$  が低磁場シフト、 $\text{C}_4\cdot\text{C}_6$  が高磁場シフトしていることから、 $\text{Na}^+$  は  $\text{C}_6$  位からではなく、まず  $\text{C}_2$  位に選択的に配位していることが予想された。また II 型については I 型に加え、2 つの分子間及び分子内水素結合が存在していると考えられ、同様に化学シフトの変化から II 型では  $\text{C}_6$  位に  $\text{Na}^+$  は選択的に配位していると考えられ、現在検討を進めている。