

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04827

研究課題名(和文)多機能性イオン液体を溶媒とした木質バイオマス高度利用プロセス

研究課題名(英文)Woody-Biomass Utilization Process Using Multi-tasking Ionic Liquids as Solvents

研究代表者

柿部 剛史(Kakibe, Takeshi)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：00633728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではセルロース系バイオマスの高度利用を目指し、役割の異なるイオンからなる混合イオン液体(多機能性イオン液体)を構築した。調整した混合イオン液体は、単一のイオン液体と同程度のセルロース溶解性を示した。さらにこの混合イオン液体中でセルロースのアセチル化を行った結果、単一のイオン液体と比較して1.6倍の置換度を示すアセチルセルロースを得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、セルロース系バイオマスの高度利用を目指し、セルロース溶媒と官能基修飾反応触媒としてのイオン液体からなる混合系を調整し、温和な条件下でセルロース誘導体を合成した。従来の材料では困難であった複数の機能性の付与と、ハンドリング性能の保持を両立する方法として混合系に着目した多機能性イオン液体を開発することができた。この混合イオン液体を溶媒として、高効率にセルロースの誘導体を低温・短時間で合成することができ、石油由来材料に替わる再生可能な機能性材料を、より低いエネルギーコストで合成するための指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the mixed ionic liquids (multi-tasking ionic liquids) consisting were prepared for the advanced utilization of cellulosic biomass. The prepared mixed ionic liquid showed the same level of cellulose solubility as the pre-mixed cellulose-soluble ionic liquid. Furthermore, the degree of substitution of cellulose acetyl in this mixed ionic liquid was 1.6 times higher than that in the pre-mixed cellulose-soluble ionic liquid.

研究分野：高分子化学

キーワード：イオン液体 セルロース バイオマス 置換基修飾反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

植物バイオマスの主成分であるセルロースは、地球上に最も豊富に存在する天然高分子であり、セルロースナノファイバーなどの発見により注目されている。改質によるセルロースの機能性材料化は、石油由来樹脂の代替材料として非常に魅力的である。しかしながら、改質の際に強酸や強塩基など様々な化学薬品と高温下での処理を要する既存の技術では、多大なエネルギーを投入する必要があるため、高効率にセルロース誘導体を合成する新システムの構築が求められている。

新たなセルロース処理技術として、イオン液体を用いたプロセスが注目されている。イオン液体は常温において液体状態で存在する有機塩である。イオン液体は、高温・減圧下においても難揮発・難燃性といった環境に対して低負荷な特徴を有している。Rogers らが塩化物イオンを含むイオン液体がセルロースを高濃度に溶解することを報告¹⁾してから、低エネルギーでセルロースを高濃度に溶解するイオン液体の開発が進められている。これは従来の処理系では難しかったセルロースの均一溶液中での修飾反応を実現しうる可能性を指摘している。実際にイオン液体中でのセルロースのアシル化²⁾や、芳香族環の修飾³⁾など、イオン液体中での置換度の高いセルロース誘導体の合成が報告されている。しかし、その後、報告されているイオン液体中で合成可能なセルロース誘導体種は少なく、セルロース高度利用の確立には至っていない。

2. 研究の目的

我々はイオン液体をセルロースの反応溶媒として使い、セルロース誘導体化反応を試行してきた中で、単一のイオン液体中では十分な置換度を有するセルロース誘導体を得ることが困難であったことから、触媒として働く構造をイオン液体へ導入する必要があると考えた。しかし、一つの

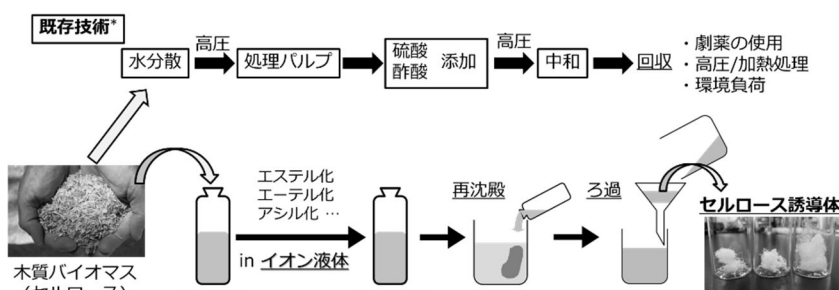


Fig. 1 セルロース誘導体合成の既存合成プロセスとイオン液体を用いた本研究でのプロセスの比較

イオン構造への複数の機能性部位の導入は、イオン構造を嵩高くしてしまうことから粘度の増加に加え、それぞれの機能性を阻害してしまう可能性があった。そこで溶媒としてのイオン液体と触媒としてのイオン液体を独自に設計し、これらを適切な組成比で混合した「多機能性」のイオン液体を調製することでセルロースの溶解性と反応触媒能を両立できると考えた。そこで本研究では複数の機能性部位を有するイオン液体、および異なる特性を示すイオン液体を混合して調製した「多機能イオン液体」を溶媒兼触媒として用いて、セルロースの誘導体合成を行い、イオン構造と反応性の関係を調査した。

3. 研究の方法

多機能性(混合)イオン液体の合成と調整

Fig.2に示すセルロース溶解能および反応触媒能を有する各イオン液体をそれぞれ合成した。これらのイオン液体を種々の mol 比で混合し、混合イオン液体を調整した。

イオン液体中でのセルロース誘導体合成

調整した混合イオン液体に微結晶セルロースを溶解し、酸無水物として無水酢酸を加え、80 で 3 時間加熱して反応を行った。反応終了後、エタノールを用いてイオン液体を取り除いてアセチル化セルロースを単離した。単離したセルロース誘導体は¹H-NMR 測定により、構造解析と置換度(DS_{Ac})を求めた。

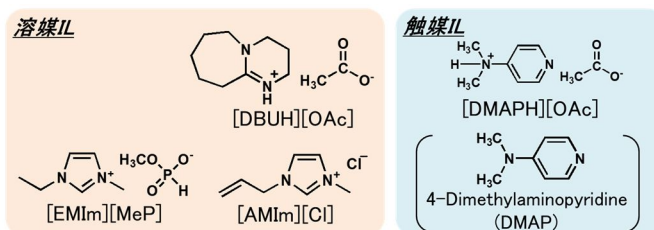


Fig.2 本研究で合成したイオン液体構造

4. 研究成果

多機能性(混合)イオン液体の合成と調整

イオン液体を合成する中で、特にアリル基を有するイオン液体は酸化されやすいため、酸化分解により着色してしまった。イオン液体の純度は極性のみならず、様々な物性に影響を与えるため、イオン液体の精製方法を検討した。一般にイオン液体の精製に用いられる活性炭を用いた吸着除去により精製を行い、添加活性炭量や精製時間、希釈溶媒などを整理し、様々な構造のイオン液体に適切な条件を整理した⁴⁾。これらの検討から得られた知見を用いて、以後の実験では十分に精製したイオン液体を用いて実験を行った。

イオン液体中でのセルロース誘導体合成

各溶媒イオン液体の水素結合受容性(β)、セルロース飽和溶解量、およびアセチル置換度(DS_{Ac})を Fig.3 に示す。各イオン液体のセルロース溶解量は Kamlet-Taft 法によって得られた β と良い相関を示した。これはイオン液体のセルロース溶解機構がイオン液体アニオンとセルロース水酸基との水素結合によるものであり、高い水素結合受容性を示すイオン液体が高いセルロース溶解性を示すという報告と一致している。一方で、DS_{Ac}は、およびセルロース溶解量と負の相関を示した。このことから高い水素結合受容性を示すイオン液体はセルロースと強く水素結合することで高い溶解性を示す一方、水素結合によりイオン液体アニオンが配位することにより水酸基の反応活性が低下したものと考えられる。

次にこれらのイオン液体に触媒として DMAP、およびイオン化した [DMAPH][OAc] を 5mol% 添加して調整した混合 IL 中で同様にアセチル化反応を行った。[AMIm][OAc]、および [DBUH][OAc] に DMAP、およびイオン化した [DMAPH][OAc] を混合した系における DS_{Ac} の変化を Fig.4 に示す。触媒未添加の系と比較して、触媒を含む混合 IL では DS_{Ac} は大きく向上し、[DMAPH][OAc] を添加した系の方がより高い置換度を示した。セルロースのアセチル化反応⁵⁾での中間体として DMAP が触媒として作用して無水酢酸と塩を形成する。すなわち、DMAP 構造の添加により、無水酢酸から酢酸アニオンを生じさせ、セルロースアセチル化の律速段階である無水酢酸への求核攻撃を酢酸アニオンにより促進したことにより、触媒として DMAP、および [DMAPH][OAc] を添加した系でより効率的に反応が進行したと考えられる (Fig.5)。また、アニオンに [OAc] を有するイオン構造とした [DMAPH][OAc] の方がより高効率にアセチル化を進行することができた。

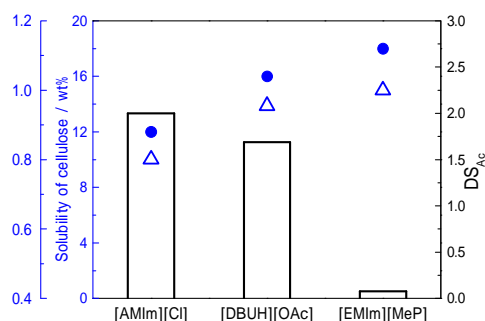


Fig.3 溶媒イオン液体の水素結合受容性(β)、セルロース飽和溶解量、およびアセチル置換度(DS_{Ac})

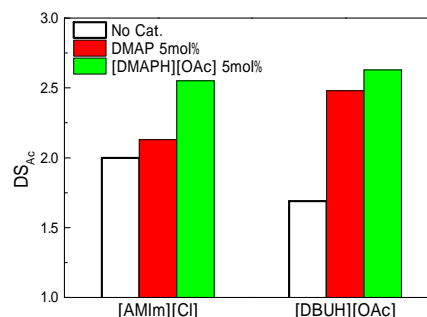


Fig.4 異なる触媒を添加した各混合イオン液体を溶媒として合成したアセチルセルロースの置換度

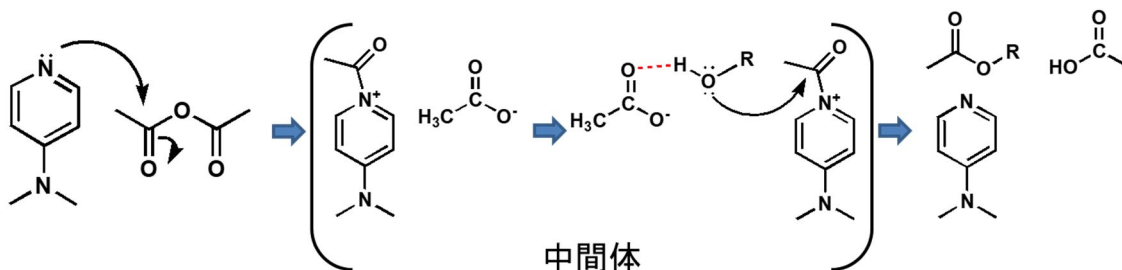


Fig.4 DMAP 添加系におけるアセチル化反応の反応機構⁵⁾

また，[DBUH][OAc]に DMAP，およびイオン化した[DMAPH][OAc]を混合した系におけるセルロース溶解性の触媒添加量依存性を Fig.6 に示す．DMAP を添加した系では，その添加量に伴ってセルロース溶解量は低下したのに対し，イオン化した[DMAPH][OAc]ではわずかに溶解量は増加し，高いセルロース溶解性を保持することができた．

以上のように，本研究ではセルロース系バイオマスの高度利用を目指し，セルロース溶媒と官能基修飾反応触媒としてのイオン液体からなる混合系を調整し，温和な条件下でセルロース誘導体を合成した．セルロース溶媒として高極性イオン液体に着目し，反応触媒には amino pyridine 骨格を有するイオン液体を新規に合成した．十分な溶解性を有しており，アセチル置換度の低かった[DBUH][OAc]に触媒として DMAP，およびその酢酸塩である[DMAPH][OAc]を添加した結果，5mol%の[DMAPH][OAc]の添加によりアセチル置換度は約 1.6 倍まで増加した．

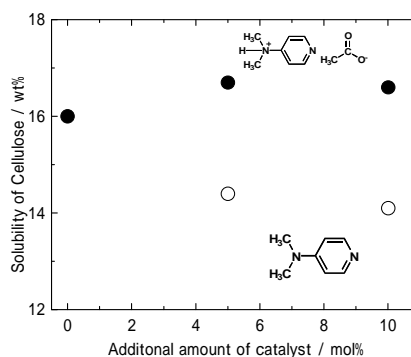


Fig. 5 各混合イオン液体セルロース溶解量における触媒添加量依存性

参考文献

- 1) R. P. Swatowski et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974-4975 (2002).
- 2) Enhui Liu et al., *Green Chem.*, **16**, 3018-3023 (2014).
- 3) Jun Zhang et al., *Polym. Int.*, **64**, 1037-1044 (2015).
- 4) 柿部 剛史 他, *分析化学*, **70**(1-2), 59-64 (2021).
- 5) S. Xu et al., *Chem. Eur. J.*, **11**, 4751-4757 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Yamamoto*, M. Tayakout-Fayolle, K. Iimura, H. Satone, T. Kakibe, K. Itoh and K. Maeda	4. 巻 25
2. 論文標題 Effect of high pressure on growth of colloidal particles during sol-gel phase transition of resorcinol- formaldehyde solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adsorption	6. 最初と最後の頁 1115-1120
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10450-019-00042-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 柿部剛史	4. 巻 19(2)
2. 論文標題 イオン液体を用いたセルロースのハロゲンフリーエポキシ化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 61-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 柿部剛史	4. 巻 55(9)
2. 論文標題 機能性イオン液体の現状と展望	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 323-329
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 柿部剛史	4. 巻 72(10)
2. 論文標題 混合イオン液体を用いたセルロースの機能化とその応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 硫酸と工業	6. 最初と最後の頁 119-124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kakibe*, S. Nakamura, K. Amakuni and H. Kishi	4. 巻 72
2. 論文標題 Binary Ionic Liquid System for Direct Cellulose Etherification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Aust. J. Chem.	6. 最初と最後の頁 101-105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1071/CH18378	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Kishi*, T. Saruwatari, T. Mototsuka, S. Tanaka, T. Kakibe, S. Matsuda	4. 巻 223
2. 論文標題 Synergistic effect of phase structures and in situ sintering of silver fillers on thermal conductivity of epoxy/polyethersulphone/silver filler composites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123726-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123726	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 柿部 剛史, 外 駿輔, 山本 拓司, 松田 聡, 岸 肇	4. 巻 70(1-2)
2. 論文標題 親水性イオン液体の活性炭による精製条件の検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 59-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 柿部剛史、天國清和、岸肇
2. 発表標題 役割を分担したイオン液体混合系によるセルロースの機能化
3. 学会等名 繊維学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○柿部剛史、桂 誠治、木山 海、岸 肇
2. 発表標題 イオン液体水溶液によるセルロース機能性フィルムの作製
3. 学会等名 日本接着学会第57回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿部剛史
2. 発表標題 イオン液体“混合”による多機能化の達成
3. 学会等名 イノベーションジャパン2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿部剛史
2. 発表標題 イオン液体を用いたセルロースのエポキシ化とネットワーク化セルロースフィルム利用した蓄電デバイスの開発とその可能性
3. 学会等名 第16回関西伝熱セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○桂 誠治、木山 海、柿部 剛史、松田 聡、岸 肇
2. 発表標題 イオン液体水溶液を溶媒としたセルロース フィルムの作成と評価
3. 学会等名 第15回関西支部若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 外 駿輔, 柿部 剛史, 松田 聡, 山本拓司, 岸 肇
2. 発表標題 効率的なイオン液体精製における精製条件の確立
3. 学会等名 第15回関西支部若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○桂誠治、木山海、柿部剛史、松田聡、岸肇
2. 発表標題 イオン液体水溶液中でネットワーク化したセルロースフィルムの作成と評価
3. 学会等名 第69回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○桂 誠治、木山 海、柿部 剛史、松田 聡、岸 肇
2. 発表標題 イオン液体を用いたセルロースのエポキシ化とネットワーク化セルロースフィルム
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○本多 礼於那、柿部 剛史、中村 龍哉、岸 肇
2. 発表標題 イオン液体ポリマーゲル電解質の設計と Li イオン電池への適用
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿部 剛史*, 天國 清和, 岸 肇
2. 発表標題 多機能性イオン液体を用いたセルロース機能化
3. 学会等名 繊維学会年次大会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 天國清和、柿部剛史*、岸肇
2. 発表標題 多機能性イオン液体を用いたセルロース誘導体の合成と評価
3. 学会等名 JAC・IGSCシンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柿部 剛史*, 岡村 淳平, 岸 肇
2. 発表標題 イオン液体溶液中でのセルロースのエポキシ化と機能性フィルムの作製
3. 学会等名 日本接着学会第56回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 天國清和、柿部剛史*、岸肇
2. 発表標題 多機能性イオン液体を利用したセルロース誘導体合成
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柿部 剛史*, 天國 清和, 岸 肇
2. 発表標題 役割を分担したイオン液体混合系によるセルロースの機能化
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柿部 剛史、大畑 俊貴、本多 礼於那、中村 龍哉、岸 肇
2. 発表標題 分岐鎖を有するイオン液体のLiイオン伝導体としての特性と評価
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○桂誠治、柿部剛史、松田聡、岸肇
2. 発表標題 イオン液体を溶媒兼触媒として利用したエポキシ化セルロースの合成と評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○大畑俊貴、本多礼於那、中村龍哉、柿部剛史、岸肇
2. 発表標題 分岐鎖構造を導入したイオン液体電解質の作製と評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿部剛史, 岩田隆志, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 イオン液体混合によるセルロース溶解性とアセチル化反応の影響
3. 学会等名 日本接着学会第58回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿部剛史、外駿輔、山本拓司、松田聡、岸肇
2. 発表標題 効率的なイオン液体精製条件の探索
3. 学会等名 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○大畑俊貴、柿部剛史、松田聡、岸肇
2. 発表標題 Li塩添加イオン液体電解質の粘度とイオン液体構造の関係
3. 学会等名 日本接着学会第16回関西支部若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○桂誠治、柿部剛史、松田聡、岸肇
2. 発表標題 イオン液体水溶液中でのグリシジルエーテルセルロースの合成と評価
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 エポキシ化セルロースの製造方法	発明者 柿部 剛史, 山本 拓也, 小畑 貴慎, 鈴木 弘世	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-104599	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------