

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011 年度～2012 年度

課題番号：23780184

研究課題名（和文） 高次元配向化セルロース材料の創成と構造解析・機能開拓

研究課題名（英文） Fabrication of novel anisotropic materials from cellulose and their structural analyses and functional developments

研究代表者

久住 亮介（KUSUMI RYOSUKE）

京都大学・大学院農学研究科・助教

研究者番号：70546530

研究成果の概要（和文）：高度に制御された異方性をもつセルロース材料の創成と，X線・中性子回折法及び固体 NMR 分光法を用いた多角的な結晶構造解析手法の確立を試みた．低分子有機微結晶をモデルとして，特殊磁場を用いた微結晶の三次元精密配向化を達成し， $^{13}\text{C}$  および  $^{31}\text{P}$  核を対象とした微結晶粉末からの固体 NMR 分光法による結晶構造解析手法を確立した．また，セルロース原料の機械的および化学的処理による微細化を行い，得られたセルロース微結晶の磁場配向化を試みた．

研究成果の概要（英文）：This research aimed at a fabrication of novel anisotropic materials from cellulose and an establishment of a method to analyze their crystal structures by X-ray/neutron diffraction and solid-state NMR spectroscopy. The three-dimensional alignment of microcrystals was achieved for model organic compounds of low-molecular weight by using a frequency-modulated rotating magnetic field. It was demonstrated that the crystal structures can be analyzed through the evaluation of  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  chemical shift tensors even from microcrystalline state. The orientation of cellulose was performed by application of a magnetic field for cellulose nanocrystals which were obtained through mechanical homogenization followed by acid hydrolysis of original cellulose materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：セルロース

## 1. 研究開始当初の背景

現在，我々の身の周りには化石資源を由来とする多種多様な合成材料が存在し，その技術と製品は社会・生活文化の著しい発展をもたらした．しかしながら，化石資源の漸減問題と持続可能な環境調和型循環社会の構築の観点から，バイオマス素材の新たな有効利用の途を開拓することが強く望まれている．特にセルロースは，莫大な生産性とクリーンな循環性をもつエコ素材であり，その旧来利用の改善拡張と新規な用途開発は極めて意

義の大きい課題である．

一方，非磁性体に及ぼす磁場効果を積極的に活用して材料の配向・配列を精密に制御する手法として，磁気プロセッシングが挙げられる．セルロース系材料に磁気プロセッシングを適用すれば，高度に制御された異方性をもつ高次元異方性バイオマス材料を作製できる．すなわち，セルロースが潜在的に有する光学的，力学的，電気的特性を最大限に利用することが可能となる．

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、まずは磁気プロセッシングにより得られる三次元配向材料(擬単結晶)がどのような構造をとるのか、低分子モデル試料を用いて正確に理解することを目指した。低分子微結晶から得られた擬単結晶では、既に X 線回折(XRD)及び中性子回折による結晶構造解析が先行しているものの、これらと並ぶ有力な結晶構造解析法である固体 NMR 法での構造解析手法は未だ確立されていない。そこで、低分子有機微結晶の三次元磁場配向化と固体 NMR による化学シフトテンソルの評価を通じ、固体 NMR 法による擬単結晶の構造解析手法の確立を図った。他方、天然セルロースの結晶は二種類の結晶型、すなわちセルロース Ia と Ib の混合物(複合結晶)であることが知られているが、純粋な結晶型からなるセルロース単結晶は得られていない。ここで磁場プロセッシング技術を活用すれば、微結晶が三次元精密配向した擬似的なセルロース単結晶の作製が期待できる。そこで、天然セルロースの機械的・化学的処理による微細化とそれに続く磁場配向化実験により、高度に配向したセルロース擬単結晶の創成と構造解析・機能評価を試みた。より具体的には下記の通りである。

### (1) NMR 分光法による擬単結晶の構造解析手法の確立

L-アラニン微結晶をモデル試料として、磁気プロセッシングにより微結晶が三次元的に精密配向した L-アラニン擬単結晶を作製する。XRD 法により、L-アラニン微結晶の配向性を評価する。得られた L-アラニン擬単結晶の  $^{13}\text{C}$  固体 NMR 測定をマジック角回転(MAS)無し条件下で行い、微結晶の精密配向を反映した高分解能のスペクトルを得る。NMR 静磁場と擬単結晶の磁化軸の成す角度を変化させて固体 NMR を測定し、擬単結晶の化学シフトテンソルの主軸方向を決定する。既報の L-アラニン擬単結晶の XRD・中性子回折像並びに結晶データベースを参照しつつ、擬単結晶の結晶構造を評価する。得られた結果を基に、固体 NMR を用いた擬単結晶の結晶構造解析手法を確立する。

### (2) 高度に配向したセルロース擬単結晶の創成と構造解析・特性評価

磁場配向に適したセルロース素材を機械的、化学的、及びバイオ的手法により短繊維化して、結晶性が高く且つ最適な大きさをもつセルロース微結晶を抽出する。配向固定用の樹脂への微結晶の分散性の改善手法を確立する。天然セルロースの結晶型の種特異性を考慮し、数種類のセルロース原試料を試す。強磁場マグネットを用いて、セルロース微結晶が三次元的に精密配向した擬単結晶を作

製する。X 線・中性子回折法、及び上記(1)により確立した固体 NMR による結晶構造解析法を適用し、セルロース擬単結晶の結晶構造を多角的且つ詳細に評価する。出発セルロース試料の結晶型とセルロース擬単結晶の結晶構造の相関について検討するとともに、擬単結晶の光学的、力学的、及び電気的特性を解析し、構造-物性の相関を体系的に評価して高次元異方性材料としての応用展開の可能性を例証する。

## 3. 研究の方法

### (1) NMR 分光法による擬単結晶の構造解析手法の確立

① 三次元配向性を付与するモデル試料として、低分子結晶である L-アラニン微結晶粉末を採用する。楕円磁場の印加条件及び配向固定用の UV 硬化樹脂の種類を適宜変化させて最適化し、微結晶が三次元的に精密配向した L-アラニン擬単結晶を作製する。

② XRD 法により、①で作製した L-アラニン擬単結晶の配向性を観察する。L-アラニン単結晶の回折データとの比較により、擬単結晶の結晶構造を評価する。

③ L-アラニン擬単結晶の  $^{13}\text{C}$  固体 NMR 測定を行う。マジック角回転(MAS)法を使用すると化学シフトの異方性の情報が失われるため、MAS 無しでの実験から微結晶の三次元精密配向を反映した高分解能の NMR スペクトルを得ることを目指す。擬単結晶中の樹脂由来する共鳴ピークが解析の妨げとなる場合、樹脂と微結晶の回転系での  $^1\text{H}$  スピン格子緩和時間の差を利用して消去する。

④ 三次元精密配向を達成した L-アラニン擬単結晶の固体 NMR スペクトルを、NMR の静磁場と擬単結晶の磁化軸のなす角度を様々に変化させて測定する。斜方晶である L-アラニン微結晶の結晶軸は互いに直行しており、結晶軸と磁化軸は一致している。したがって、NMR 静磁場と磁化軸の角度を変化させて固体 NMR を測定すれば、磁場に対する結晶配向の方向に応じてスペクトルパターンが変化する様子が観測される。この現象を基に、擬単結晶の化学シフトテンソルの主軸方向を決定する。

⑤ 決定した化学シフトテンソルを評価し、先に得られた L-アラニン擬単結晶の XRD 回折像・中性子回折像を参照しつつ、擬単結晶の構造を多角的に解析する。その際、京都大学化学研究所が管理する Cambridge Structural Database も結晶構造の解析支援として積極活用する。得られた結果より、分子が精密に配向した擬単結晶がどのような結晶構造をとっているのかを評価するとともに、固体 NMR 法を用いた擬単結晶の構造解析手法をまとめる。

(2) 高度に配向したセルロースマイクロファイブリル擬単結晶の作製と構造解析・特性評価

① 磁場配向に適したセルロース素材を検討する。原索動物の一種であるホヤの外皮からは、ほぼ純粋な Ip 結晶のセルロース(ホヤセルロース)が得られる。よって、まずは擬単結晶の作製とその構造解析の原試料としてホヤセルロースを用いる。

② セルロース長繊維を、結晶性が高く且つ最適な大きさをもつセルロース微結晶へと微細化する。微細化の方法として、機械的手法であるホモジェナイザー及び凍結粉碎型ミル、並びに化学的手法である酸加水分解を行う。これら種々の微細化法により、高結晶性且つ 10nm~1 $\mu$ m 程度のセルロース微結晶を調製する。

③ 配向固定用の樹脂へのセルロース微結晶の分散性を向上させる。親水性・疎水性の樹脂(モノマー)の選択や微結晶表面の化学処理などを検討し、高分子マトリクス中に良好に分散させる手法を確立する。

④ セルロース微結晶が三次元的に精密配向した擬単結晶を作製する。京都大学化学研究所が提供する数式処理システムを使用して、セルロース微結晶の精密配向に最適化された磁場の印加条件を決定する。低分子微結晶の場合と異なり、嵩高いセルロース微結晶を配向させるには強力な磁場が必要なため、東北大学金属材料研究所が所有する 15T の強磁場マグネットの使用も検討する。

⑤ セルロース擬単結晶の X 線回折像より、精密配向の達成を確認する。中性子回折法、及び上記(1)により確立した固体 NMR による擬単結晶の構造解析法を適用して、セルロース擬単結晶の高次構造を多角的に評価する。中性子回折測定には、日本原子力研究開発機構が保有する単結晶中性子回折装置を使用する。得られた結果より、マイクロファイブリル擬単結晶がどのような結晶型をとっているか、出発セルロース試料の結晶型を考慮しつつ考察する。

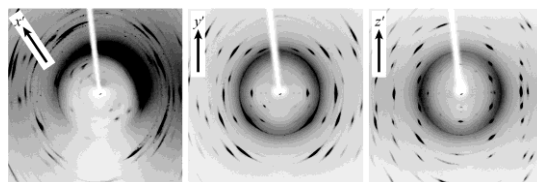
⑥ セルロース擬単結晶の光学的性質、力学的性質、及び電気的性質を調査するため、偏光顕微鏡観察、動的粘弾性測定、及び強誘電性測定を行う。先に得られた擬単結晶の構造に関する知見を基に、構造と物性の相関を体系的に総括する。

#### 4. 研究成果

(1) NMR 分光法による擬単結晶の構造解析手法の確立

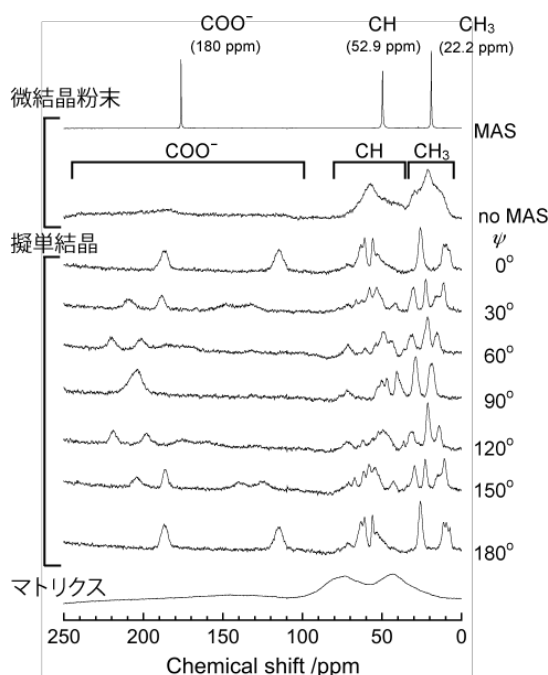
L-アラニン微結晶粉末を UV 硬化性モノマー中に分散させ、周波数変調型の楕円磁場(8T)を印加して微結晶を三次元配向させた。その後、UV 照射によるマトリクスの固化により配向を固定し、L-アラニン擬単結晶を得た。L-アラニン擬単結晶を X 線回折測定に供

して得られた XRD を図 1 に示す。擬単結晶のいずれの方向からも鋭い回折スポットが得られたことから、マトリクス中で微結晶が精密に三次元配向していることが分かった。



<図 1. L-アラニン擬単結晶の 3 方向からの XRD イメージ>

L-アラニン擬単結晶を固体 CP/MAS 用プローブへと挿入し、擬単結晶方位と NMR 静磁場のなす角度( $\psi$ )を 10°毎に変化させ、MAS 無しの条件下での固体  $^{13}\text{C}$  CP NMR 測定を行った。図 2 に、 $\psi$ の異なる条件下で得られた固体  $^{13}\text{C}$  CP NMR スペクトルを、微結晶粉末の MAS スペクトルおよび非 MAS スペクトルとともに示す。非 MAS 下で得られた微結晶粉末のスペクトルと比較して、擬単結晶では鋭い共鳴ピークが明確に発現した。この結果は、擬単結晶法を適用することで MAS なしでも高分解能の固体 NMR スペクトルが得られることを示している。



<図 2. L-アラニン擬単結晶の固体  $^{13}\text{C}$  CP NMR スペクトル。擬単結晶の各スペクトルについては、マトリクス由来のピークを差し引いてある。>

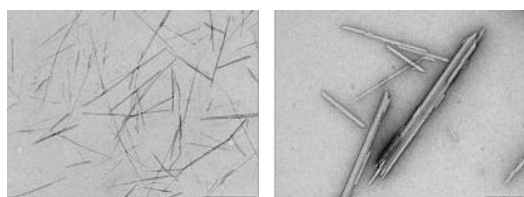
また、観測された共鳴ピークの化学シフト値は、 $\psi$ に依存して系統的に変化していることが分かる。この情報を基に理論式によるフィ

ッティング解析を行った結果,  $^{13}\text{C}$  化学シフトテンソルの主値および主軸方向の決定に成功した. 以上の結果から, 擬単結晶法を適用することで微結晶粉末からでも化学シフトテンソルの完全決定が可能であることが例証された.

上記の擬単結晶法による微結晶粉末からの化学シフトテンソル決定手法をフェニルホスホン酸(PPA)へと適用し, 有機ヘテロ元素への拡張を試みた. その結果, PPA 擬単結晶においても図2と同様の高分解能  $^{31}\text{P}$  固体 CP NMR スペクトルが得られるとともに, 主軸方向を含む  $^{31}\text{P}$  化学シフトテンソルの完全決定が可能であることが示された.

## (2) 高度に配向したセルロースマイクロフィブリル擬単結晶の作製と構造解析・特性評価

ホヤの被のうの脱タンパク処理により得られたセルロースをホモジェナイザーにより微細化し, 硫酸加水分解を行ってセルロースナノ結晶/水懸濁液を得た. 図3に, 得られたセルロースナノ結晶の TEM 観察結果を示す. 概ね長さ  $1\mu\text{m}$ , 幅  $15\text{ nm}$  のサイズのナノ結晶が得られたことが分かる.



<図3. セルロースナノ結晶の TEM 写真>

得られたセルロースナノ結晶/水懸濁液を濃縮し, 未乾燥状態で親水性の UV 硬化モノマー中へと分散させ, 静磁場, 回転磁場, および周波数変調回転磁場を印加してセルロースナノ結晶の磁場配向化を試みた. その結果, 静磁場および回転磁場を印加して得られた試料ではやや一軸配向様の回折が観られたものの, 周波数変調回転磁場では完全なデバイリングとなり, いずれの磁場下においても配向性の高い試料は得られなかった. 主な原因としてセルロースナノ結晶の UV 硬化モノマー中への分散が不十分であったことが考えられる. ナノ結晶表面の化学修飾などにより, 分散性の向上を図る必要がある.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. R. Kusumi, F. Kimura, G. Song, and T. Kimura, "Chemical shift tensor determination using magnetically oriented microcrystal array (MOMA):  $^{13}\text{C}$  solid-state CP NMR without

MAS", *J. Magn. Reson.*, 223, 68–72 (2012). [査読有り], DOI: 10.1016/j.jmr.2012.08.006

[学会発表] (計7件)

1. 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, "フェニルホスホン酸微結晶の三次元磁場配向化と固体 NMR 法による  $^{31}\text{P}$  化学シフトテンソル解析", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27–30 日, 神奈川工科大学.
2. 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, " $^{31}\text{P}$  固体 CP NMR 法によるフェニルホスホン酸擬単結晶の化学シフトテンソル解析", 第7回日本磁気科学学会年会, 2012 年 11 月 20–22 日, 京都大学.
3. 木全美香子, 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, "L-トレオニン擬単結晶の化学シフトテンソルの決定", 第 7 回日本磁気科学学会年会, 2012 年 11 月 20–22 日, 京都大学.
4. S. Tokunaga, R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, "Fabrication of diffusion type polarizer using cellulosic materials", ICC2012, October 10–12, 2012, CHATERAISE Gateaux Kingdom SAPPORO Hotel & SPA Resort.
5. 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, " $^{13}\text{C}$  固体 NMR 法による L-アラニン擬単結晶の構造解析", 11-2 NMR 研究会, 2011 年 12 月 8–9 日, 東京工業大学.
6. R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, "Magnetically Oriented Microcrystal Array: Single Crystal Analysis by  $^{13}\text{C}$  Solid-State NMR Spectroscopy", KIPS-ESPCI2011, November 28–29, 2011, Kyoto University.
7. 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, "L-アラニン擬単結晶の  $^{13}\text{C}$  化学シフトテンソル解析", 第6回日本磁気科学学会年会, 2011 年 9 月 26–28 日, 東京大学.

[その他]

ホームページ等

<http://www.fiber.kais.kyoto-u.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

久住 亮介 (KUSUMI RYOSUKE)  
京都大学・大学院農学研究科・助教  
研究者番号：70546530

### (2)研究分担者

( )

研究者番号：

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：