

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450252

研究課題名(和文) 水素結合形成の異なるセルロース誘導体を用いた非結晶領域の分子凝集状態の解明

研究課題名(英文) Characterization of noncrystalline regions in regioselectively methylated cellulose films by vapor-phase deuteration and infrared spectroscopy

研究代表者

菱川 裕香子 (Hishikawa, Yukako)

国立研究開発法人 森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：80343797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースの構造は、結晶領域と非結晶領域に大別される。セルロース材料の物性は、非結晶領域中での分子凝集状態に起因する水素結合の影響を受けやすい。このような非結晶領域を対象とした研究は、純粋なセルロースの非結晶領域中では水素結合が複雑に形成されているため、解析手法が乏しく、あまり進んでいない。そこで、本研究課題では、水素結合形成が制御された2種類の位置選択的置換メチルセルロースと、報告者独自の解析手法である気相重水素化二次元赤外法を用いて、非結晶領域中での分子凝集状態を明らかにし、赤外スペクトル上での水素結合の検出と帰属を行った。

研究成果の概要(英文)：Physical properties of cellulosic materials are affected by hydrogen bonding formed in the noncrystalline regions contained in the materials. There is less information on the noncrystalline regions of cellulose because of the limited number of analytical methods for the noncrystalline regions due to the complicated formation of hydrogen bonding. In this study, 2 kinds of regioselectively methylated cellulose derivatives, 2,3-di-O-methylcellulose (23MC) and 6-O-methylcellulose (6MC) were employed as samples since both of them are supposed to have restricted formation of hydrogen bonding, respectively. Films prepared from 23MC or 6MC were analyzed using the combination of vapor-phase deuteration, FTIR spectroscopic measurements and a kinetic analysis, which provided molecular assembly states in each noncrystalline region. Moreover, the hydrogen bonds contained in each noncrystalline region were detected and assigned using generalized two-dimensional correlation IR analysis.

研究分野：農学

キーワード：セルロース 非結晶領域 分子凝集状態 気相重水素化 赤外分光法

1. 研究開始当初の背景

セルロースの構造は、結晶領域と非結晶領域に大別される。セルロース材料の物性は、この「非結晶領域」の水素結合によって左右される。従って、非結晶領域での水素結合形成、すなわち、「セルロース分子の凝集状態」を制御することが、既存材料の機能向上、新規材料創製に繋がる。このためには、まず、非結晶領域の「分子凝集状態」に関する詳細な知見の蓄積が不可欠であるが、セルロースの場合、結晶領域とは異なり、「非結晶領域」の情報のみが得られる解析手法が乏しいため、国内・国外においては、非結晶領域を対象とした詳細な研究報告は極めて少ないのが現状である。

2. 研究の目的

報告者はこれまでに、純粋なセルロースから調製したフィルムに、報告者独自の手法である気相重水素化二次元相関赤外法を適用した。非結晶領域の分子はランダムに存在すると従来言われているが、上記フィルムの非結晶領域中の分子は、少なくとも3種類の凝集状態の異なるドメインを形成していた。さらに、各ドメイン中に存在する分子内水素結合、分子間水素結合に由来するシグナルピークの検出にも成功し、それぞれのピークを構成する波数を得ることができた。

しかし、純粋なセルロースの非結晶領域中では、分子間水素結合、分子内水素結合が複雑に形成され、個別に検討することができない。そこで、水素結合形成が制御された、水に不溶の2種類の位置選択的置換メチルセルロースを試料とすることで、より詳細な非結晶領域の解析が可能になると考えられる。2種類のセルロース誘導体のうち、一つは、セルロース分子鎖を構成するグルコース環のC2位、C3位のOH基がメチル化され、分子間水素結合、分子内水素結合を各1本ずつ有する2,3-ジ-O-メチルセルロース(23MC)である(図1)。もう一つは、C6位のOH基がメチル化され、分子内水素結合のみを有する6-O-メチルセルロース(6MC)である(図1)。

そこで、本研究では、2種類のセルロース誘導体からフィルムを調製し、フィルムに含まれるそれぞれの非結晶領域における重水分子の拡散、すなわち、重水素置換される水酸基のアクセシビリティから、分子凝集状態をはじめとした各非結晶領域の情報を得ることを目的とする。

この目的のために、本研究では以下の実験と解析を行う。まず、上記2種類のセルロース誘導体からフィルムを調製する。次に、セルロース誘導体分子中のOH基と交換反応し、かつ、分子サイズが小さく、室温下では非結晶領域中の分子凝集状態にほぼ変化を与えないと考えられる重水分子を、プローブとして利用するために、調製したフィルムを気相中にて重水素化する。加えて、重水素化の過程を赤外分光光度計を用いて測定し、非結晶

領域中に存在する分子のOH基のOD化に伴う、赤外スペクトル上でのOHバンドの減少挙動から、非結晶領域中の分子凝集状態を解析、水素結合の検出を行う。

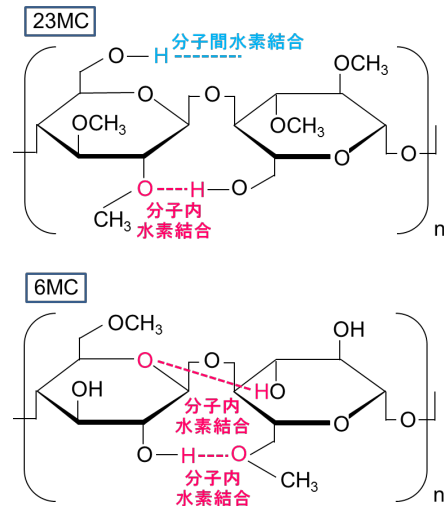


図1 位置選択的置換メチルセルロースの構造式と形成する水素結合：
(上) 2,3-ジ-O-メチルセルロース(23MC)、
(下) 6-O-メチルセルロース(6MC)

3. 研究の方法

(1) 位置選択的置換メチルセルロースの調製とフィルム化

既報に則り、純粋なセルロースを出発物質として、水に不溶の2種類のセルロース誘導体：23MCと6MC(図1)を調製した。次に、23MCについては、クロロホルム：メタノール=4:1(wt:wt)の溶媒と、N,N-ジメチルアセトアミドにそれぞれ溶解した後、キャスト法により、非結晶性23MCフィルム、結晶性23MCフィルム(相対結晶化度20%)をそれぞれ調製した。6MCについては、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した後、キャスト法により、非結晶性6MCフィルムを調製した。

(2) 気相重水素化二次元相関赤外法による、非結晶領域の解析

各フィルムを気相重水素化赤外測定用特殊セル中に固定し、室温下、重水飽和雰囲気下に保ったまま、非結晶領域中に含まれるOH基のOD化への変化を、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)にて一定時間ごとに追跡した後、OHバンドの減少に基づく反応速度論による解析、さらに、一般化二次元相関赤外法を用いた解析をそれぞれ行った。

「気相」重水素化の採用により、非結晶領域の重水素化を「液相」中よりもゆっくりと進行させることで分子凝集状態の詳細な検討が可能になった。さらに、一般化二次元相関赤外法は、従来の赤外分光法では不可能であった、経過時間による赤外スペクトルの微

小さな強度変化を強調することで、オーバーラップして隠れていたバンドの分離等を可能にする。よって、この解析法を導入することで、重水素化された非結晶領域中の水素結合を、スペクトル上で検出し、帰属することが可能になった。

4. 研究成果

(1) 各フィルムの気相重水素化と FTIR を用いたモニタリング

図2に、非結晶性 23MC フィルムの気相重水素化に伴う、一次元赤外スペクトルの時間変化を示す。重水素化の進行とともに、 3431cm^{-1} の OH バンドが減少し、重水素化前には存在しなかった OD バンドが 2512cm^{-1} に出現し、増大したことから、重水飽和雰囲気下において、重水分子による交換反応が行われたことが確認された。OH バンドの減少および OD バンドの増加が平衡状態に達した際、OH バンドがわずかに (OH 基全体量に対して 11%) 残っていたことから、重水素化されなかった OH 基の存在が認められ、重水分子が容易に接近できないほど分子が密に凝集しているドメインが、非結晶領域中に存在することが示唆された。

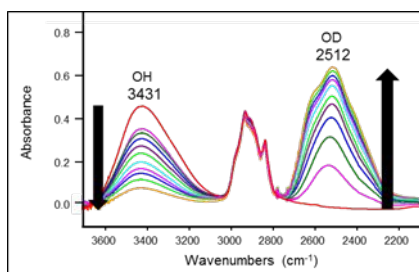


図2 非結晶性 23MC フィルムの気相重水素化による一次元赤外スペクトルの時間変化

結晶性 23MC フィルム、非結晶性 6MC フィルムに関しても、OH バンドと OD バンドの位置は異なるものの、気相重水素化による交換反応が同様に行われたことが明らかになった。また、未交換の OH 基量は、結晶性 23MC フィルムでは 15% と非結晶性フィルムの場合よりも多くなり、フィルム中に非結晶領域と結晶領域が混在することが示された。非結晶性 6MC フィルムでは 8% であったことから、非結晶性 23MC と同じく、非結晶領域に重水分子が容易に接近できないほど分子が密に凝集しているドメインが非結晶領域中存在すると推察された。

(2) 反応速度論的解析による分子凝集状態の解明

フィルムに含まれる OH 基に対して、重水蒸気が大過剰に存在することから、均一相では擬一次反動的に交換反応をすると仮定した。図3に、非結晶性 23MC フィルムにおけ

る、OH 基相対残存量の対数と時間の関係を示す。このプロットは直線性を示さなかった。そこで、直線近似を行ったところ、3種の反応速度定数が得られたことから、少なくとも3種類の分子凝集状態の異なるドメインの存在が示唆された。反応速度定数の大きい順に、ドメイン①、ドメイン②、ドメイン③と記号を付けた。反応速度定数が最も大であるドメイン①においては、分子同士は緩やかに凝集していると推察された。その一方、ドメイン③では(1)にて指摘したように、結晶領域ほどではないが、分子は密に凝集していると考えられる。

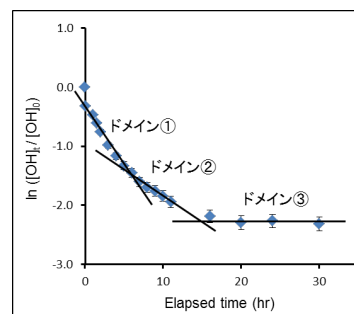


図3 非結晶性 23MC フィルムに含まれる OH 基の減少挙動

結晶性 23MC フィルム、非結晶性 6MC フィルムについてもプロットしたところ、それぞれのプロットも直線性を示さなかったため、同様に直線近似を行い、反応速度定数を求めた。結晶性 23MC フィルムの場合は、4種の反応速度定数が得られたことから、少なくとも4種類の分子凝集状態の異なるドメインが、フィルムの非結晶領域中に存在すると示唆された。非結晶性 23MC フィルムの結果と比較すると、相対結晶化度が異なると、非結晶領域中の分子凝集状態も異なることが明らかになった。非結晶性 6MC フィルムの場合は、3種の反応速度定数が得られたことから、非結晶領域中には少なくとも3種類の分子凝集状態の異なるドメインが存在することがわかった。

(3) 一般化二次元相関赤外法による水素結合の検出と帰属

図4の二次元赤外スペクトルは、非結晶性 23MC フィルムのドメイン①((2)参照)に含まれる OH 基の重水素化に伴って生じた OH バンド強度の微小な時間変化を、フーリエ変換により強調してプロットしたものである。一次元スペクトル上ではオーバーラップにより分離できなかった水素結合に由来するピーク 3447cm^{-1} が、この二次元スペクトル上にて検出された。非結晶性 23MC フィルムに含まれる他のドメインを対象とした二次元スペクトルにおいても同様に、 3447cm^{-1} が検出された。23MC は、メチル化されてい

ないC6位のOH基と隣接するグルコース環のC2位の酸素の間に分子内水素結合を1本形成する(図1)ことから、 3447cm^{-1} の水素結合は上記の分子内水素結合に由来すると推察された。

非結晶性6MCフィルムでは、二次元スペクトル上にて、 3488cm^{-1} が検出された。6MCは、メチル化されていないC3位のOH基と隣接するグルコース環の5位の酸素の間に分子内水素結合を形成する(図1)ことから、 3488cm^{-1} の水素結合は、この分子内水素結合に由来すると考えられる。

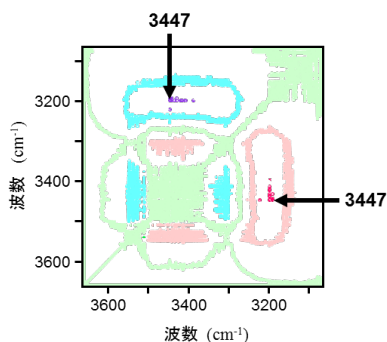


図4 非結晶性23MCフィルムに含まれるドメインの二次元赤外スペクトル

以上、水素結合形成が制御された、水に不溶の2種類の位置選択的置換メチルセルロース:23MCと6MCから調製したフィルムを試料とし、気相重水素化、赤外分光光度計による測定、反応速度論的解析、一般化二次元相関赤外法を組み合わせた手法を用いることにより、非結晶領域内での分子凝集状態、水素結合に由来するバンドの検出と帰属を行うことができた。

<引用文献>

(「1」から「4」を通しての引用文献)

磯貝 明、「セルロースの材料科学」、東京大学出版社、2001、13

Y. Hishikawa, E. Togawa, Y. Kataoka and T. Kondo, *Polymer*, 40, 1999, 7117-7124

Y. Hishikawa, S. Inoue, J. Magoshi and T. Kondo, *Biomacromolecules*, 6, 2005, 2468-2473

T. Kondo, in 'Polysaccharides', S. Dumitriu ed., Marcel Dekker, Inc., 1998, 131-172

森田成昭、新澤英之、尾崎幸洋、「二次元相関分光法」、赤外分光測定法 基礎と最新手法、田隅光生編著 社団法人日本分光学会編集委員会、株式会社エス・ティ・ジャパン、2012、158-165

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 0 件)

[学会発表](計 3 件)

Yukako Hishikawa and Tetsuo Kondo, Analyses on hydrogen bonding in noncrystalline regions of regioselectively methylated cellulose films by a combination of vapor-phase deuteration and generalized two-dimensional correlation IR spectroscopy, 251st American Chemical Society Meeting, March 13, 2016, San Diego (USA).

Tetsuo Kondo and Yukako Hishikawa, Characterization of noncrystalline regions in regioselectively methylated cellulosic films using vapor-phase deuteration and generalized two-dimensional correlation infrared spectroscopy, 249th American Chemical Society Meeting, March 22, 2015, Denver (USA).

Yukako Hishikawa and Tetsuo Kondo, Characterization of noncrystalline regions of cellulose derivatives using vapor-phase deuteration and generalized two-dimensional correlation infrared spectroscopy, 247th American Chemical Society Meeting, March 16, 2014, Dallas (USA).

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

菱川 裕香子 (Yukako Hishikawa)

国立研究開発法人・森林総合研究所

・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：80343797