

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17867

研究課題名(和文)共存できない3つのイオン液体固有物性間の可逆変化を利用したバイオリファイナリー

研究課題名(英文)Biorefinery by using ionic liquids which can shift the structures

研究代表者

黒田 浩介 (Kosuke, Kuroda)

金沢大学・自然システム学系・特任助教

研究者番号：10748891

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：常温で液体の有機塩であるイオン液体は、その構造によって“優れたセルロース溶解性”あるいは“タンパク質の安定的溶解性”、“疎水性”などの性質を示す。その一方でこのような異なる物性を1つのイオン液体で同時に発現することができない。そこで私は動的共有結合を有するイオン液体を開発した。当該イオン液体は外部刺激に反応して異なる物性を可逆的に発現した。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids, salts whose melting points are below 374K, show "cellulose-dissolving ability", "good solubility of proteins", and "hydrophobicity" depending on their ion structures. However, one ionic liquid basically cannot show multi-functions. Here I developed a novel ionic liquid which has a dynamic covalent bond. The structure of the ionic liquid shifted by external stimuli and therefore the functions of the ionic liquid were reversibly changed.

研究分野：イオン液体

キーワード：イオン液体 セルロース バイオリファイナリー

1. 研究開始当初の背景

セルロース系バイオマスのエネルギー変換は、セルロースの難溶性によって大きく妨げられてきた。常温で液体の有機塩であるイオン液体のうち、いくつかの種類は非常に優れたセルロース溶解性を示す。そのため、イオン液体によるバイオマスからのセルロースの抽出は盛んに研究されている[例えば C. Froschauer *et al.*, *Biomacromolecules*, 2013, 14, 1741.]. また、イオン液体中でのセルロースの酵素的加水分解反応も報告は始めている [例えば S. Bose *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 8221.]. しかし、1ポットのイオン液体中で「バイオマスからのセルロース抽出・酵素的加水分解・グルコースの回収」を連続的に行った報告は存在しない。その原因は、連続プロセスに必要なイオン液体固有の特徴“セルロース溶解性、酵素の活性の維持、疎水性”は相反する性質であり、1つのイオン液体にこれら3つの物性を同時に付与できないことにある。そのように、1つのイオン液体に複数の物性を付与する方法論が求められている。

2. 研究の目的

私は、複数の特徴を同時に発現できないのであればイオン液体の物理化学的性質を必要に応じて変えればよいという異なる視点で研究を捉えた。幸いにも、私がこれまで研究を進めていく中で、異なる特徴を示すイオン液体の基本骨格が近いことに気がついた。基本骨格が同じであれば、イオン液体の構造の可逆変化が可能であると考えた。

構造を変化させる方法としては、超分子的水素結合を用いる方法が有名である。しかし、イオン液体は強い静電相互作用で成り立っているため超分子的手法は使えない。そこで私は動的共有結合に着目した。動的共有結合は可逆的に形成・解離できる共有結合であり、その制御は温度・pH・光・CO₂ガスなど多種類の刺激で行える。動的共有結合によるイオン液体の構造変化を利用し、共存しがたい複数の物性間を可逆的に変化させることができれば、最終的には連続プロセスへとつながる。そこで本研究では、動的共有結合部位をもつイオン液体を合成し、その物性について検討した。

3. 研究の方法

イオン液体([C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO])の合成

1-メチルイミダゾール (10.9 g) と、3-ブromoプロピルアミン (30.6 g) と、を 80 mL のテトラヒドロフランに溶解し、90 °Cで 5 時間攪拌した。テトラヒドロフランを留去した後、メタノール/酢酸エチルを用いて再結晶を行い、精製した。次に、イオン交換樹脂 (Amberlite IRN 78A) を用いることで Br イオンを OH イオンに交換し、この後、フタルアルデヒド酸を加えて混合することにより、

[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]を得た。過剰に添加したフタルアルデヒド酸は、酸化アルミニウムによって除去した。

4. 研究成果

イミダゾリウムカチオンにアミン、カルボン酸アニオンにアルデヒドをもったイオン液体([C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO])を合成した(図1)。このイオン液体は pH に依存してイオン液体型(IL form)と双性イオン型(zwitterion form)の2つの型をとりうる。

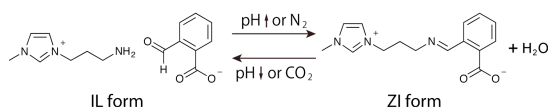


図1 合成したイオン液体とその変換

[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]は固体として得られたが、共溶媒としてジメチルスルホキシドを添加することでセルロースを溶解することができた。

1 wt%の[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]水溶液を作製し、pH を変化させたときの挙動を検討した。挙動の変化の確認には、¹H NMR を用いた。8.1 ppm に ZI form に基づくイミンのシグナル、9.8 ppm に IL form に基づくアルデヒドのシグナルが確認されたため、そのシグナルの水素積分値より IL form と ZI form の割合を求めた。

pH を変化させることでイオン液体と zwitterion の割合が 100 : 0 から 15 : 85 まで変わることが分かった。イオン液体と zwitterion の間で変化する pH 範囲は 6 ~ 9.5 であることが分かった。CO₂ を吹き込んだときは 93 : 7、N₂ を吹き込んだときは 14 : 86 となることが分かった。これらのことから、動的共有結合を利用することで、pH あるいはガスバブリングによって、イオン液体と zwitterion の構造をスイッチングできることが分かった。

ここまで IL form と ZI form の可逆変化を行うことができた。そこで、IL form と ZI form の性質の違いを利用してバイオリファイナーへの応用を行った。イオン液体を利用してバイオマスを溶解し、加水分解反応を行った後の溶液にはイオン液体、グルコース、不純物としての無機塩が含まれる。そこで、電気透析を使ってそれらの分離を試みた。無機塩である NaCl と [C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO](IL form)は電気透析によって脱離するが、グルコース及び[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO](ZI form)は脱離しない。そこで、N₂をバブルしながら電気透析を行うことによって NaCl のみを脱離させた。その後 CO₂をバブルすることによって[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]を IL form へと変換し、電気透析を行うことで[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]を脱離させた。それにより、NaCl、[C₃NH₂mim][*o*-aldBzCOO]、グ

ルコースを分離することができた。

これらのことから、イオン液体の固有物性間をスイッチングすることができ、それを利用してバイオリファイナリーへと貢献することができた。今後、その他の物性変換へも挑戦し、バイオリファイナリーへの更なる貢献を目指す。

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 13 件、全て査読有り)

- 1) Kosuke Kuroda*, Ken Inoue, Kyohei Miyamura, Heri Satria, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Efficient hydrolysis of lignocellulose by acidic ionic liquids under low-toxic condition to microorganisms, *Catalysts*, 7, 108 (2017) DOI: 10.3390/catal7040108
- 2) Kosuke Kuroda*, Yuki Kohno, Hiroyuki Ohno, Renaturation of cytochrome c dissolved in polar phosphonate-type ionic liquids using highly polar zwitterions, *Chem. Lett.*, 46, 870-872 (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.170153>
- 3) Takatsugu Endo, Mai Tatsumi, Kosuke Kuroda, Heri Satria, Yumiko Shimada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Efficient recovery of ionic liquid by electrodialysis in acid hydrolysis process, *Sep. Sci. Technol.*, 52, 1240-1245 (2017) DOI: 10.1080/01496395.2017.1281957
- 4) Kosuke Kuroda*, Kai Shimomura, Tatsuo Ishijima, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Effective Dissolution of Biomass in Ionic Liquids by Irradiation of Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma, *Aust. J. Chem.* 70, 731-734 (2017) DOI: 10.1071/CH16554
- 5) Heri Satria, Kosuke Kuroda*(co-first author), T. Endo, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Efficient hydrolysis of polysaccharides in bagasse by in situ synthesis of an acidic ionic liquid after pretreatment, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5, 708-713 (2017) DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02055
- 6) Kosuke Kuroda*, Kyohei Miyaura, Heri Satria, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Hydrolysis of cellulose using an acidic and hydrophobic ionic liquid, and subsequent separation of glucose aqueous solution from the ionic liquid and 5-(hydroxymethyl)furfural, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4, 3352-3356 (2016) DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00420
- 7) Kosuke Kuroda, Ken Inoue, Kyohei Miyamura, Kenji Takada, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Enhanced Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass Assisted by a Combination of Acidic Ionic Liquids and Microwave Heating, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 49, 809-813 (2016) DOI: <http://doi.org/10.1252/jcej.15we292>
- 8) Mitsuru Abe, Kosuke Kuroda(co-first author), Daiki Sato and Hiroyuki Ohno, Effects of polarity, hydrophobicity, and density of ionic liquids on cellulose solubility, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 32276-32282 (2015) DOI: 10.1039/C5CP05808B
- 9) Kosuke Kuroda and Hiroyuki Ohno, Polar ionic liquid enables accurate chromatographic analysis of polyelectrolytes, *Chem. Commun.*, 51, 10551-10553 (2015) DOI: 10.1039/C5CC02595H
- 10) Kosuke Kuroda, Yukinobu Fukaya, Tatsuhiko Yamada, and Hiroyuki Ohno, Molecular weight distributions of polysaccharides and lignin extracted from plant biomass with a polar ionic liquid analysed without a derivatisation process, *Anal. Methods*, 7, 1719-1726 (2015) DOI: 10.1039/C4AY02493A **Cover Article & Hot Article**
- 11) Kosuke Kuroda, Tatsuo Ishijima, Toshiki Kaga, Kai Shiomomura, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, Application of a Non-thermal Atmospheric Pressure Plasma Jet to the Decomposition of Salicylic Acid to Inorganic Carbon, *Chem. Lett.*, 44, 1473-1475 (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.150656>
- 12) Mitsuru Abe, Kosuke Kuroda, and Hiroyuki Ohno, Maintenance-free cellulose solvents based on onium hydroxides, *ACS Sustain. Chem. and Eng.*, 3, 1771-1776 (2015) DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00303
- 13) Kazuaki Ninomiya, Sayuri Omote, Chiaki Ogino, Kosuke Kuroda, Mana Noguchi, Takatsugu Endo, Ryohei Kakuchi, Nobuaki Shimizu, Kenji Takahashi, Saccharification and ethanol fermentation from cholinium ionic liquid-pretreated bagasse with a different number of post-pretreatment washings, *Bioresour. Tech.*, 189, 203-209 (2015) DOI: 10.1016/j.biortech.2015.04.022

[学会発表] (計 24 件)

- 1) ○K. Kuroda, K Miyamura, H. Satria, Y. Tsuge, K. Ninomiya, K. Takahashi, "Extremely biocompatible cellulose solvents: what is the key structure of ionic liquids to satisfy both low toxicity and cellulose dissolution ability?", The 97th Annual Meeting of

- The Chemical Society of Japan-Asian International Symposium, Tokyo, Japan, 16-19th, March. 2017 **Invited**
- 2) ○ K. Kuroda, K. Miyamura, K. Ninomiya, K. Takahashi, "Cellulose hydrolysis and simultaneous purification in hydrophobic and acidic ionic liquids", EMN Meeting on Ionic Liquids, Bangkok, Thailand, 9-13th, November. 2016 **Invited**
 - 3) ○ K. Kuroda, K. Miyamura, H. Satria, Y. Shimada, D. Sato, H. Ohno, K. Ninomiya, K. Takahashi, "How can we realize successive processes from lignocellulose to ethanol?", FILL symposium, Tokyo, Japan, 22nd, January. 2016 **Invited**
 - 4) ○ K. Kuroda, K. Miyamura, K. Ninomiya, K. Takahashi, "Biorefinery with ionic liquids", FILL symposium, Tokyo, Japan, 22nd, February. 2015 **Invited**
 - 5) ○ K. Kuroda, K. Miyamura, H. Satria, K. Ninomiya, K. Takahashi, "One-pot production of ethanol from biomass using biocompatible liquid zwitterions", Gordon Research Conference, USA, 14-19th, August, 2016 **Best Poster Award 5/73**
 - 6) ○ Y. Shimada, K. Kuroda, K. Ninomiya, K. Takahashi, "Ionic liquids with dynamic covalent bonds: switching between unique physico-chemical properties", Gordon Research Conference, USA, 14-19th, August, 2016
 - 7) ○ Kosuke Kuroda, Kenji Takahashi, Hiroyuki Ohno, "HPLC analysis of molecular weight distribution of cellulose and lignin extracted from biomass using ionic liquids", 2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (MI-P38), Lisbon, Portugal, 4-7th, October. 2015
 - 8) ○ Kosuke Kuroda, Kenji Takahashi, Hiroyuki Ohno, "Ionic liquids enable accurate chromatographic analysis of polyelectrolytes", 2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (MI-P39), Lisbon, Portugal, 4-7th, October. 2015
 - 9) ○ Yumiko Shimada, Kosuke Kuroda, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, "A new class of ionic liquid: reversible change between hydrophilicity and hydrophobicity by means of dynamic covalent bond", 2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (MI-P108), Lisbon, Portugal, 4-7th, October. 2015
 - 10) ○ Kai Shimomura, Kosuke Kuroda, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, "Valorization of lignin dissolved in ionic liquids by non-thermal atmospheric plasma", 2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (MI-P28), Lisbon, Portugal, 4-7th, October. 2015
 - 11) ○ Kyohei Miyamura, Kosuke Kuroda, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi, "Hydrolysis of cellulose and recovery of glucose aqueous solution favorable to fermentation by using an acidic and hydrophobic ionic liquid", 2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (MI-P23), Lisbon, Portugal, 4-7th, October. 2015 **Poster Award 5/133 presentations**
 - 12) ○ 黒田浩介・宮村恭平・Heri Satria・仁宮一章・高橋憲司、「新規カルボン酸系 liquid zwitterion によるバイオマスのワンポット発酵」、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016年10月24~25日
 - 13) 島田悠実子・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「イオン液体と zwitterion の可逆構造変換への挑戦: 伝導度/親疎水性の制御は可能か?」、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016年10月24~25日 **Green Chemistry Award by Royal Chemical Society : 1件/94件**
 - 14) ○ Heri Satria・黒田浩介・宮村恭平・仁宮一章・高橋憲司、「Efficient one-pot conversion of biomass to ethanol in liquid zwitterion/ DMSO mixtures」、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016年10月24~25日
 - 15) ○ 宮村恭平・黒田浩介・Heri Satria・仁宮一章・高橋憲司、「バイオマスのワンポットエタノール発酵に適した新規 Liquid zwitterion の開発」、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016年10月24~25日
 - 16) ○ 酒井啓基・室山栞・畑綾乃・高見澤悠太・小島良介・黒田浩介・覚知亮平・高田健司・大道正明・生越友樹・附木貴行・仁宮一章・高橋憲司、「イオン液体中で合成したリグニン誘導体による炭素繊維/ポリプロピレンの界面強度の変化」、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016年10月24~25日
 - 17) ○ 黒田浩介・宮村恭平・Heri Satria・仁宮一章・高橋憲司、「セルロースを溶解かつ発酵菌への毒性が小さいカルボン酸系 zwitterionic liquid の開発」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日 **優秀ポスター賞 : 3件/101件**

- 18) ○佐藤大樹・阿部充・黒田浩介・大野弘幸、「イオン液体の密度はセルロース溶解に影響を及ぼす因子であるか?」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日 **優秀ポスター賞：3件/101件**
- 19) ○黒田浩介・高橋憲司・大野弘幸、「HPILC:高分子電解質の分子量分布測定を可能にするシステムの構築」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日
- 20) ○宮村恭平・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「疎水性かつ酸性のイオン液体を用いたセルロースの加水分解および発酵可能なグルコース水溶液の回収」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日
- 21) ○島田悠実子・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「動的共有結合によって疎水性度を制御可能なイオン液体の合成」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日
- 22) ○下村魁・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「イオン液体と大気圧プラズマを利用したリグニンの低分子芳香族化合物への変換」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日
- 23) ○Heri Satria・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「酸性イオン液体の in situ 合成による高効率なセルロースの加水分解」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日
- 24) ○酒井啓基・黒田浩介・仁宮一章・高橋憲司、「リグニンスルホン酸の熱可塑性樹脂化へ向けたイオン液体型架橋の提案」、第6回イオン液体討論会、同志社大学今出川キャンパス、2015年10月26~27日

〔図書〕(計1件)

- 1) Kosuke Kuroda and Hiroyuki Ohno, "High Performance Ionic Liquid Chromatography", Analytical applications of ionic liquids, World Scientific Publishing, Singapore, pp.83-103, 2016.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

名称：双性イオン、並びに双性イオンを含む培地用添加剤及び難溶性物質溶解剤
 発明者：黒田浩介、高橋憲司
 権利者：同上
 種類：特許権
 番号：特願 2017-101161

出願年月日：2017年5月22日

国内外の別：国内

名称：有機塩、動的共有結合を有する化合物、イオン液体、並びに、可変抵抗器及び抵抗値の制御方法、バイオエタノール製造装置及びバイオエタノールの製造方法

発明者：黒田浩介、高橋憲司

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2017-22527

出願年月日：2017年2月9日

国内外の別：国内

名称：イオン液体、グルコースの製造方法およびエタノールの製造方法

発明者：黒田浩介、高橋憲司、宮村恭平、仁宮一章

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2015-119631

出願年月日：2015年6月12日

国内外の別：国内

名称：エタノールの製造方法

発明者：黒田浩介、高橋憲司、仁宮一章

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2015-119645

出願年月日：2015年6月12日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ionicliquid.w3.kanazawa-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 浩介 (Kosuke KURODA)

金沢大学・自然システム学系・特任助教

研究者番号：10748891

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()