

令和元年6月14日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K15293

研究課題名(和文)イオン液体は何故セルロースを溶かすことができるか：分子・ナノレベルでの溶解度決定

研究課題名(英文) Why does ionic liquid dissolve cellulose? -determination of the solubility at molecular level-

研究代表者

遠藤 太佳嗣 (Endo, Takatsugu)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：50743837

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)：イオン液体のセルロース溶解度を、従来の目視観察という不確実性のあるものではなく、分光学的手法を用いて分子レベルから真の溶解度を決定し、その溶解メカニズムに迫ることを目的とした。その成果をまとめると、以下の3つに集約できる。従来の目視観察では20%以下の溶解度と考えられていたものが、分子レベルでは40%に近い濃度で溶解できることが分かった。その高い溶解度の原因の一つは、我々が発見したアニオン架橋現象に由来することが強く示唆された。更に、いくつかのイオン液体では、セルロースと共結晶を作るといふ、従来にない全く新しい現象が観察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の概要と対応して、以下の3つが挙げられる。分子レベルでは、従来よりも高い濃度でセルロースを溶解できるということは、イオン液体を用いたセルロースプロセスにおいて、高価なイオン液体を従来よりも削減できることを意味し、その実現性を前進させた。アニオン架橋現象の重要性が発見されたことは、これがセルロース溶解型イオン液体の新しい分子設計の指標になることを意味する。共結晶の発見は、セルロース/イオン液体の新しい分野の開拓を示唆する。

研究成果の概要(英文)：Unlike conventional visual observation, we employed spectroscopic techniques to determine cellulose solubility in ionic liquid at the molecular level. What we obtained in this research is summarized as follows. 1. At the molecular level some ionic liquids dissolve cellulose at the concentration of nearly 40%, which is mostly twice higher than the previous results. 2. The origin of the high solubility would stem from the "anion bridging" where an anion bridges two cellulose chain via multiple hydrogen bondings. 3. Some ionic liquids form co-crystal with cellulose, which has been observed here for the first time.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 セルロース 溶解度 X線散乱

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最も豊富な生体高分子であり、再生可能な資源でもある一方で、難溶性物質であり、一般的な溶媒には一切溶解しない。2002年にイオン液体と呼ばれる、室温付近で液体状態の塩が、セルロースを高濃度に溶解することが発見されて以来 (*R. P. Swatloski et al., J. Am. Chem. Soc., 2002*)、イオン液体はセルロース科学を躍進させる画期的な溶媒と注目されている。中でも、イオン液体の最大の特徴は、構成イオンをデザインすることのできるため、分子設計の指針が明確であれば、より高機能なイオン液体を次々と作り出せる点にある。

セルロース溶解型イオン液体においては、セルロース溶解度が最重要の設計指針である。Ohnoらは、イオン液体のアニオンが持つ高い水素結合受容能が、高い溶解度を示す鍵であることを早い段階から明らかにしている (*Biomacromolecules 2006*)。一方、意外なことに、以来、水素結合受容能以外のアニオン構造由来の因子は明らかにされていない。カチオンに至っては、より混沌としている。例えば、カチオンの水素結合供与能の寄与については、「溶解を助ける」、「溶解を妨げる」、「関与なし」といった、矛盾する意見が対立している (*review* として、*X. Yuan and G. Cheng, Phys. Chem. Chem. Phys. 2015*)。また、カチオンの平面性 (芳香族性) の重要性が指摘される一方で、平面性の低い脂肪族系であるモルフォリウムカチオンでも高い溶解性を示すことが近年報告されている (*B. Lu, Green Chem., 2014*)。

水素結合受容能以外の、明確なイオン液体の分子設計指針が立てられていない原因は、これまでセルロース溶解度が、「目視」という簡便だが、不確かな方法によって決定されてきたためである。例えば、最も代表的なセルロース溶解型イオン液体である [C2mim][OAc] でさえ、室温での溶解度は 8-27 wt% の範囲で報告され、定まっていない。溶解とは、「物質が溶媒に溶けて均一混合物となる現象」 (*『理化学辞典』*) だが、真に均一であるかを決定するためには、分子・ナノレベルから、状態を観察する必要がある。しかしながら、これまでそのような試みは全く存在しない。

2. 研究の目的

本研究では、セルロース溶解に対して、これまで半ば経験的であった、イオン液体の分子設計に、確固たる指針を与えることを最終目的とする。そのためにまず、従来までの「目視」という曖昧・不確かなセルロース溶解度決定方法に代わる、「分子・ナノレベル」での溶解度の決定方法の確立を目指す。更に、この真の溶解度と、イオン液体のイオン構造との関連性を解明し、どのようなイオン液体がセルロースを溶解させるかを、分子論的に明らかにする。即ち、「イオン液体は何故セルロースを溶かすことができるか」の本質に迫る研究となる。本研究が達成されれば、革新的なセルロース溶解型イオン液体の実現が可能となり、セルロースを高度利用する持続可能社会に向けて大きな一歩となる。

3. 研究の方法

カチオンとして、1-alkyl-3-methylimidazolium ([C_nmim]⁺, n = 2~4)、アニオンとして、Cl, acetate ([OAc]⁻), dimethylphosphate ([DMP]⁻) を選択し、3×3 の合計 9 種類のイオン液体を用いた。[C2mim]X, [C4mim]X は市販のものを用いたが、[C3mim]X は、既報に従い合成した。これらのイオン液体への、セルロースの「分子・ナノレベルでの溶解度の決定」のため、広角/小角 X 線散乱法を用いて、セルロースの溶存状態を観察した。

4. 研究成果

図1には、セルロース/[C3mim][OAc]の室温で混合したものの X 線散乱パターンを示す。パターン右の数字はセルロースの mol% になる (以下同様)。今回使用した [C_nmim]X (n = 2~4, X = Cl, [OAc], [DMP]) は、全てが目視での溶解度が報告されているわけではないが、その化学構造の類似性から 100 以下の加熱では、おおよそ 10~25 wt% (≈ mol%)、室温では 10 wt% 以下となる (*Hui Wang et al., Chem. Soc. Rev., 2012*)。一方で、図1の結果から [C3mim][OAc] では、30 mol% までは、セルロース由来の結晶構造が完全に崩れていることが見て取れる。即ち、分子レベルでは室温での混合であっても、30 mol% という極めて高い溶解度を示すことが分かる。更に注目すべきは、5~10°の低角側のピークである。20~50 mol% の混合物において、この低角領域にブロードなピークが見られる。これは、純粋な [C3mim][OAc] にもセルロースにも無かったピークである。このピークは、これ

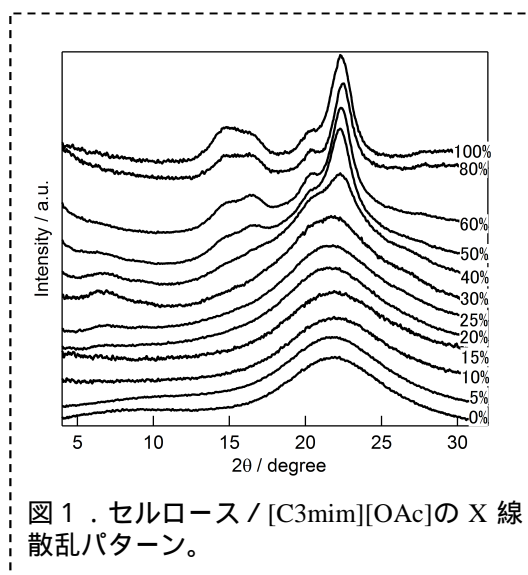


図1. セルロース/[C3mim][OAc]の X 線散乱パターン。

までの結果から、アニオンがセルロース OH 基を介して、2つのセルロース鎖を繋ぐアニオン架橋現象が起きていると考えられる (*T. Endo et al., J. Phys. Chem. Lett. 2016*)。図2に示すよう

に、このアニオン架橋によって、セルロース/アニオンのシート状構造ができ、それがカチオンを介して積み重なることによって、3次元的な構造を発現しうる。これらの結果は、溶解度はやや低いものの、[C2mim][OAc]の結果と同じものであった。

一方で [C3mim][DMP] では、その挙動が [C3mim][OAc]のものとは異なった。その結果を図3に示す。セルロースの結晶部分由来のピークは、30 mol%までは見られず、この濃度までは分子レベルでは溶解していると言ってよい。この結果は[C3mim][OAc]と同じである。一方、低角側のピークは全く観察されなかった。これは、[C3mim][OAc]とは異なり、周期的な構造が存在しないことを意味する。

[C3mim]Clの結果は、上述の2種類のイオン液体のいずれとも異なっていた(図4)。10~60 mol%の広い温度範囲で、セルロース、[C3mim]Cl いずれにも見られない鋭いピークがいくつも観察された。これはセルロース/イオン液体の共結晶由来であることが強く示唆される。最も低角側のピークから見積もった周期長は0.90 nmであり、量子化学計算の結果を踏まえ、平面的なアニオン架橋ではないと考えられる。

[C2mim]X系のイオン液体では、[C2mim][OAc]では既に示した通り、[C3mim][OAc]と同様、40 mol%までセルロースを溶解し、かつ、アニオン架橋に由来する3次元構造を形成することが分かっている(T. Endo et al., J. Phys. Chem. Lett. 2016)。

[C2mim]Cl、[C2mim][DMP]では、室温で過冷却状態で、容易に結晶化するため、測定が困難であったが、[C2mim]Clは[C2mim][OAc]と概ね似たような挙動であった。一方、[C2mim][DMP]では、[C3mim]Clと同様、イオン液体にも、セルロースにも存在しない鋭いピークが観察され、共結晶の存在が明らかになった。

セルロースとイオン液体で共結晶を作るとは、我々の知る限りでは初めての観察であり、予期せぬ興味深い結果であった。この結晶子サイズは数十 nm と、元々のセルロースの結晶子サイズ(約4 nm)よりも一ケタ大きいものであった。[C3mim]Clに関しては、結晶構造解析を進めている中で、直方晶系の結晶系であることが示唆されている。

[C4mim]X系も測定を進め、[C2mim]X、[C3mim]Xと同様、従来の目視観察よりも、分子レベルではより高濃度までセルロースの結晶構造を完全に崩壊していることが分かった。一方、アルキル鎖が長くなってきたために、低角側に、不均一構造(極性部と非極性部位のナノレベルでの相分離構造)由来のピークが見られ、詳細な解析が進んでいない。

本研究で得られた溶解度の傾向は、従来のものと大きくは変わらず、水素結合受容能におおよそ従うものであった。しかしながら、従来の目視観察の溶解度よりも、分子レベルでの溶解度は一律に極めて高いことが明らかになった。溶解度が25 mol%を超えているという事実は、化学量論的に考えるとアニオン架橋が関与している可能性が極めて高い。一方で、セルロースの溶存状態は、特にアニオンの種類やカチオンとの組み合わせに大きく依存し、自己組織化が起きるもの、起きないもの、更に自己組織化が起きるものの中でも共結晶が起きる場合があることを見出した。

上記のように、重要な成果が得られた一方で、当初の目標までは、助成金を支給された2年

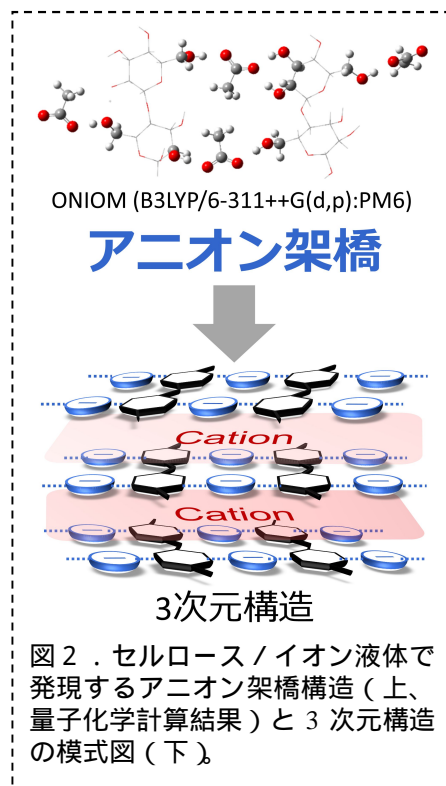


図2. セルロース/イオン液体で発現するアニオン架橋構造(上、量子化学計算結果)と3次元構造の模式図(下)。

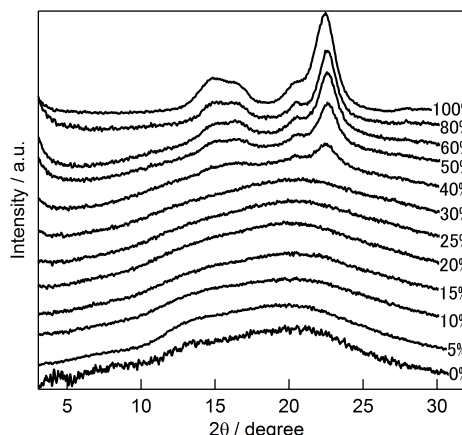


図3. セルロース/[C3mim][DMP]のX線散乱パターン。

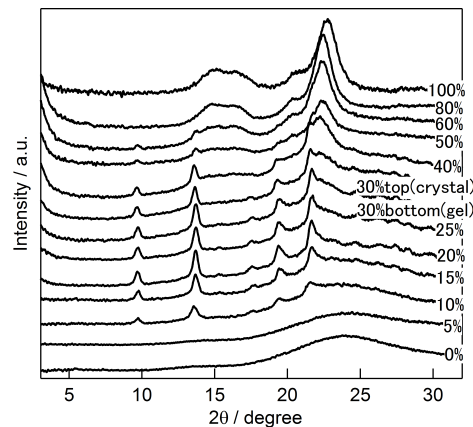


図4. セルロース/[C3mim]ClのX線散乱パターン。

間では到達することが出来なかったと言わざるを得ない。本来であれば、分子・ナノレベルでの溶解度の評価では、固体 NMR や小角 X 線散乱領域の詳細な解析を行い、更に、より広範囲のイオン液体を系統立てて進める予定であった。また現段階では成果としては学会発表(3件)のみで、論文発表が出来ていない。その最大の原因は、申請者が助成決定とともに、異動したためである。端的には、異動による実験設備・研究組織の再構築に大きく時間がかかったことによる。しかし現在、申請時と遜色のない実験環境・研究組織が整っており、本助成金のおかげで、それほど追加の研究費を必要とせず実験を進められる状態にある。近いうちに、いくつかの論文発表が出来るものと考えている。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

1. 山口遼、木村佳文、遠藤太佳嗣、「高濃度セルロース/イオン液体系における構造制御」、第9回イオン液体討論会、2018年
2. 遠藤太佳嗣、細見昭太、藤井俊輔、仁宮一章、木村佳文、高橋憲司、「セルロース高濃度溶解状態で発現するイオン液体のアニオン架橋」、第11回分子科学討論会、2017年
3. 遠藤太佳嗣、細見昭太、藤井俊輔、仁宮一章、木村佳文、高橋憲司、「セルロース高濃度溶解状態で発現するイオン液体のアニオン架橋」、第8回イオン液体討論会、2017年

〔その他〕

上記の学会発表は、研究室のホームページに記載されている

<https://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/index.html>

6. 研究組織

特になし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。