

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 31 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810096

研究課題名(和文)セルロース系バイオマスの省エネルギー処理に向けた疎水性高極性イオン液体の開発

研究課題名(英文)Development of hydrophobic and polar ionic liquids for energy-saving biomass processing

研究代表者

深谷 幸信 (Fukaya, Yukinobu)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・特命准教授

研究者番号：00714932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、極性の発現と、水との親和性の制御を担うイオン構造を個々に設計することにより、高い水素結合受容性を示しつつ水と相分離し、更に水との相溶相分離挙動を温度で制御できる疎水性高極性イオン液体/水混合システムの開発を行った。側鎖に極性基を導入したホスホン酸誘導体アニオン、カルボン酸アニオンが従来系と比較して高い水素結合受容性を発現できることを明らかとした。これらのアニオンと疎水性のカチオンとを組み合わせ、水と相分離する疎水性高極性イオン液体を開発した。更に、カチオン構造の改変によって水との親和性を制御し、温度変化によって水と相溶相分離挙動を制御できる極性イオン液体を新規に開発した。

研究成果の概要(英文)：A new class of ionic liquids based on phosphonate anions and carboxylate anions with functional groups have been synthesized and their properties investigated and applied to cellulose dissolution. In the present study, anions having polar groups, such as ether group and amino group, were found to display greater hydrogen bonding basicity than conventional polar ionic liquids. In particular, we have successfully developed a new class of polar ionic liquids that display strong hydrogen bonding characteristics and cellulose solubility in the presence of water. By designing cation structure to give rise to hydrophobicity, a new class of ionic liquids that are both hydrophobic and polar. These comprise ionic liquid/water biphasic systems showing strong hydrogen bonding characteristics in the presence of water. Moreover, by designing cation to control the affinity with water, polar ionic liquids showing lower critical solution temperature behavior with water have been developed.

研究分野：機能性イオン液体を基礎とするバイオリファイナリー

キーワード：イオン液体 セルロース

1. 研究開始当初の背景

植物バイオマスはセルロースを主成分とし、セルロースを分離抽出後にグルコースにまで分解すれば、発酵によるアルコール生産やバイオ燃料電池を用いた電気エネルギーの生産など、有用なエネルギー資源として活用できる。しかしながら、セルロースは多重の水素結合の形成により、一般的な溶媒に難溶であり、汎用されている溶媒を用いた分離抽出は困難である。現状ではセルロースを分離抽出する際に、強酸や強塩基など様々な化学薬品や高温下での処理を要し、環境保全、及びエネルギー収支の観点から課題が残されている。

本研究課題では、バイオマス処理技術としてイオン液体に着目した。イオン液体は常温で液体状態の有機塩である。2002年に、クロライドアニオンを有するイオン液体がセルロースを溶解できることが報告され、バイオマスからのセルロース抽出を始めとするバイオマス処理の新しい方法論としてイオン液体を用いたプロセスが注目を集めている。

一般的なクロライド系イオン液体は融点や粘性が高く、セルロースの溶解処理には100℃ほどの加熱を要する。クロライド系イオン液体がセルロースを溶解するのは、水素結合受容性の高いクロライドアニオンがセルロースのヒドロキシル基に配位することにより、セルロース分子間の水素結合を切断することによる。研究代表者らはこれまで、クロライドアニオンと同様にセルロースの水素結合ネットワークを切断できる高い水素結合受容性を示すアニオンを探索し、カルボン酸アニオンやリン酸誘導体アニオンを有するイオン液体がクロライド系イオン液体と比較して高い水素結合能を示すことを見いだしてきた。これらのイオン液体は融点や粘性が低く、セルロースを常温・短時間で溶解し、未処理の植物バイオマスからセルロースを非加熱で溶解・抽出できることを明らかとしてきた。

これまで開発されてきた極性イオン液体は親水性であり、水と自由な割合で混和する。極性イオン液体に水を添加すると水素結合受容性が低下し、10%程度の水の添加により著しくセルロース溶解能が低下する。そのため、バイオマスの処理を行う際には、用いるイオン液体を十分に乾燥する必要があるなど、課題も残されている。

2. 研究の目的

セルロース系バイオマスの高効率な処理系の構築を目指し、本研究では疎水性高極性イオン液体に着目した。疎水性高極性イオン液体は、従来の極性イオン液体と比較して、水添加時に過剰量の水との混合によって生じる水素結合重要性の低下を抑制できる。更に、水との親和性を制御することで、温度によって水との相溶相分離を制御できる系も構築できる。このような機能性イオン液体を用いれば、セルロースの溶解や溶媒の回収・再利用を1ポットで行うことのできるシステムの構

築につながる。

上記の特性を示す極性イオン液体を開発するためには、高い水素結合受容性、特に水存在下においても高い極性の発現と、水との親和性の制御を担うイオン構造を個々に設計する必要がある。そこで本研究課題では①従来系の極性イオン液体と比較して高い水素結合能を示すイオン種の探索、②カチオン構造の改変による水との親和性の制御、③水存在下でのセルロースを溶解できるイオン液体の合成を目的とした。

3. 研究の方法

セルロースの溶解に必要な高い水素結合受容性を示すイオン液体を設計するためには、アニオンの選択が重要となる。これまでの検討の結果、メチル亜リン酸などのリン酸誘導体アニオンや、ギ酸、酢酸などのカルボン酸アニオンがこの条件に適することが明らかとなっている。水を添加した状態で高い水素結合受容性を保持するためには、既存の極性イオン液体と比較して高い水素結合能を示すイオン種を用いる必要がある。そこで本研究課題では、リン酸誘導体アニオンやカルボン酸アニオンの側鎖構造を改変したイオン液体を新規に合成し、既存のアニオンと比較して高い水素結合受容性を示すための構造要件について知見の集積、整理を行った。

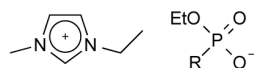
イオン液体の評価方法として、融点、ガラス転移温度を示差走査熱量測定(DSC測定)、熱分解温度を熱重量測定(TGA測定)によって評価した。更に、イオン液体の極性は、色素のソルバトクロミズムに基づく極性評価方法であるKamlet-Taftパラメータ(水素結合受容性:β値、水素結合供与性:α値)によって見積もった。

次に、上記の検討で見出したアニオンを基礎として、水との親和性の制御に有効なホスホニウムカチオンと組み合わせたイオン液体を作製し、水添加後の物性を評価した。同様に、ホスホニウムカチオンの側鎖に極性基を導入したイオン液体を作製し、側鎖構造が水との親和性に与える影響について併せて検討を行った。上記の項目で作製したイオン液体の中で、水添加後に相分離したイオン液体に関しては、温度変化により相転移挙動及び、イオン液体層の含水率及び極性について検討を行った。

4. 研究成果

本研究課題の推進によって、(1)従来の極性イオン液体と比較して高い水素結合能を発現するイオン構造を見出し、(2)水と相分離し、高い水素結合能を発現する疎水性高極性イオン液体の開発、(3)水存在下でも十分なセルロース溶解能を示すために有効なイオン構造を明らかとした。以下に各成果をまとめた。

(1) 極性基を導入したホスホン酸系イオン液体の合成



1: R = H, 2: R = Et, 3: R = CH₂OCH₃, 4: R = CH₂Ph

図 1. 側鎖に極性基を導入した新規ホスホン酸誘導体塩

高い水素結合受容性を示すために有効なイオン構造に関する知見を得るために、ホスホン酸アニオンの側鎖に種々の極性基を導入したイオン液体を作製し(図 1)、側鎖構造が各種物性に与える影響について検討を行った。

作製したイオン液体はいずれも室温で液体として得られた。DSC 測定の結果、いずれのイオン液体も融点を示さずガラス転移のみを示し、室温で安定な過冷却状態となっていることが明らかとなった。TGA 測定によって熱安定性を評価した結果、これらのイオン液体は 250 °C 程度まで安定であることが明らかとなった。

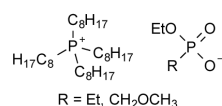
表 1. イオン液体の水素結合受容性

ILs	β 値
1	1.02
2	1.16
3	1.14
4	1.12

イオン液体の Kamlet-Taft パラメータを算出した結果、いずれも高い水素結合受容性を示した(表 1)。極性値は側鎖構造によって異なり、アルキル基、エーテル結合を有するホスホン酸アニオンを有するイオン液体が従来のエチル亜リン酸アニオンを有するイオン液体 [1] と比較してより高い水素結合受容性を示すことが明らかとなった。

これらのイオン液体を用いてセルロースの溶解能を評価した結果、いずれのイオン液体もセルロースを溶解した。セルロースの溶解温度はイオン液体の構造によって異なり、粘性が高いイオン液体 [4] を用いた際には、溶解に高い温度が必要であった。これは、セルロース粉末がより粘度の低いイオン液体に分散しやすかったためである。これらの結果から、極性基の導入によって既存の極性イオン液体と比較して高い水素結合能を示し、セルロースの溶解性が改善できることを明らかとした。

(2) 水と相分離する疎水性高極性イオン液体の開発



R = Et, CH₂OCH₃

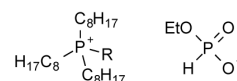
図 2. テトラオクチルホスホニウム系イオン液体の構造

イオン構造と極性値に関する検討で得られた知見をもとに、カチオン構造としてテトラオクチルホスホニウムカチオンを用いたイオン液体(図 2)を合成し、水添加後の物性について検討を行った。

作製したイオン液体はいずれも室温で液体として得られた。DSC 測定の結果、いずれも安定な過冷却状態であることが明らかとなった。Kamlet-Taft パラメータを用いて、一連のイオン液体の極性評価を行った結果、イミダゾリウム系のいずれのホスホニウム塩も高い β 値 ($\beta = \text{ca. } 1.3$) を示した。

これらのイオン液体に水を添加したところ、いずれも水と相分離した。イオン液体・水混合系の温度を変えて相挙動を観察したところ、アニオンの側鎖にエーテル結合を有するイオン液体が、0 °C 付近で水に溶解し、昇温によって相分離する下限臨界溶解温度(LCST)型の相分離挙動を示した。

水と相分離後のイオン液体相の極性値を評価した結果、イオン液体相には約 10~15%の水を含んでいながらも、 β 値が 0.8 程度と比較的高い水素結合受容性を示し、エチル亜リン酸アニオンとテトラオクチルホスホニウムカチオンとを組み合わせたイオン液体と比較して、本研究によって新規に作製したイオン液体は、水との混合後も、より高い水素結合受容性を示すことが明らかとなった。このことから、アニオンの側鎖構造の改変によって、従来のエチル亜リン酸塩と比較してより高い水素結合受容性を示す疎水性高極性イオン液体が得られることを明らかとした。



R = C₃H₆OCH₃, C₂H₄NH₂, CH₂OC₂H₄OCH₃

図 3. 側鎖に極性基を導入したホスホニウム系イオン液体

アニオンの側鎖構造の改変と同様に、ホスホニウムカチオンの側鎖に、アミノ基、エーテル結合などの極性基を導入したエチル亜リン酸塩(図 3)を合成し、カチオンの側鎖構造が極性や水との親和性に与える影響について併せて検討を行った。

作製したイオン液体はいずれも室温で液体として得られた。Kamlet-Taft パラメータを用いて作製したイオン液体の極性評価を行った結果、いずれのイオン液体も、高い水素結合受容性を示し、かつ既存のイオン液体と比較して高い水素結合供与性を示すことが明らかとなった。これは、側鎖の極性基の効果である。

作製したイオン液体の水との親和性を評価した結果、メトキシプロピル基を有するイオン液体は水と均一に溶解し、相分離しなかった。また、アミノ基を有するイオン液体は、水添加後にゲル化した。一方、メトキシエトキシメチル基を有するイオン液体は、室温では

水と相溶したものの、40 °C 程度の加熱により水と相分離する下限臨界溶解温度 (LCST) 型の相分離挙動を示すことが明らかとなった (図 4)。

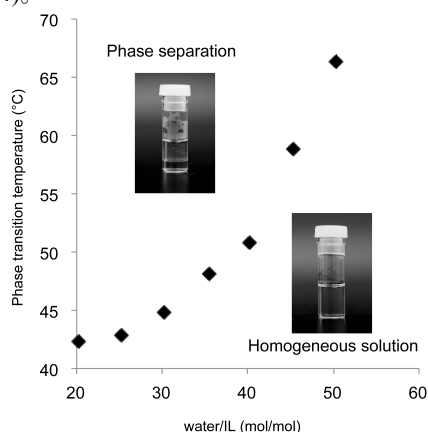


図 4. イオン液体・水混合系の相転移温度

(3) 含水状態でセルロースを溶解するイオン液体の作製

高い水素結合受容性を示すことが明らかとなっているカルボン酸アニオンに着目し、種々の極性基を有するカルボン酸アニオンとホスホニウムカチオンを組み合わせたイオン液体を作製した (図 5)。

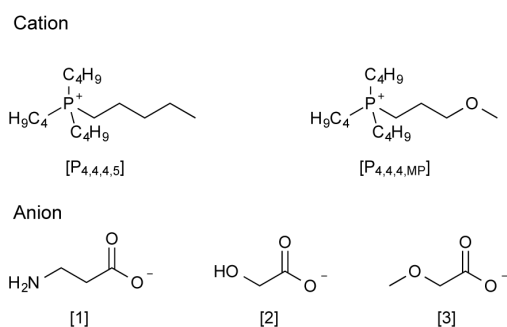


図 5. カルボン酸系イオン液体の構造

作製したイオン液体はいずれも室温で液体として得られた。DSC 測定の結果、いずれのイオン液体もガラス転移のみを示した。Kamlet-Taft パラメータを用いて、一連のイオン液体の極性評価を行った結果、いずれのイオン液体も従来のカルボン酸塩と比較して高い水素結合受容性を示した。

表 2. カルボン酸塩の水素結合受容性及びセルロース溶解温度

ILs	β 値	Dissolution temp. (°C)		
		1 wt%	3 wt%	5 wt%
[P _{4,4,4,5}][1]	1.37	100	- ^a	-
[P _{4,4,4,MP}][1]	1.37	65	70	75
[P _{4,4,4,MP}][2]	1.15	-	-	-
[P _{4,4,4,MP}][3]	1.31	90	-	-

a: insoluble

これらのイオン液体を用いてセルロース溶解性を評価した結果、 β -アラニン[1]及びメト

キシ酢酸[3]をアニオンとするイオン液体がセルロースを溶解した。特に、カチオンにメトキシプロピル基を導入した際に溶解能の向上が見られた。

表 3. 含水状態での極性及びセルロース溶解能

ILs	a	β 値	Dissolution temp. (°C)		
			1 wt%	3 wt%	5 wt%
[P _{4,4,4,5}][1]	1	1.28	- ^b	-	-
[P _{4,4,4,MP}][2]	1	1.09	65	-	-
[P _{4,4,4,MP}][1]	1	1.30	60	75	80
	2	1.29	80	-	-

a; water/IL (mol/mol), b; insoluble

セルロースを溶解したイオン液体について、含水状態での評価を行った。イオン液体の 1 イオンペアに対して水を 1 分子及び 2 分子添加した系での評価を行った結果、 β -アラニンをアニオンとするイオン液体は、含水状態でも高い水素結合能を保持できることが明らかとなった (表 3)。次に、含水状態でのセルロース溶解能を検討した。検討の結果、 β -アラニンをアニオンとしたイオン液体は 1 水和の状態でも 5 wt% のセルロースを 80 °C で溶解し、2 水和の場合でも 1 wt% のセルロースを溶解し、含水状態でもセルロースを溶解できることが明らかとなった。このことから、アミノ基を導入したカルボン酸アニオンを用いることで、含水状態でもセルロースを溶解できる極性イオン液体を作製できた。

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 3 件)

① Design of Phosphonium Alkyl PEG Sulfate Ionic Liquids as a Coating Materials for Activation of *Burkholderia cepacia* Lipase
Matsubara, Y.; Kadotani, S.; Nishihara, T.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T.

Biotechnol. J. 2015, 10, 1944-1951. 査読有, DOI 10.1002/biot.201500413

② Continuous Flow Synthesis of Ionic Liquids Equipped with 2-Methoxyethoxymethyl/Methoxymethyl Groups Using a Simple Microreactor System,
Nokami, T.; Matsumoto, K.; Itoh, T.; Fukaya, Y. Itoh, T.

Org. Process Res. Dev. 2014, 18, 1367-1371. 査読有, DOI: 10.1021/op500131u

③ Extraction of polysaccharides from Japanese cedar using phosphonate-derived polar ionic liquids having functional groups
Fukaya, Y.; Asai, R.; Kadotani, S.; Nokami, T.; Itoh, T.

Bull. Chem. Soc. Jpn., 2016, in press. 査読有,

〔学会発表〕（計 3 件）

①浅井凌一、深谷幸信、伊藤敏幸、新規リン酸系イオン液体を用いた木質バイオマス処理、第 5 回イオン液体討論会、2014 年 10 月 28 日、横浜シンポジア、神奈川県横浜市

②浅井凌一、角谷詩歩、藤次里美、深谷幸信、伊藤敏幸、バイオマス処理を目的とした新規リン酸誘導体イオン液体の開発、第 63 回高分子分子討論会、2014 年 9 月 25 日、長崎大学文京キャンパス、長崎県長崎市

③角谷詩歩、浅井凌一、深谷幸信、伊藤敏幸、木質バイオマスの溶媒となる新規ホスホン酸系極性イオン液体の開発、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 29 日、札幌コンベンションセンター、北海道札幌市

〔図書〕（計 1 件）

バイオマスエネルギー生産に向けた極性イオン液体の進化、深谷幸信、機能材料,シーエムシー出版, 2016 年, 27-35

6. 研究組織

(1)研究代表者

深谷 幸信 (FUKAYA, Yukinobu)

鳥取大学 工学部附属グリーンサステイナブルケミストリー研究センター・特命准教授

研究者番号：00714932