

高濃度セルロース／イオン液体系で発現する 3 次元構造の高度制御

Control of three-dimensional structure emerged in highly concentrated cellulose/ionic liquid mixture

同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科 准教授 遠藤 太佳嗣

Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University, Takatsugu Endo

要旨

本研究は、高濃度セルロース／イオン液体系の材料展開に向けて、その機能性向上を目指すものである。具体的には、高濃度セルロース／イオン液体系における自己組織化によって発現する 3 次元構造の構造制御を、加熱、共溶媒添加、強磁場、及び異なるイオン液体種、によって実現することを目的とした。イオン液体としては、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C₂mim][OAc])をまずは選択し、広角 X 線散乱測定を中心にその構造変化を観察した。50 mol%のセルロース/[C₂mim][OAc]を加熱したところ、3 次元構造に由来する小角領域のピークの発達が確認された。共溶媒添加においては、溶媒種によって、WAXS パターンに与える影響は大きく異なった一方、加熱の場合と異なり、いずれに共溶媒でも、3 次元構造化を促進することは出来なかった。強磁場下では、15 mol%の低濃度では、磁場配向を示す結果が得られたが、高濃度では、その高い粘度のために、分子の配向は観察されなかった。一方、イオン液体の構造種を検討したところ、著しいアニオン依存性を示し、いくつかのイオン液体系では共結晶が観察された。

1. 緒言

セルロースは、グルコースがβ-1,4-グリコシド結合で繋がった直鎖状高分子である。植物細胞壁の主成分であることから、地球上で最も豊富に存在する生体高分子として知られ、石油に代わる代替資源としても注目されている。セルロースを利用する上で最も障害になるのが、その堅牢さである。分子内／分子間で複雑かつ強固な水素結合ネットワークを有していることから、一般的な有機溶媒には不溶であり、化学反応性が著しく低い。

セルロースの高度利用のために、これまで様々なセルロース溶媒が提案されてきた中で、室温付近で液体状態の塩である、イオン液体は、新しいセルロース溶媒として大きな注目を集めている。イオン液体を、セルロース溶媒として展開していくためには、溶解メカニズムの理解が必須となり、これまで様々な研究がなされている^[1]。溶解メカニズムはまだ完全には解明

されていないが、イオン液体のアニオンがセルロースと強く水素結合することが、溶解の主因であると考えられている。

これらの研究は、セルロース濃度 5~10 mol% (mol%はグルコース単位から換算) といった、比較的低濃度領域が中心であった。一般的に溶質の濃度は、溶質の溶存状態に著しい影響を与え、場合によっては自己組織化を起こしうる。そこで申請者は、これまで全く顧みられなかった、25 mol%以上の超高濃度領域に注目し、そのセルロース溶存状態を調べた。最も一般的なセルロース溶解型イオン液体である、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C₂mim][OAc])を種々の割合で、微結晶性セルロースと混合・溶解させると、超高濃度領域では、3 次元的な自己組織化を起こすことを発見した^[2]。図 1 にそのイメージ図を示す。この構造は、セルロースが高濃度化することによって、イオン液体のアニオンが、水素結合を通して、複数のセルロース鎖

を橋渡しするような架橋構造をとることが、その駆動力となっている。アニオンによるセルロース鎖の架橋によって、セルロースとアニオンがシート構造を作り、そのシート構造とカチオン層が交互に並ぶことによって、3次元構造が発現していることが示唆されている。セルロース／イオン液体の高濃度状態は、3次元構造だけでなく、コレステリック液晶性及び成形性も発現する^[2-3]。更に、この高濃度状態を、セルロースの糖化プロセスに用いると、コストだけでなく化学反応性も向上することを明らかにしている^[4]。



図1. 高濃度セルロース／イオン液体系の3次元構造のイメージ図。

この高濃度状態は、糖化プロセスのみならず、材料として潜在的に様々な可能性を有している。例えば、3次元構造に注目すると、イオンのチャンネルがあることから、固体電解質としての展開も可能である。また、コレステリック液晶は、一般的に呈色性・旋光性を示すことから、光学材料としても考えられる。しかしながら現状、力学的な混合のみで調整していることから、3次元構造の形成は不均一かつ不明瞭となっている。

そこで本研究では、この3次元構造をより均一かつ明瞭に形成させることを目的とした。具体的には、温度、共溶媒、強磁場の3要素から構造制御を目指した。更に、イオン液体種を変えることによる構造制御の可能性も探った。

2. 実験

微結晶性セルロースとして Avicel を、イオン液体として $[C_2mim][OAc]$ を選択し、これらを様々な濃度で混合した。なお、以下の結果では、50 mol%のデータを中心に進める。3次元構造は、

広角 X 線散乱法 (WAXS, Rigaku, NANO-Viewer) によって観察した。強磁場の実験では、JEOL JNM-ECA300W (7.4 T) を用いて、その場観察を行った。イオン液体種依存性として、1-methyl-3-propylimidazolium ($[C_3mim]^+$) をカチオンとして、 $[OAc]^-$, dimethylphosphate ($[DMP]^-$), chloride の3種類のアニオンを検討した。

3. 結果と考察

3. 1. 加熱の効果

図2には、50 mol% セルロース／ $[C_2mim][OAc]$ の WAXS パターンを示す。100°C で0~3時間の加熱の効果を観察した。純粋なセルロース及びイオン液体の WAXS パターンも示してある。純粋なイオン液体では、 $2\theta = 24^\circ$ 付近に、幅広なピークを持つのみである。一方セルロースは、その結晶構造に対応して、 $13^\circ \sim 25^\circ$ の範囲にやや幅広なくつかのピークが観察できる。これは、天然のセルロース I 型の構造と一致する。

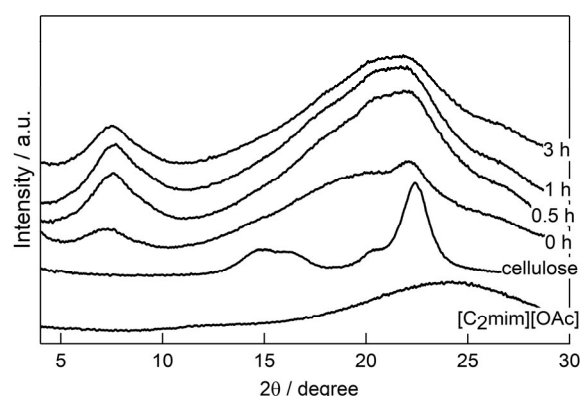


図2. セルロース、 $[C_2mim][OAc]$ 、及び 50 mol% 混合物の WAXS パターン。混合物は、100°C で加熱。

混合後、未加熱 (0 時間) では、結晶性セルロース由来のピークはほとんど消え、 23° 付近にわずかにピークを残すのみである。一方、 7° 付近に、純粋なセルロースやイオン液体にはないピークが見られる。ピーク分離をすると2成分存在しており、これが3次元構造由来のピークと帰属できる^[2]。この試料に加熱すると、わずかに残った結晶性セルロース由来のピークが

消失し (24°)、代わって、3次元構造由来のピーク (7°) が大きくなっていることが見てとれる。室温付近では極めて高い粘度から、3次元構造が未発達な準安定構造をとっており、加熱によって、これが最安定構造へと収束しているものと考えられる。一方、加熱時間によっては、それほど大きな変化はしていないことから、これ以上の構造の発達は望めないことが示唆される。

3. 2. 共溶媒の効果

図3は、同じ 50 mol% のセルロース / [C₂mim][OAc] に対して、共溶媒添加効果を示したものである。一般的かつ安価な溶媒から、[C₂mim][OAc] と混和する 6 つの溶媒 (ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジクロロメタン、水、メタノール、エタノール) を選択した。50 mol% のセルロース / [C₂mim][OAc] に対して、質量比でイオン液体と等量になるよう添加してある。

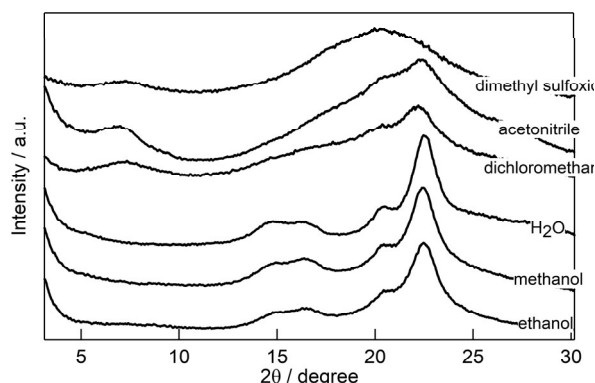


図3. 種々の共溶媒を加えた、50 mol% セルロース / [C₂mim][OAc] 混合物の WAXS パターン。

図から溶媒を 3 つのグループに分けることが出来る。1 つ目のグループは、水、メタノール、エタノールである。これらの共溶媒を加えた系では、純粋なセルロースとほとんど変わらない WAXS パターンが得られた (図2 参照)。即ち、これらはセルロースに対して貧溶媒として働いているといえる。これらの溶媒は、高い水素結合性をもつことから、セルロースとイオン液体のアニオンの水素結合を阻害し、結果として、

イオン液体の持つセルロースの溶解能を大幅に低下させたものと考えられる。

2 つ目のグループは、ジクロロメタンとアセトニトリルである。これらの WAXS パターンは、共溶媒がないものとそれほど変わらないものであった (図2)。共溶媒の添加によって、粘度は減少し、操作性は向上するため、これらの共溶媒にはメリットがある。しかしながら、系の粘度が減少しているにもかかわらず、加熱の時のような、7° の 3次元構造由来のピークの増大はみられない。即ち、これらの共溶媒は、それほど大きな作用ではないにしろ、わずかながら貧溶媒としての働きを持つことが示唆される。

最後のグループは、ジメチルスルホキシドである。ジメチルスルホキシドを共溶媒として用いた場合、加熱の際と同じように、わずかに残る結晶性セルロース由来のピークは消失した。しかしながら同時に、3次元構造由来の小角ピークの強度も減少している。低濃度セルロース / イオン液体系では、ジメチルスルホキシドは良溶媒としてしばしば使われる^[1]。その詳細な役割については、いまだ議論が続いているが、高濃度系に対しては、セルロース結晶構造、及びセルロース / [C₂mim][OAc] の 3次元構造の両方に対して、その構造を破壊する良溶媒として作用することが明らかになった。

なお、これらの共溶媒系から、真空乾燥により共溶媒を除去した場合、その WAXS パターンは、溶媒種によらず、ほとんどの同じで、セルロース結晶構造の崩れに併せて、3次元構造の発現が観察された。これは、3次元構造の発現は、初期状態に依存しない最安定構造であることを意味している。

3. 3. 強磁場の効果

液晶状態にある分子は、その反磁性的な性質から、強磁場下では、磁場に対してある一定方向に配向するようになることが知られている。セルロース繊維は、磁場に対して垂直に並ぶことが報告されている^[5]。本研究では、強磁場下の配向現象を、高濃度セルロース / イオン液体系に適用した。

図4は、純粋な[C₂mim][OAc]、及び15 mol%のセルロース/[C₂mim][OAc]の¹H NMR スペクトルである。純粋な[C₂mim][OAc]の¹H NMR スペクトルでは、それぞれの¹Hに対応した、シャープなピークが観察される。一方、15 mol%では、ピークは、幅広かつ複雑に分裂した形で観察されている。これは、分子が磁場によって配向していることを示唆しており^[6]、即ち、液晶性を示すセルロースが配向したことによって、イオン液体も配向したと考えられる。15 mol%では、液晶性は発現しているが、WAXSパターンでは3次元構造が見えない。そこで、より高濃度での磁場配向が必要となる。濃度を上げると、ピークは顕著に幅広になる。図4には、26 mol%のスペクトルを示している。このスペクトルにおいて、それぞれのピークは、単純なガウス型の関数をしており、磁場による配向は確認できない。その原因は、高濃度での、極めて低い流動性にあると考え、強磁場下で加熱を行ったが、100℃程度では、スペクトルに大きな変化は見られなかった。より高温では、セルロースの誘導体化が確認されてしまった。

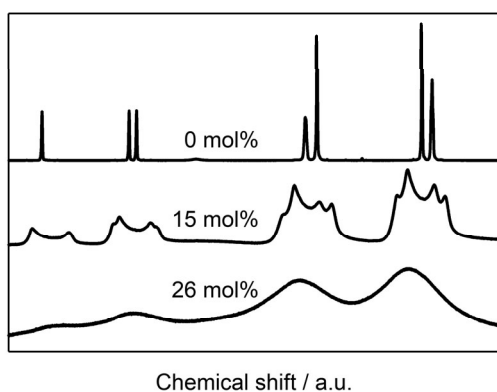


図4. セルロース/[C₂mim][OAc]の¹H NMR スペクトルの濃度依存性。

3. 4. アニオン種依存性

以上の結果を踏まえ、加熱、共溶媒添加、及び強磁場では、高度な構造制御に限界があると考え、用いるイオン液体を変えることを最後に試みた。[C₂mim][OAc]に代わって用いたイオン液体は、[C₃mim][OAc]、[C₃mim][DMP]、[C₃mim]Clの3種類である。3次元構造の駆動

力は、アニオンが誘起する架橋構造であることから、アニオン種の依存性に注目した。カチオン構造をわざわざ変えたのは、[C₂mim]⁺においては、[DMP]⁻やCl⁻では、室温でイオン液体の結晶化が起きやすいためである。

図5には、それぞれのイオン液体を用いた50 mol%の混合物のWAXSパターンを示す。[C₃mim][OAc]の場合は、[C₂mim][OAc]とそれほど変わらなかった。セルロースの結晶構造は部分的に崩壊する一方、小角領域に自己組織化由来のピークが観察される。ただし、[C₂mim][OAc]に比べ、そのピーク強度は弱く、自己組織化能が小さいことが分かる。これは、[C₃mim][OAc]の方が高粘度であることに加えて、[C₃mim]⁺の構造のかさ高さが原因と考えられる。

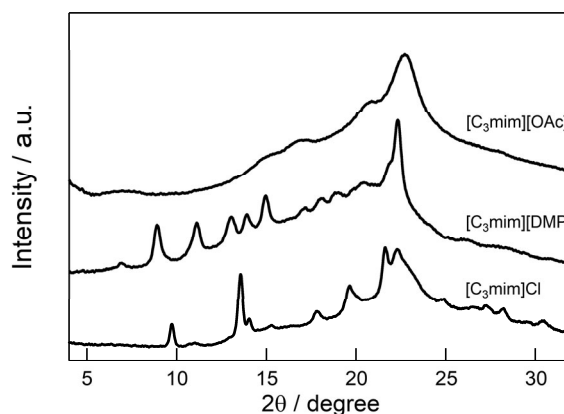


図5. セルロース/イオン液体の50 mol%のWAXSパターン。

一方、[C₃mim][DMP]、[C₃mim]ClのWAXSパターンは、これまでの結果とは大きく異なっていた。両方のWAXSパターンにおいて、非常にシャープなピークが複数観察されている。純粋なセルロースI型、或いはその他の結晶多形の、いずれのWAXSパターンとも異なる。[C₃mim]Clは室温で結晶化することもあるが、そのWAXSパターンとも違っている。以上から、これは、セルロース/イオン液体の共結晶であることが考えられる。ピーク幅から見積もった、純粋なセルロースI型の結晶子サイズは数nm程度だが、セルロース/イオン液体の共結晶の

結晶子サイズは数十 nm 程度と、大きく発達している。

これらの共結晶を加熱しても、大きな変化は見られなかったが、共溶媒として、わずかな水を加えると、その構造に変化が見られた。 $[C_3mim][DMP]$ の場合は、シャープなピークが徐々につぶれ、最終的には非晶化した。一方、 $[C_3mim]Cl$ の場合は、加えた水の量が 5 wt%程度ならば、別の結晶系に転移することが観察された。

4. まとめ

本研究では、高濃度セルロース／イオン液体系での自己組織化によって発現する 3 次元構造の構造制御を目指し、加熱、共溶媒、強磁場、更にイオン液体種依存性を検討した。加熱にはある程度の自己組織化促進効果が見られた一方で、共溶媒添加では、操作性は向上したものの、はっきりとした構造化の促進はみられなかった。強磁場下では、低濃度においては、磁場配向を示すデータは得られたものの、高濃度では、その高い粘度から、効果がなかった。一方、自己組織化は、そのイオン液体種に極めて大きく依存することが分かった。 $[C_3mim][DMP]$ や $[C_3mim]Cl$ を用いた場合では、共結晶が観察された。

当初の予定では、構造制御による機能性向上の実験的な確認を行う予定であったが、そこまで到達することが出来なかった。一方で、予定にはなかったイオン液体種依存性の実験では、予想以上の大きな違いが観察された。共結晶系については、その構造情報や性質など、今後、更なる検討が期待される。

謝辞

本研究は、同志社大学大学院理工学研究科の山口遼氏、吉田将太氏、及び木村佳文教授にサポート頂きました。

また、本研究を援助して頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Li, J. Wang, X. Liu, S. Zhang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4027-4043.
- [2] T. Endo, S. Hosomi, S. Fujii, K. Ninomiya, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5156-5161.
- [3] T. Endo, S. Hosomi, S. Fujii, K. Takahashi, K. Ninomiya, *Molecules* **2017**, *22*.
- [4] T. Endo, E. M. Aung, S. Fujii, S. Hosomi, M. Kimizu, K. Ninomiya, K. Takahashi, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *176*, 365-373.
- [5] J. Sugiyama, H. Chanzy, G. Maret, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4232-4234.
- [6] M. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Second edition ed., Wiley, Hoboken, **2008**.

研究成果発表

- 1) 吉田将太、木村佳文、遠藤太佳嗣、セルロース学会第 26 回年次大会（福岡、2019 年 7 月）、口頭発表
- 2) 吉田将太、木村佳文、遠藤太佳嗣、第 10 回イオン液体討論会（大阪、2019 年 11 月）、ポスター発表
- 3) 山口遼、木村佳文、遠藤太佳嗣、第 10 回イオン液体討論会（大阪、2019 年 11 月）、ポスター発表