3B15

セルロースのイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate への溶解過程の観察

（金沢大学）　○遠藤 太佳嗣、細見 昭太、仁宮 一章、高橋 憲司

Observation on dissolution process of cellulose into an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate

(Kanazawa University) ○Takatsugu Endo, Shota Hosomi, Kazuaki Ninomiya and Kenji Takahashi

１．緒言

セルロースは地球上で最も豊富に存在する生体高分子である。一方で、セルロースは分子内/分子間水素結合に代表されるような複雑強固な相互作用から、汎用有機溶媒に溶解せず、その反応性も極めて低く、これがセルロース利用の大きな妨げとなっている。2002 年に Rogers らのグループによって、イオン液体と呼ばれる室温付近で液体状態の塩が、セルロースを温和な条件下で高濃度に溶解するという報告がされた [1]。イオン液体は、イオンのみから構成されており、（カチオンとアニオンから成るものの）単一溶媒系であり、また安全性の高い液体であることから、その後、加速度的にセルロース溶剤としての研究が進められてきている。その中で、アニオンの水素結合受容能がセルロース溶解に対して支配的な役割を果たしていることが明らかとなり、それに基づいてセルロースを溶解させる様々なイオン液体が開発された。

しかしながら、「セルロースが何故、どのようにイオン液体に溶解するのか」という根本的な疑問に対する解答は未だ得られていない。近年の計算機の発展から、分子動力学を用いた研究が精力的に行われており、アニオンがセルロースの水酸基と、カチオンがグルコース環と疎水性相互作用をしながら、セルロース鎖を溶解する過程が観察されている [2]。一方で実験面からは、知見は多く得られているものの、計算結果をサポートするような統一した結果はまだ得られていない。これは、ほとんどが、完全に溶解した溶液状態、或いは、その溶液からイオン液体を取り除いた再生セルロースの状態を観察しているためであり、溶解過程、特にその分子論的な変化における研究は極めて少ないことによる。

本研究では、セルロースがイオン液体に溶解していく過程を実験的に明らかにすることを目的としている。我々は、セルロースに加えるイオン液体量を変えることで、溶解過程を擬似的に作り出し、それぞれの状態に対して、X 線散乱及び固体 NMR を用いて、セルロース及びイオン液体の分子状態の変化を追跡した。

２．実験

セルロースとして、結晶性セルロースである Avicel PH-101 を、イオン液体として、セルロースを溶解させるイオン液体として最も一般的な 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc)を選択した。加える EmimOAc の量を変えた、セルロースとの混合物に対して、X 線散乱（Rigaku NANO-Viewer）及び固体 NMR（JEOL ECA-300）の測定を行った。

３．結果と考察

図 1 に、異なるイオン液体量を加えたセルロースの広角 X 線散乱結果を示す。30 wt%程度イオン液体を加えても、ほとんど変化はないが、50 wt%では、劇的にセルロースの結晶構造由来のピークが小さくなり、60 wt%以上では、ほとんどピークが見られなくなった。50 wt%～70 wt%では、粘土或いはゲルに近い固体状態であり、完全には溶解していない。にも関わらず、広角 X 線散乱の結果は、結晶構造は（ほとんど）完全に崩壊していることを示している。これは、溶解、即ちセルロース鎖がバラ

バラになるよりも先に、セルロース鎖の非晶化が起きうることを示唆している。

図２（a）には、同実験を固体 NMR の ^{13}C Cross-Polarization/Magic Angle Spinning 法（CP/MAS）で行った実験結果である。80 ~ 90 ppm に見える 2 つピークは、セルロースの 4 位の ^{13}C 由来であり、コンフォメーションの違いによって 2 つに分かれることが知られている。高磁場側が非晶状態（もしくは結晶の表面）の炭素であり、低磁場側が結晶状態の炭素である。広角 X 線散乱の結果と同様、50 wt% 付近で、大きく結晶状態にある ^{13}C が減り、60 wt% 以上では、非晶状態の ^{13}C のみが観察されている。CP 測定の定量性は高くはないものの、その面積比から、おおよその結晶化度を見積もることができる。結果が図２(b)である。加えるイオン液体量に比例してセルロースが非晶化するわけではなく、結晶化度は、50 wt%を境に大きく変化していることが見て取れる。

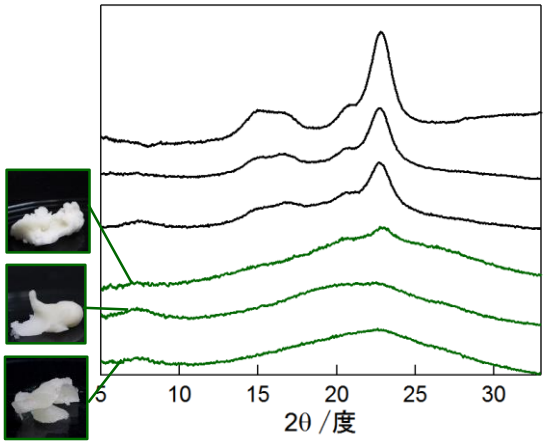

図１．イオン液体/セルロース混合物の広角 X 線散乱。上から、イオン液体量が 0 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 60 wt%, 70 wt%。

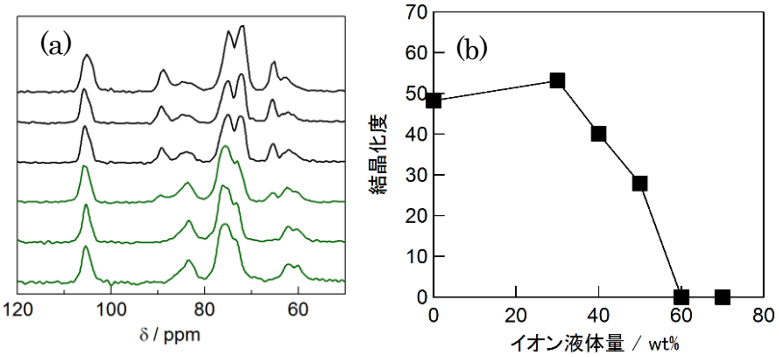

図２．イオン液体/セルロース混合物の ^{13}C CP/MAS 測定（6 kHz）。(a) 濃度は図１と同様。(b) 4 位の ^{13}C の面積比から求めた結晶化度の変化。

セルロース中のグルコース単位とイオン液体の分子量がほぼ同じであるため、50 wt%は、グルコース単位：イオン液体＝1:1 であることを示している。ほぼ完全に非晶化する 60 wt% では、約 1:1.5 となる。グルコース単位当たり、水酸基は 3 つ存在し、その内 2 つが分子内、残りが分子間水素結合に寄与していると言われている。アニオンが水酸基と相互作用して、セルロースを溶解させるという、これまでの報告から考えれば、本実験の結果は、セルロースを非晶化するのに、セルロース全体の半分程度の水酸基とアニオンが水素結合すればよいことを示している。OAc アニオンは、2 つ以上の水素結合も可能だが、シミュレーションの結果から、それでも OAc 当たり、平均 1.5 程度の水素結合数である [3]。以上の考察から、セルロースを非晶化するのに、全ての水素結合と相互作用する必要はないことが推察できる。即ち、OAc アニオンが、ある程度選択的に、結晶性に関与する分子間水素結合を切断していることが示唆される。

４．文献

(1) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. **2002**, 4974-4975.

(2) Rabideau, B. D.; Agarwal, A.; Ismail, A. E. Observed Mechanism for the Breakup of Small Bundles of Cellulose Iα and Iβ in Ionic Liquids from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 3469-3479.

(3) Rabideau, B. D.; Ismail, A. E. Mechanisms of hydrogen bond formation between ionic liquids and cellulose and the influence of water content. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5767-5775.