

## 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

<sup>1</sup>同志社大理工, <sup>2</sup>金大理工, <sup>3</sup>金大新学術

○遠藤太佳嗣<sup>1</sup>、細見昭太<sup>2</sup>、藤井俊輔<sup>2</sup>、仁宮一章<sup>3</sup>、木村佳文<sup>1</sup>、高橋憲司<sup>2</sup>

### Highly concentrated cellulose induces anion bridging of ionic liquid

○Takatsugu Endo<sup>1</sup>, Shota Hosomi<sup>2</sup>, Shunsuke Fujii<sup>2</sup>, Kazuaki Ninomiya<sup>3</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>1</sup>, Kenji Takahashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Frontier Science Initiatives, Kanazawa University, Japan

**【Abstract】** Since ionic liquids (ILs) are considered as a potentially breakthrough solvent for cellulose, it is vital to understand how cellulose dissolves in ILs at the molecular level. Thus far, relatively a low cellulose concentration region (mostly 5 wt%) was concerned, and concentrations higher than 30 wt% have been totally overlooked. We investigate the dissolved state of cellulose in an IL, particularly focusing on a high concentration regime, with wide angle X-ray scattering, solid state NMR and quantum chemical calculations. It is found that at such high concentrations, the three-dimensional layered structure of cellulose intercalated by anions and cations of the IL is emerged. The driving force of this structure formation is revealed to be “anion-bridging”, which is defined as an acetate anion interacts with multiple OH groups in different cellulose chains via hydrogen bonding.

**【序】**セルロースは地球上で最も豊富に存在する生体高分子だが、種々の溶媒への極めて低い溶解性から、その高度利用は限られている。近年イオン液体と呼ばれる、室温付近で液体状態の塩を用いることで、セルロースを高濃度に溶解できることが発見された[1]。以来、溶解メカニズムの解明や、イオン液体中での新規セルロース化学反応の開拓といった観点から、イオン液体中でのセルロースの溶存状態が、様々な方法で調べられてきている。一方、対象であるセルロースのイオン液体溶液濃度は、ほとんどの場合 5 wt%程度と、低濃度領域に限定されていた。一般的に、溶液の高濃度領域では、溶質／溶媒それぞれの相互作用が変化し、自己組織化を起こすことがある。本研究では、これまで報告例のない、セルロース高濃度領域の溶存状態の解明を目的とし、種々の物理化学的手法でアプローチした。

**【方法 (実験・理論)】**セルロースには微結晶性セルロース Avicel PH-101、イオン液体には 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C<sub>2</sub>mim][OAc])を用いた。セルロース濃度 0–100 mol%のセルロース／イオン液体混合物 (mol%は、グルコースユニット／(グルコースユニット+イオン液体) で算出) に対して、広角 X 線散乱 (WAXS) 及び固体 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR を行った。更に、実験結果をより詳細に議論するため、Gaussian 09 を用いて量子化学計算も行った。

**【結果・考察】** Fig. 1 には、セルロース／イオン液体混合物の WAXS の結果を示す。低角側の  $q = 3\text{--}8 \text{ nm}^{-1}$  の範囲において、純粋なセルロース、イオン液体、及び 10 mol% 以下の低濃度試料ではピークは何も存在しない。一方で、15 mol%以上の混合物では、

ピークが観察された。これは即ち、この濃度領域では、セルロース/イオン液体混合による新たな周期構造が発現していることを意味している。Fig. 1 左上には、その  $q$  範囲における 50 mol% のパターンの 2 次微分を示している。2 つのピークが存在し、対応する周期長は、1.17 nm と 0.94 nm であった。

セルロースとイオン液体の相互作用には、OH 基—アニオンの水素結合と、グルコース環—カチオンの疎水性相互作用が知られている[2]。2 つの周期長の存在は、それぞれの相互作用が関与していると考え、モデル化合物を Gaussian 09 により構造最適化し、Fig. 2 に示すような構造を得た。Fig. 2 (a) (b) それぞれの構造における、セルロース

モデル化合物の周期長は、1.21 nm 及び 0.80 nm であり、実験結果と良い一致を示した。これはつまり、セルロースをイオン液体に高濃度に溶解させることで、セルロース—アニオン—セルロースのシート状構造と、それがカチオンを介して層状になっ

た 3 次元的構造形成されていることを意味している。

では、高濃度では何故このような、低濃度では見られない構造が形成されるか。Fig. 2 より、シート状構造とそれが重なった層状構造の形成は、1 つの  $\text{OAc}^-$  が 2 つのセルロース鎖の OH 基と水素結合=架橋することで、起きていることが見て取れる (Fig. 2 (a))。しかしこれは、低濃度では、セルロース OH 基とアニオンの相互作用は 1:1 で起きている[3]という報告と一見矛盾する。これは、Fig. 3 の結果を用いて、以下のように説明できる。Fig. 3 には、セルロース OH 基のモデル化合物としてメタノールを用いて、 $\text{OAc}^-$  との、1:1 (NB)、及び 2:1 (Br) それぞれの場合の相互作用エネルギーの値を示している。ここから、メタノール、 $\text{OAc}^-$  それぞれ 2 つずつあった場合、NB 型をとることが分かる ( $-69.7 \times 2 = -139.4 \text{ kJ mol}^{-1} < -131.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。一方、メタノール 2 分子に対して、 $\text{OAc}^-$  が 1 つしかなかった場合、メタノール/ $\text{OAc}^-$  は Br の形をとる ( $-69.7 + 0 = -69.7 \text{ kJ mol}^{-1} > -131.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。

以上より、セルロース高濃度領域では、アニオンが OH 基と 1 対多の相互作用をして、セルロース鎖を架橋することにより、3 次元的な構造を発現することが明らかになった。

## 【参考文献】

- [1] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974-4975.  
 [2] X. Yuan, G. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 31592-31607.  
 [3] R.C. Remsing, R.P. Swatloski, R.D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.* (2006) 1271-1273.

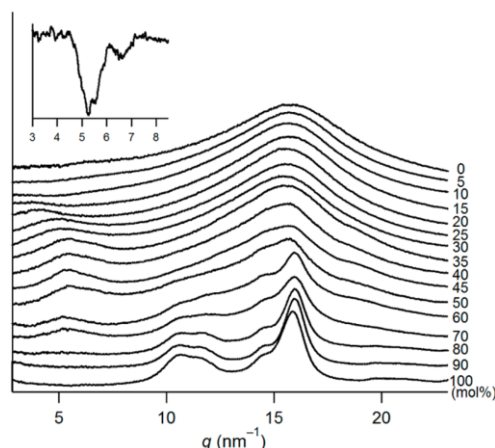


Fig. 1. WAXS patterns of cellulose/[C<sub>2</sub>mim][OAc] mixtures. Inset shows a second derivative of the pattern of 50 mol%.

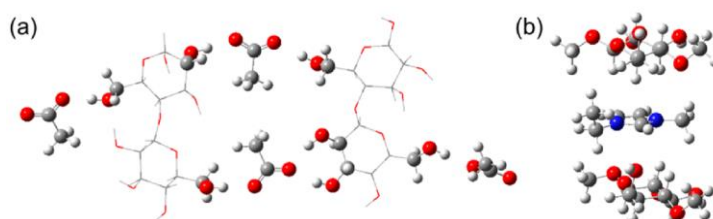


Fig. 2. Model structures of cellulose chains intercalated by (a) OAc<sup>-</sup> anions, calculated with the ONIOM method, and by (b) C<sub>2</sub>mim cation, calculated with the MM/UFF method.

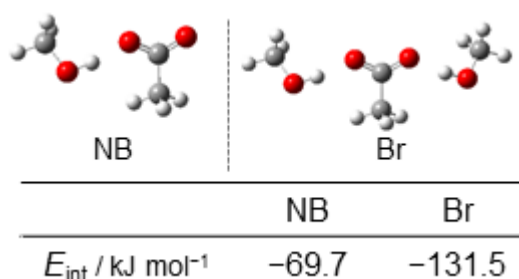


Fig. 3. Optimized structures and interaction energies for the 1:1 (NB) and 2:1 (Br) forms.