

イオン液体を活用した リグノセルロース樹脂開発

Ionic liquids in the development of lignocellulosic plastic materials

和田 直樹

Naoki Wada

金沢大学理工研究域生命理工学系(助教)

Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University (Assistant Professor)

高橋 憲司

Kenji Takahashi

金沢大学理工研究域生命理工学系(教授)

Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University (Professor)

KEYWORD ▶

マルチロールイオン液体

デザイン性リグノセルロース系バイオマス樹脂

高効率エステル化

はじめに

01

石油由来のプラスチックによる自然環境汚染問題、化石資源の燃焼(CO₂排出)による地球温暖化問題、プラスチックにかかる種々の社会課題の解決を目的として、地下に眠る化石資源に極度に依存した産業構造から、地上の天然資源である植物バイオマスに必要な量だけ生産して利用する農耕型の産業構造へ転換することが強く期待されている。スギなどの森林資源やバガスなどの農業廃棄物に代表されるリグノセルロース系バイオマス(以下リグノセルロース)は、地球上で最も豊富に存在する天然由来の炭素資源であり、光合成によって太陽光とCO₂と水から生産される。植物バイオマスは大気中CO₂が固定化された姿とみなされ、化学反応によって得る樹脂などの化成品は、使用後に焼却しても、使用後に環境中の微生物によって分解されても、大気中CO₂量を増加させないカーボンニュートラルな資源である。人類の食糧である農産物とは競合しないため、第2世代の再生可能資源とされるが、無尽蔵に使えるわけではない。環境に良いと信じて植物バイオマスが無計画に使用すれば逆に環境に悪影響を与えることになりかねない(グリーンウォッシュ)ため、植物バイオマスは特に自制的かつ計画的に使用する必要がある。化石資源から完全に独立して、植物バイオマス資源のみで賄う産業で強みを発揮するには、化石資源以上に無駄を省いた高効率なプロセスを目指すことが重要であり、それが我が国、ひいては世界の持続的な発展に欠かせないだろう。

リグノセルロース系植物バイオマスの 溶媒としてのイオン液体

02

リグノセルロースを材料に利用する際の諸課題は、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分を中心に形成される強固な植物細胞壁に起因する。最も成分量の多いセルロースに限って、人類は紙、再生セルロース、セルロース樹脂などとして実用化に成功しているが、他成分はプロセス熱源として利用もしくは廃棄されており、有効活用されていない。セルロースの生合成に必要な酵素類は、様々な植物に広く遺伝的に保存されており、セルロースは植物バイオマスに広く共通する化学構造となる。この構造的均一性はセルロースを化学品原料として考える際のメリットである。セルロース分子の繰り返し単位(β-D-グルコース)中の2, 3, 6位の水酸基は、水素結合ネットワークを分子内および分子間で形成し、セルロース分子が強くパッキングした結晶構造をもたらす。最近では、このセルロースの強固な結晶構造を活かすべく、ナノサイズまで微細化したナノセルロース繊維が注目されている。植物バイオマス由来のナノセルロースは、主に機械的あるいは化学的にトップダウン式に水中で解繊して得られる。わずか数%の分散液でも液粘度が高く、扱いづらいものではあるが、高強度、高バイオマス度という特徴は他には代えがたく、精力的に研究開発されている。しかし、水分散物として得られることは、例えば樹脂に練り込む場合には問題となり、有機溶媒等へ分散可能な状態に改質することも必要である。イオン液体は、非水系での解繊という点で強みを発揮する可能性を秘めているが、セルロースの結晶構造を維持した均質なナノファイバーを得ることは現時点では難しいようである。本寄稿では、セルロースをはじめとするリグノセルロースを溶解させてから材料として利用

するケースについて、イオン液体および高分子材料の両視点から最近の成果を交えてお伝えする。

セルロース分子間の強固な水素結合ネットワークにより、セルロースは極めて難溶解性となる。このことは、多様な形状にセルロース素材を加工する際の大きな課題である。セルロースを溶解できる溶媒として、二硫化炭素との共有結合形成を利用したビスコースプロセスが古くに確立されており、これにより再生セルロースが製造されている。最近では、ジアザビシクロウンデセンなどの強塩基の存在下、セルロースを二酸化炭素加圧下で攪拌することで、ビスコースに類似したカルボナートを形成させ、これによりジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解できることも報告されている¹⁾。メチルセルロースなどのセルロースエーテル類の合成には、水酸化ナトリウムのような強塩基性の水溶液によってセルロースを溶解させる。続いて、エーテル化剤との反応によって目的物質を得ることができる。エステル化などの化学修飾には、研究室レベルでは*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)と塩化リチウム(LiCl)からなる混合溶媒が多用されてきた。しかし、セルロースを水で膨潤させる前プロセスと過剰な水を洗い流すための溶媒置換が必要であり、この複数の前処理が必要であることは工業化におけるデメリットである。

溶融有機塩であるイオン液体は、カチオンとアニオンの化学構造やその組み合わせによって、分子の機能を広範にデザインできる。高いイオン伝導率や不揮発性に加えて、ガス吸収能や触媒能などの複数の機能を併せ持たせることも可能であるため、多機能性の次世代溶媒として注目される^{2, 3)}。特に、室温付近で液体であるイオン液体は、溶媒として使用しやすく、重宝される。Rogersらがイオン液体の一つである1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド(BmimCl)にセルロースが溶解することを初めて報告して以降、イオン液体をリグノセルロースの改質に活用する研究報告例が急速に増えている⁴⁾。イオン液体は前述の各種溶媒類とは異なり、単一の化学種であること、穏和な温度条件で溶解できること、高濃度溶液が得られること、バイオマスに前処理の必要がないこと、非水系で溶解できることなど、多くの強みがある反面、イオン液体の粘度の高さが問題になる場合がある。高分子であるリグノセルロースを溶解させると粘度が上昇するため、高濃度溶液では攪拌や搬送に工夫が必要になる場合が多い。

リグノセルロース系植物バイオマスの エステル化反応におけるイオン液体の強み

03

セルロースエステルを工業的に生産する場合、原料セルロースを溶解させず、不均一な条件でエステル化反応を進行させる。例えば、酢酸セルロースを例に挙げると、セルロースの固体表面でアセチル化(酢化)が進行し、一部アセチル化された酢酸セルロース分子が溶媒に溶解するようになる。こうなると、原料のセルロースよりも溶解した酢酸セルロース中に残った水酸基の方

がより効率よく反応が進行するため、原料が残っている段階では、原料と生成物である三酢酸セルロース(TAC)の混合物が得られる。原料が全て反応して消費され尽くす頃には、ほぼ全ての水酸基がアセチル化されてしまうため、一部の水酸基を未反応のまま残しておくといった芸当ができない。

これに対し、イオン液体のような溶媒にリグノセルロースを分子溶解させ、均一系で反応を行うことには様々なメリットがある(図1)。リグノセルロースの水酸基のうちどれくらいの割合が化学修飾されたかを表す指標に「置換度」が用いられる。セルロースの場合、2, 3, 6位の水酸基が全て置換された場合は、置換度が3.0となる。リグノセルロースを分子溶解させると、反応試薬は全てのリグノセルロース分子に対して等しくアクセス可能になり、反応試薬の転化率が100%であるという条件付きではあるが、反応試薬と水酸基のモル比を調整することで置換度を任意に制御できるようになる。我々のラボで行っている反応条件では、転化率は概ね9割以上であるため、置換度を概算的に制御できるようになってきている。置換度の低いリグノセルロース樹脂を工業的に得ようとすれば、高置換度体を脱エステル化するしかなく、2段階の反応ステップが必要になる。イオン液体を用いれば工程数を減らせるため、この点において大きな強みになる。また、置換度を任意に制御できることは、樹脂の土壌や海洋における生分解性を制御するためにも、非常に強力な特徴となる。一般的にセルロースエステルの置換度が高いと土中や海洋中での生分解性が低下する。他の物理化学的性質を保ちつつ置換度を低く保つことができれば、樹脂物性と生分解性を両立することも可能になるかもしれない。あるいは、生分解性のスイッチングまで可能になれば、プラスチック微粒子による環境汚染を解決することも夢ではないだろう。さらに、置換度を制御できることによって、複数の置換基を狙った割合で水酸基に化学修飾させることも期待できるようになる。つまり、置換基の組み合わせ、比、総置換度(置換度の合計)を様々に変えることで、リグノセルロースを原料にしたエステル樹脂の物性を大幅に改変することが期待できる。イオン液体を用いた合成プロセスは、これだけでもプラスチック材料開発に大きなインパクトを与えうる。

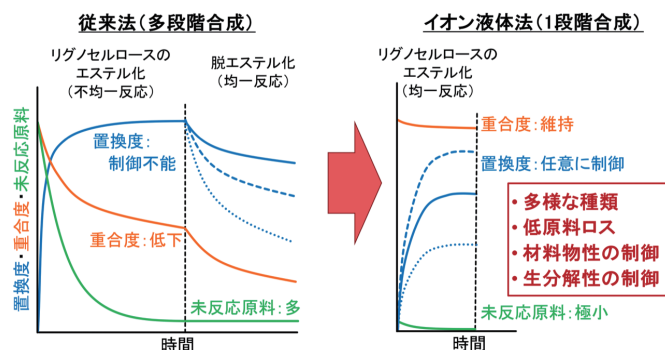


図1 イオン液体中で行うリグノセルロースの化学修飾の強み

リグノセルロースのエステル化試薬には、酸ハロゲン化物、酸無水物といった活性化したカルボン酸誘導体を用いることができる。前者ではハロゲン化水素が、後者では対応する有機酸が反応副産物として発生する。酸の副生のため、少なくとも当量量の塩基をトラップ剤として使用する必要があり、原子効率の観点からは好ましくない反応プロセスと言える。これに対して、イオン液体を工夫することで、カルボン酸ビニルエステルあるいはカルボン酸イソプロペニルエステルといった非活性化エステル化剤を用いることが可能になる。我々は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート(EmimOAc)を中心として数種の有機カルボン酸型イオン液体中で、リグノセルロースのエステル化反応が進行することを報告してきた^{5, 6)}。リグノセルロースのエステル化反応は室温程度の温和な条件(イオン液体の熱安定性を考慮すると、高くても100℃以下が好ましい)で進行し、高置換度のリグノセルロース樹脂を与える(図2)。この反応プロセスで副生するアセトンやアセトアルデヒドは揮発性であるため、エステル化平衡は生成物側へ偏り、転化率を高めることができる。また、中和剤としての塩基を全く必要とせず、揮発した副生物を回収再利用できれば、従来よりも環境調和性の高い合成プロセスになると考えている。

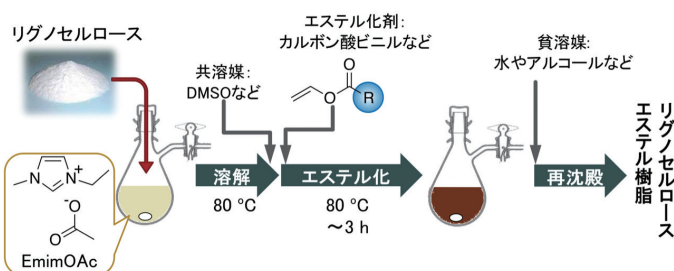
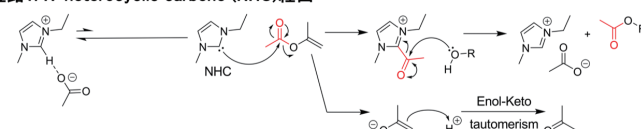


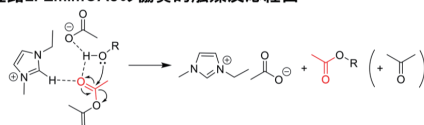
図2 イオン液体が溶媒かつ触媒として機能するセルロースのエステル化反応

EmimOAcに比べると半分程度だがエステル交換触媒作用のあることを実験的に確かめており、触媒作用の主体は酢酸アニオンによるものであることを示唆する結果を得ている。モデル反応としてイソプロペニルアセテートによるメタノールのアセチル化反応を選択し、EmimOAcでこの反応を触媒した際の活性化エネルギー変化を密度汎関数計算でシミュレートした。その結果、イミダゾリウムカチオンが触媒として機能する反応経路の活性化エネルギーは28.1 kcal/molであるのに対し、アセテートアニオンが触媒として機能する経路では、わずか2.6 kcal/molの活性化エネルギーを超えるだけでよいことがわかった。このことは、本反応が室温でも徐々に進行することと矛盾しない結果である。これらの事実を総合的に勘案し、我々は、主にアセテートアニオンが協奏的に触媒する反応機構を提案している(図3:経路2)⁷⁾。これらの経路のいずれが優勢か、あるいは同時に進行するのかは、現時点で明確にはできていない。おそらく、反応基質や反応条件などの状況によって、両メカニズムの割合を異にして反応が進行しているものと推察している。

経路1: *N*-heterocyclic carbene (NHC)経由



経路2: EmimOAcの協奏的触媒反応経由



経路3: 酸無水物経由(minorと推定)

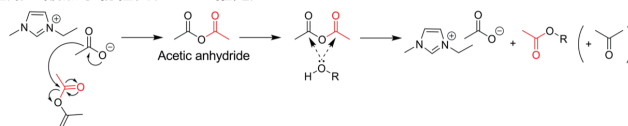


図3 EmimOAcによるエステル化触媒作用の推定機構

カルボキシレートアニオン型のイオン液体によるエステル交換触媒反応

04

カルボン酸ビニルエステル等を用いたエステル交換反応は、セルロース溶解性のBmimCl中では効率よく進行せず、EmimOAcがリグノセルロースの溶媒だけでなく触媒としても機能する。このようにイオン液体に複数の役割を併せ持たせる(マルチロール性)ことで、リサイクルしやすくなることが期待できる。EmimOAcの触媒機能については(図3)、弱塩基性の酢酸アニオンによってイミダゾリウムカチオンのC2位の水素原子が引き抜かれて生成するイミダゾリウムカルベンがエステル交換反応の中間体として機能するメカニズム(図3:経路1)が提案されているが、EmimOAcからカルベンが生成するかどうかはまだ議論が決着しておらず、我々も検出には成功していない。一方で、我々はC2位をメチル保護したイミダゾリウムアセテート型のイオン液体(EDmimOAc)やアルキルアンモニウム型のイオン液体であるテトラブチルアンモニウムアセテート(TBAOAc)にも、

EmimOAc中でのセルロースのエステル化反応では、酸ハロゲン化物⁸⁾であれ、ビニルエステル⁹⁾であれ、いずれのエステル化剤を用いてもイオン液体のアニオン由来のアセチル基がセルロースエステルの化学構造に一定量混在する。この副反応は、用いたエステル化剤とEmimOAcの酢酸アニオン間で生じる混合酸無水物がセルロースと反応することに起因すると推定している(図3:経路3)。混合酸無水物の実験的証拠は、質量分析で得ることができており、確からしい仮説であると考えている。このアニオン混入問題には、セルロース骨格に導入するカルボキシ基と同じ化学構造のカルボキシレートアニオンを有するイオン液体を溶媒かつ触媒として用いることで対応できるが、イオン液体の構造が変わるのでセルロースの溶解性の低下や粘度の上昇などの新しい問題が発生する。そのため、多様な種類のエステル化には対応できないばかりか、混合エステル化には全く使えないテクニックであり、限定的な対処法にとどまる。根本的な対策

としては、主反応の選択性が高いイオン液体を開発することである。例えば、酢酸アニオンに比べてより立体的に嵩高いアニセートアニオンを有する1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアニセート(EmimOAn)を用いると、セルロースのピバロイルエステル化においては、イオン液体のアニオン由来のアシル基の混入を1 mol%以下まで低減することが可能である¹⁰⁾。今後は、イオン液体の化学構造、特にアニオンの構造を最適化することで、混合エステルも含め、目的のセルロースエステル樹脂を高純度・高置換度で得ることが可能になるだろう。

イオン液体中での均一反応は、反応基質を高濃度にできれば、反応を短時間で終わることができるため、生産性が上がる。我々は、樹脂の溶融混練(樹脂を加熱して融かして練る)装置を化学反応に転用することで、連続的にセルロースをエステル化する技術を開発している^{11, 12)}。この装置は溶融した熱可塑性樹脂を練ることができるほど攪拌力が強いいため、かなり高濃度のセルロース溶液でも効率よく攪拌することが可能であり、生産性の向上が期待できる。エステル化剤としてデカン酸ビニル、イオン液体としてEmimOAcを用いて、この装置でセルロースをエステル化した場合、水酸基に対して当モル量しかエステル化剤を加えなくても、わずか10分足らずの滞留時間でも89%の転化率でデカノイル化が進行する。連続的に原料を供給可能なので、装置の運転時間を長くすれば、生産量を比例して高めることができる。さらに、これは予期していなかったことだが、副反応由来のアセチル基の混入が無視できるほど低いことも判明した。この特徴的な成果について、その理由を完全には明らかにできていないが、一つには反応条件が幸運にも適切であったことが考えられる(図4)。EmimOAcは、目的物質を得る主反応では触媒として機能するが、副反応では反応基質として作用している。つまり、セルロース水酸基やエステル化剤に対して、アセテートアニオンのモル比が低くても触媒としては機能するが、反応基質としては機能しにくく、イオン液体の基質に対する相対的なモル比を低く保つことで、副反応を抑制することが期待できる。実際のところ、ガラス容器中でスターラーチップを使って攪拌するバッチ反応条件では、溶液粘度の問題でセルロースの水酸基に対して10.5モル倍ものイオン液体が必要であった。しかし、2軸混練機では高濃度で

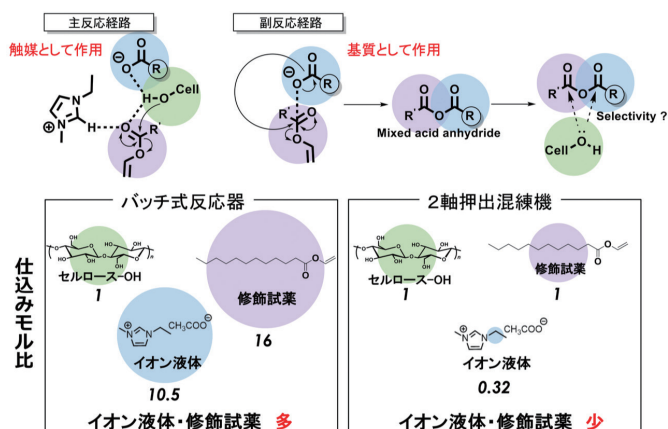


図4 2軸混練機中でのエステル化反応における副反応の抑制と成分モル比

も攪拌できるため、わずか0.32モル倍のイオン液体で済む。結果的に主反応に有利で副反応に不利な反応条件であったことが功を奏したと考えている。このように、イオン液体にまつわる諸問題の解決策として、イオン液体の分子設計も重要だが、装置や反応条件などの改良でも解決できることがあり、総合的な視野で問題解決を図っていくことが重要であろう。

イオン液体中でのエステル化反応は、分子量の異なる様々なセルロース原料、キチンやキトサンなどの数多ある天然多糖類、リグニンを含めたリグノセルロースに広く適応可能である。サトウキビの絞りカスであるバガスを粉末状に加工し、高温で溶解させてしまえば、その後は温和な反応条件で高置換度のバガスエステルが効率よく得られる^{13, 14)}。得られた樹脂は、セルロースやヘミセルロースといった多糖類とリグニンに由来する高分子エステルの混合物であり、材料化学の観点からはポリマーアロイに相当する。ポリマーアロイでは、成分間の相溶性や相分離構造のデザインが材料物性の制御において重要である。我々は、EmimOAc中でのリグニンのエステル化反応を調べていく中で、フェノール性水酸基のエステル化が極めて迅速に起こる一方で、脂肪族水酸基のエステル化は徐々に進行することに気がついた。さらに詳しく調べていくと、反応条件が適切であれば、フェノール性水酸基が一度エステル化された後、脂肪族水酸基ヘトランスエステル化されていくことを見出した¹⁵⁾。このEmimOAcの新しい触媒作用を活用すれば、バイオマスエステルアロイ中の多糖類とリグニン成分間でエステル基の割合を調整できる可能性があり、これによってアロイの相溶性や材料特性を制御できると考えた。バガスをEmimOAcに溶解させ、最初にヘキサノイル化してから第2段階として残った水酸基をベンゾイル化した場合(Bag-HeBz)とその逆の場合(Bag-BzHe)の2種類の樹脂を合成した(図5)。第1段階のエステル化では、バガス中の水酸基に対して0.5モル当量のエステル化剤を加え、2段階目では残った水酸基を全て別のエステル化剤でエステル化したため、全体としては2種類のエステル基のモル比はほぼ当量であることを確認した。しかし、構成成分毎にその割合をみると、多糖類中では第1段階のエステル基が、リグニン中では第2段階のエステル基が有意に多く含まれることがわかり、段階的だがワンポットでエステル化を行うことで、狙い通りに異なるポリマーアロイを作り分けできることを示した¹⁶⁾。得られた樹脂は、全体組成はほぼ同じだが、各高分子成分に対するエステル基の分配が異なることで、全く異なる材料力学特性を持つことがわかり、このことはイオン液

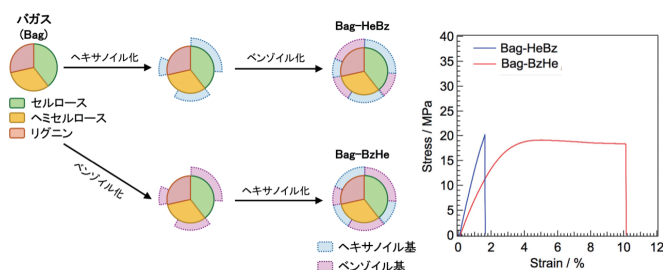


図5 EmimOAc触媒によるバガスの混合エステル化における置換基の分配

体によるリグノセルロースの化学修飾における新しい可能性を示したと考えている。

イオン液体による廃棄物フリーな リグノセルロースのエステル化

05

リグノセルロースのエステル化剤として、一般的な酸ハロゲン化物や酸無水物、我々が用いてきたカルボン酸ビニルエステル類、これらのいずれを用いても、反応に伴って脱離する原子団があるため原子効率が悪いという共通する課題がある。そのため、廃棄物を生み出さないメカニズムでセルロースをエステル化できる反応条件を見出すことは、低環境負荷な反応プロセスの構築において特に重要である。カルボン酸を直接エステル化する場合、水が脱離するため環境負荷は低く、効率も悪い。高置換度体を得ることが難しいことも課題であり筋が悪い。これに対して、カルボン酸の還元物であるアルデヒド類から酸化的にエステル化できれば、原理的に脱離する原子団は皆無であり、廃棄物フリーなエステル化反応を実現できる(図6)。幸いにも、植物由来の精油にはこういったアルデヒド類が含まれており、バイオマス度を高める観点からもより好ましい。

N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)は、ベンゾイン縮合等の触媒として機能するため、EmimOAcのようなC2位に置換基のないイミダゾリウム系のイオン液体は、NHC経由の反応が期待できる。アニオンによってイミダゾリウムカチオンのC2位のプロトンが引き抜かれてNHCが生成すると、アルデヒドと反応してブレスロー(Breslow)中間体が生成すると考えられる。セルロースのEmimOAc溶液に、不飽和アルデヒドであるシナムアルデヒドを加えると、速やかにオレンジ色に着色することから、この中間体の生成は視覚的に確からしい。Breslow中間体では、不飽和結合(内部アルケン)が還元されることでカルボニル部分を酸化し、続いて反応基質中の水酸基と反応することで目的とする酸化的エステル化物を与える¹⁷⁾。シナモン精油中のシナムアルデヒドやレモンガラス精油中のシトラールに代表される天然精油中に含まれる数種の不飽和アルデヒドでセルロースのエステル化が進行することがわかっているが¹⁸⁾、EmimOAc由来のアセチル基がセルロースエステルに副反応で混入する問題は残される。この問題に対しては、より塩基性の高い非カルボン酸由来のアニオンを有するイオン液体を適切にデザインすれば、解決すると期待できる。我々は、アニオンを2-ヒドロキシピリジンの共役塩基である2-ピリジノレートに変更したイオン液体(Emim2OPy)を開発し、これがセルロース水酸基に対して2モル当量のシナムアルデヒドを加えた時に副反応を完全に抑制して置換度を3まで高めることが可能であることを見出している¹⁹⁾。かなり高活性なイオン液体であるが、アルデヒド同士のカップリング反応などの副反応によるエステル化剤のロスを抑えておらず、完全に廃棄物を出さないエステル化反応には、さらなる改善が必要である。

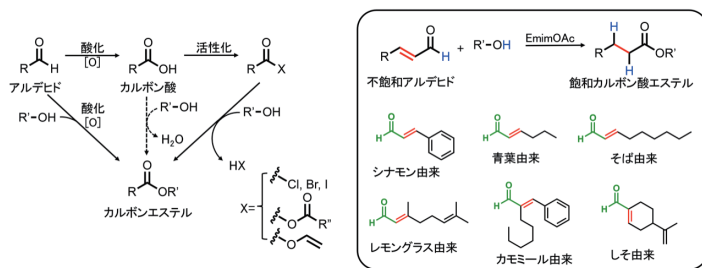


図6 EmimOAc中での天然不飽和アルデヒドによるセルロースの酸化的エステル化

イオン液体のリサイクル

06

リグノセルロースの化学反応後、生成物は一般的にはイオン液体溶液に溶けており、これをメタノールなどの貧溶媒に加える(貧溶媒を加える場合もある)ことで、リグノセルロース樹脂を固体として得る。この懸濁液を固液分離し、樹脂とイオン液体溶液をそれぞれ回収する。イオン液体は汎用有機溶媒に比べて化学的に複雑で複数のステップを経て合成されるものが多いため、溶媒にしては価格が総じて高い。例えば、価格が20,000円/kgのイオン液体を回収再利用のプロセスで1%ロスしたと仮定すると、それだけで200円を失う。今、セルロースを20 wt%濃度でイオン液体に溶解させてTACを合成する場合を考えてみる。化学反応や精製プロセスにおいて、収率100%を達成したと仮定して、444 gのTACを得ることができる。もし、この一連のプロセスでイオン液体を1%失えば、444 gの樹脂に200円が付加されることになる。樹脂1 kgあたりに換算すれば、450円にものぼり、現在のTAC価格のほぼ半分程度が失ったイオン液体の価格で占められる試算になる。とどのつまり、イオン液体のコストを下げること、回収と再精製にかかるコストも可能な限り下げること、回収率と純度を高めることが、イオン液体によるリグノセルロースの化学修飾プロセスを社会実装するためのボトルネックであることは明白である。

既出のとおりイオン液体の蒸気圧は無視できるほど小さいため、一般的な有機溶媒の回収再利用で用いられる蒸留プロセスを適用しても、イオン液体は必ず不揮発性成分として釜に残留する。この事実は、中和塩、金属イオン類、高分子などの不揮発性成分でイオン液体が汚染されると、蒸留操作では分離できないことを意味する。この場合、抽出や膜分離などの分離技術で対応することになるが、これらは他の有機溶媒や水を大量に使用することが前提であるため、蒸留に比べて総じてコスト高になりやすい。また、揮発性成分で汚染された場合でも、蒸留で必ず分離できるわけでもない。例えば、EmimOAcに酢酸が混合すると、アセテートアニオンと酢酸分子間の強い水素結合によって、酢酸分子を蒸留で分離することができなくなる。我々はこの問題に対しては、アルコールや水などのプロトン性溶媒を大量に加えることで、比較的穏和な条件で酢酸をEmimOAcから留去できることを見出している²⁰⁾。酸無水物をエステル化剤として用いて、

EmimOAc中でリグノセルロースをエステル化すると、必ずこの問題に対処することになるが、イオン液体の回収再利用にかかるコストを考慮すると、酸無水物ではなく他のエステル化剤を用いたほうがコスト優位性のある可能性もある。多少高価なイオン液体を用いても、リサイクル率の高いイオン液体を用いた方がコスト優位性のある場合もあるかもしれない。プロセス全体を俯瞰したうえで、最適な原料、反応・精製プロセスをケース・バイ・ケースで設計していくことが重要である。

おわりに

07

本寄稿では、リグノセルロースの樹脂化プロセスにおけるイオン液体について、イオン液体とリグノセルロース樹脂材料の両視点から最近の研究例を交えて記述した。リグノセルロースは化学修飾可能な水酸基を複数種かつ多く有することが特徴であり、水酸基を化学修飾して得られる樹脂の性質は、置換基の種類や組み合わせ・置換度・置換位置などで大きく改変できると期待される。しかし、この変換プロセスを可能にするためには、イオン液体は極めて重要な鍵化合物であり、材料物性や生分解性、リサイクル性などの製品としての樹脂の性質を追求するばかりでなく、製造に欠かせないイオン液体の安定性や再利用性など、あまり表に出てこない研究開発を着実に進展させることが、実は重要であることがわかる。樹脂分野で循環型社会を実現するためには、リグノセルロース樹脂材料と同じく無限の可能性を秘めたイオン液体を適切にデザインしていく必要があるだろう。社会変革という目標に最短で到達するためには、両分野の研究開発が共に歩調を合わせて進展していく必要があり、そのために両分野の研究者の相互理解と共創がますます進むことを願う。

謝辞

08

本寄稿で紹介した成果の一部は、科学技術振興機構(JST)共創の場形成支援プログラム(COI-NEXT)「再生可能多糖類植物由来プラスチックによる資源循環社会共創拠点(JST グラント番号 JPMJPF2102)」の支援を受けたものです。

参考文献

- Q. Zhang, N. S. Oztekin, J. Barrault, K. D. O. Vigier, and F. Jérôme. Activation of Microcrystalline Cellulose in a CO₂-Based Switchable System. *Chem. Sus. Chem.* 2013, 6, 593-596.
- T. Welton. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 1999, 99, 8, 2071-2084.
- J. P. Hallett and T. Welton. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2 *Chem. Rev.* 2011, 111, 5, 3508-3576.
- R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 18, 4974-4975.
- R. Kakuchi, M. Yamaguchi, T. Endo, Y. Shibata, K. Ninomiya, T. Ikai, K. Maeda, and K. Takahashi. Efficient and rapid direct transesterification reactions of cellulose with isopropenyl acetate in ionic liquids. *RSC Adv.* 2015, 5, 72071-72074.
- S. Suzuki and K. Takahashi. Ionic Liquids as Organocatalysts and Solvents for Lignocellulose Reactions. *Chem. Rec.* 2023, 23, 8, e202200264.
- R. Kakuchi, R. Ito, S. Nomura, H. Abroshan, K. Ninomiya, T. Ikai, K. Maeda, H. J. Kim, and K. Takahashi. A mechanistic insight into the organocatalytic properties of imidazolium-based ionic liquids and a positive co-solvent effect on cellulose modification reactions in an ionic liquid. *RSC Adv.* 2017, 7, 9423-9430.
- S. Köhler, T. Liebert, M. Schöbitz, J. Schaller, F. Meister, W. Günther, and T. Heinze. Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides 1. Unexpected Acetylation of Cellulose with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. *Macromol. Rapid Comm.* 2007, 28, 24, 2311-2317.
- L. P. Hinner, J. L. Wissner, A. Beurer, B. A. Nebel, and B. Hauer. Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate. *Green Chem.* 2016, 18, 6099-6107.
- D. Hirose, S. B. W. Kusuma, S. Nomura, M. Yamaguchi, Y. Yasaka, R. Kakuchi, and K. Takahashi. Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose. *RSC Adv.* 2019, 9, 4048-4053.
- R. Milotskyi, G. Sharma, T. Fujie, D. Hirose, N. Wada, and K. Takahashi. Continuous process of cellulose dissolution and transesterification reaction catalysed by ionic liquid in twin screw extruder. *React. Chem. Eng.* 2023, 8, 1395-1402.
- S. C. Hernandez, R. Milotskyi, S. Takagi, E. R. D. Ito, S. Suzuki, N. Wada, and K. Takahashi. Continuous Production of Cellulose Mixed Esters via Homogeneous Reactive Twin-screw Extrusion Catalyzed by Ionic Liquid. *Cellulose.* 2023, 30, 2873-2882.
- S. Suzuki, H. Hikita, S. Hernandez, N. Wada, and K. Takahashi. Direct Conversion of Sugarcane Bagasse into Injection-Moldable Cellulose-Based Thermoplastic via Homogeneous Esterification with Mixed Acyl Groups. *ACS Sus. Chem. Eng.* 2021, 9, 17, 5933-5941.
- S. Suzuki, Y. Hamano, S. Hernandez, N. Wada, and K. Takahashi. Green conversion of total lignocellulosic components of sugarcane bagasse to thermoplastics through transesterification using ionic liquid. *ACS Sus. Chem. Eng.* 2021, 9, 45, 15249-15257.
- S. Suzuki, S. Kurachi, N. Wada, and K. Takahashi. Selective Modification of Aliphatic Hydroxy Groups in Lignin Using Ionic Liquid. *Catalysts.* 2021, 11, 1, 120.
- S. Suzuki, Y. Hamano, N. Wada, and K. Takahashi. Controlled Allocation of Aromatic/Aliphatic Substituents to Polysaccharides and Lignin in Sugarcane Bagasse via Successive Homogeneous Transesterification Using Ionic Liquid. *ACS Omega.* 2023, 8, 21, 18582-18590.
- A. Chan and K. A. Scheidt. Conversion of α , β -Unsaturated Aldehydes into Saturated Esters: An Umpolung Reaction Catalyzed by Nucleophilic Carbenes. *Org. Lett.* 2005, 7, 5, 905-908.
- D. Hirose, S. B. W. Kusuma, D. Ina, N. Wada, and K. Takahashi. Direct one-step synthesis of a formally fully bio-based polymer from cellulose and cinnamon flavor. *Green Chemistry.* 2019, 21, 18, 4927-4931.
- S. B. W. Kusuma, D. Hirose, A. Yoshizawa, L. Szabó, D. Ina, N. Wada, and K. Takahashi. Direct Synthesis of Full-Biobased Cellulose Esters from Essential Oil Component α , β -Unsaturated Aldehydes. *ACS Sus. Chem. Eng.* 2021, 9, 25, 8450-8457.
- N. Wada, T. Hara, and K. Takahashi. Facile Separation of Acetic Acid from 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquid with the Aid of a Protic Solvent. *J. Phys. Chem. B.* 2024, 128, 11, 2755-2761.