

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2018～2021

課題番号：18KT0094

研究課題名(和文) 未利用植物バイオマスに含まれるクロロフィルを活用したリグニンの太陽光分解

研究課題名(英文) Photodecomposition of lignins by solar energy using chlorophylls in plant biomasses

研究代表者

佐賀 佳央 (Saga, Yoshitaka)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：60411576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、地球上に豊富に存在するにもかかわらず利用があまり進んでいないリグニンの環境低負荷型の可視光分解を目指して、未利用バイオマスに含まれる植物色素(クロロフィル類)や光合成細菌の色素(バクテリオクロロフィル類)を原料とした誘導体を合成し、テトラピロール型色素誘導体の光機能制御を推進するとともに、これらの化学反応性に関する知見を得た。また、合成した色素誘導体などを共存させて可視光照射したときのリグニンの挙動に関する知見を得るとともに、反応終了後の光触媒の回収と再利用を目指して、色素誘導体の磁気ビーズへの固定化を行い、それらの光化学特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リグニンなどの地球上に豊富に存在しながらあまり利用されていないバイオマスの利活用はこれからの持続可能型社会を形成するうえで重要である。そこで、バイオマス分解に関する研究が精力的に行われてきたが、現在、環境低負荷型でのバイオマスの新たな分解法と利活用法の開発が求められている。そのような状況で、本研究では別の未利用バイオマスである植物の緑葉部分や藻類などに豊富に含まれているクロロフィル類が、リグニンなどのバイオマスの可視光分解のための光触媒の良いリード化合物となる可能性を示した。これは、未利用バイオマスの有効利用の新たな方向性のひとつとして意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Lignin is one of the abundant biomasses in nature. The utilization of lignin is promising to obtain carbon sources and aromatic compounds, but there are some difficulties for degradation of lignin. In this research project, photofunctional cyclic tetrapyrrole pigments were synthesized from naturally occurring chlorophyll and bacteriochlorophyll pigments, which were extracted from biomasses such as green leaves, cyanobacteria, and photosynthetic bacteria, and characterized by spectroscopic and light-induced single oxygen generation measurements to develop photodegradation of lignin by visible light. The reactivities of chlorophylls and bacteriochlorophylls in relation to some structural conversions were elucidated. The synthetic chlorophyll derivatives were applied to photodegradation of biomasses such as lignin. In addition, these photofunctional derivatives were immobilized on magnetic beads for reuse of the photocatalysts.

研究分野：生物有機化学

キーワード：クロロフィル バイオマス 太陽光 リグニン

### 1. 研究開始当初の背景

地球上に豊富に存在するにもかかわらず利用があまり進んでいないバイオマスの利活用は、これからの持続可能型社会を形成するうえで重要であると考えられる。木質・草木バイオマスはこのような未利用バイオマスのなかで大きな割合を占めており、これらの今後の活用法はバイオマス研究分野における重要課題のひとつである。この課題解決における大きな障壁のひとつは、木質・草木バイオマスの難分解性であることから、さまざまなアプローチで木質・草木バイオマスの分解に関する研究が行われてきた。しかし、これまでの研究においては、木質・草木バイオマスの分解プロセスでの多大なエネルギー投入や劇物系薬品の使用などによる環境への負荷を生じる場合が見受けられる。また、ターゲットとするバイオマスの分解反応効率が低い場合があるのも、これまでのバイオマス分解研究の問題点のひとつとして挙げられる(図1左)。このような状況で、環境低負荷型で高効率の木質・草木バイオマスの新たな分解法の開発が求められていた。

本研究では、未利用バイオマスとしてリグニンを主なターゲットとした研究を推進した。リグニンは、植物の組織に存在する高分子化合物であり、木部などに多く含まれている。構造的には、フェノール類が連結して高分子化しており(図2)、炭素源としての利用可能性に加えて、有用化合物であるフェノール類の原料としての利活用も期待できる。このリグニンは、白色腐朽菌などの一部の生物によって分解可能ではあるが、化学的な分解には一般的に強い反応条件が必要とされる。そこで本研究では、環境低負荷型での分解法として、太陽光の大部分を占める可視光や近赤外光を利用した分解法を指向した(図1右)。そのため

に、本研究では植物の緑葉部分や藻類に大量に含まれるクロロフィル類、または光合成細菌に大量に含まれるバクテリオクロロフィル類に着目した。クロロフィル類やバクテリオクロロフィル類(図3)はポルフィリン環の一部が還元された $\pi$ 共役系を有しており、可視光領域や近赤外光領域に強い吸収帯を有している。また、これらの吸収帯は、色素分子のテトラピロール環骨格や中心金属、置換基の改変でコントロール可能である。このような特性から、クロロフィル類やバクテリオクロロフィル類は本研究での可視光利用のための光機能性色素の良いリード化合物であると考えた。また、クロロフィル類は、現在ほとんど使われず廃棄されている植物の緑葉部分や藻類などに豊富に存在していることから、これらも未利用バイオマスとしての有効利用という付加価値を有していると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、未利用バイオマスである植物の緑葉部分や藻類に大量に含まれるクロロフィル類、または光合成細菌に大量に含まれるバクテリオクロロフィル類を原料とした、環境低負荷型のリグニン可視光分解のための光機能性色素を開発することを第一の目的とした。そのために、これらの天然テトラピロール型色素の誘導體化による機能制御を達成し、可視光励起による活性酸素種の発生効率を明らかにするとともに、分子構造変換に関連する化学反応性に関して知見を得ることを目指した。また、誘導體化した色素を用いたリグニンの光分解法を開発することを本研究の第2の目的とした。あわせて、リグニンの光分解を行った後の回収と再利用が可能なる光触媒の開発も目指した。

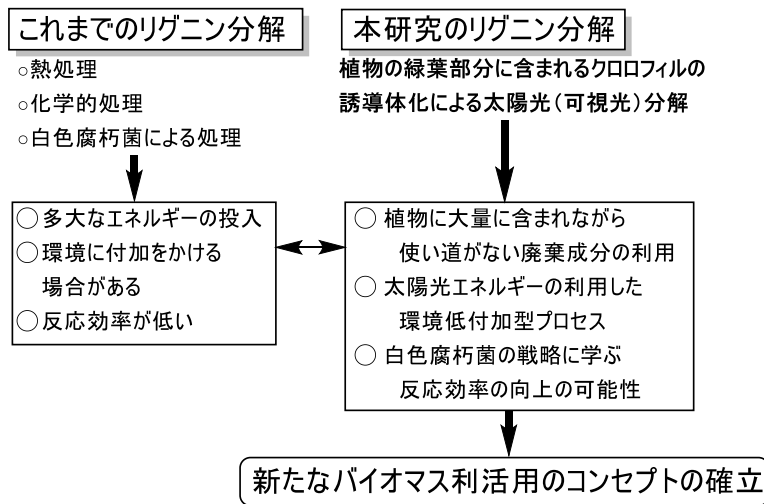


図1. これまでのリグニン分解と本研究のリグニン分解のコンセプト比較。

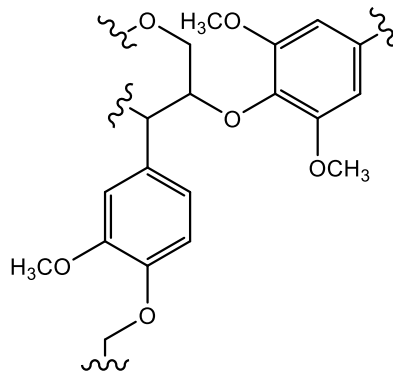


図2. リグニンの典型的な構造。

### 3. 研究の方法

原料となる複数種の天然クロロフィル類は、ほうれん草やシアノバクテリアから有機溶媒を用いて抽出した。天然バクテリオクロロフィル類は紅色光合成細菌から同様に抽出した。得られた天然色素の安定な誘導体化のために、有機化学的手法を用いた分子構造変換を行った。得られた色素誘導体のスペクトル特性を調べるとともに、可視光励起による一重項酸素の発生を9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウムを指示薬とした一重項酸素との反応による吸光度減少から評価した。また、クロロフィル類やバクテリオクロロフィル類の分子構造変換反応について、速度論的解析を行った。また、光触媒として機能するクロロフィル誘導体の回収と再利用を目指して、合成したクロロフィル誘導体の市販のアミノ基修飾磁気ビーズへの固定化を実施した。得られたクロロフィル誘導体固定化磁気ビーズの可視光励起による一重項酸素発生効率を上記の方法論で調べるとともに、可視光照射による一重項酸素発生効率の繰り返し測定を行うことで再利用に関する検討を行った。また、このように開発したものを、リグニンなどのバイオマスと混合し、可視光照射による挙動を解析した。あわせて、他の光触媒系も検討し、リグニン分解に伴うリグニンを電子源とする水素発生についてガスクロマトグラフィーを用いて検討した。

### 4. 研究成果

植物や藻類、光合成細菌から抽出した天然クロロフィル類とバクテリオクロロフィル類を原料として、テトラピロール環骨格や環に直結する置換基、ならびに中心金属を改変したさまざまなテトラピロール型色素誘導体を調製した。得られた誘導体の分光特性と可視光励起による一重項酸素発生効率に関する知見を得た。また、天然クロロフィル類とバクテリオクロロフィル類の置換基の反応性を調べた。その結果、クロロフィル類の分子構造(図3)のなかで反応性が高い部分である13<sup>2</sup>位のメトキシカルボニル基についてエピマー化の反応性で比較したところ、テトラピロール環骨格や周辺置換基が反応性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。すなわち、テトラピロール環骨格のC7とC8の間が二重結合であるクロロリン骨格(図3左)はC7とC8の間の結合が還元されているバクテリオクロロリン骨格(図3右)に比べて、反応性を向上させることを示した。また、電子吸引性の環直結置換基は反応性を向上させることも示した。これらの分子構造の効果は、アニオン性反応中間体がテトラピロール環骨格や環直結置換基によってその安定性を変化させていることに由来すると考察した。

合成したクロロフィル誘導体のいくつかについては、17位に存在するカルボキシ基をスクシンイミド化したのちに、アミノ基修飾磁気ビーズと反応させることで、磁気ビーズ表面に固定化することに成功した(図4)。得られたクロロフィル誘導体固定化磁気ビーズは、磁石による溶液からの回収が容易であることを確認した。これらのクロロフィル誘導体固定化磁気ビーズの可視光励起による一重項酸素発生の繰り返し測定では、再利用の段階での一重項酸素発生効率が減少することを示した。リグニンの可視光分解に関しては、さまざまな反応条件の検討を行い、他の光触媒でリグニンならびにその分解物を電子源とする可視光駆動型の水素発生の可能性に関する結果を得た。

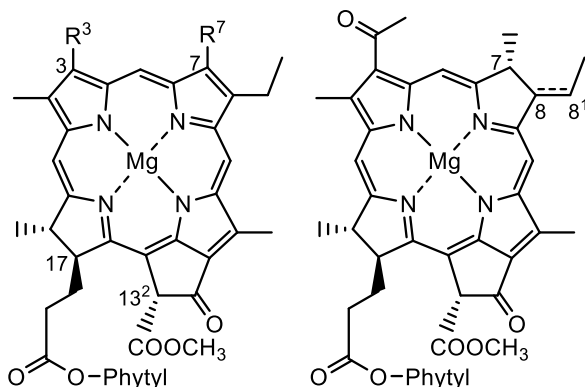


図3. クロロフィル(左)とバクテリオクロロフィル(右)の分子構造. 左図: クロロフィル a ( $R^3=CHCH_2$ ,  $R^7=CH_3$ )、クロロフィル b ( $R^3=CHCH_2$ ,  $R^7=CHO$ )、クロロフィル d ( $R^3=CHO$ ,  $R^7=CH_3$ ). 右図: バクテリオクロロフィル a (C8とC8'の間が単結合)、バクテリオクロロフィル b (C8とC8'の間が二重結合).

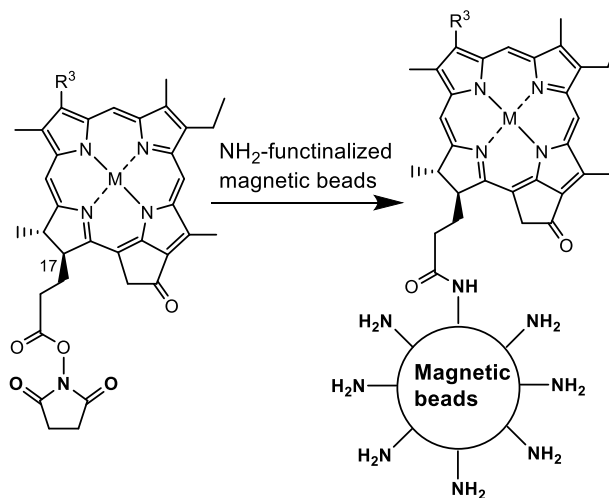


図4. クロロフィル誘導体の磁気ビーズへの固定化の模式図.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takashima Yusuke, Saga Yoshitaka	4. 巻 21
2. 論文標題 Isomerization kinetics of bacteriochlorophyll b and bacteriopheophytin b under acidic conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s43630-022-00207-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Masayuki, Tanaka Aiko, Saga Yoshitaka	4. 巻 26
2. 論文標題 Effects of peripheral substituents on epimerization kinetics of formylated chlorophylls	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 273 ~ 278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622500109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasaki Shin ichi, Hashimoto Yuki, Kinoshita Yusuke, Tamiaki Hitoshi, Duan Shengnan, Wang Xiao Feng, Saga Yoshitaka, Yamamoto Hiroaki, Ikeuchi Toshitaka, Shishioh Nobue	4. 巻 4
2. 論文標題 Synthesis of C3/C13 substituted semi synthetic bacteriochlorophyll a derivatives and their properties as functional dyes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 5399 ~ 5407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202000169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saga Yoshitaka, Nakagawa Shiori	4. 巻 24
2. 論文標題 Structural effects on epimerization of bacteriochlorophyll a and chlorophyll a revealed using 3-acetyl chlorophyll a	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 499 ~ 504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424620500054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 佐賀佳央、奥村勇
2. 発表標題 クロロフィル誘導体の磁気ビーズへの固定化と光化学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中雅之、田中愛子、佐賀佳央
2. 発表標題 クロロフィルのエピマー化反応特性に対するクロリン環に直結するホルミル基の影響
3. 学会等名 第11回日本光合成学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 獅子王信江、山下眞花、佐賀佳央、山本博章、池内俊貴、民秋均、佐々木真一
2. 発表標題 Synthesis and properties of bacteriochlorophyll-a derivatives and their effects on photocytotoxicity in cultured cells
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川支央里、佐賀佳央
2. 発表標題 バクテリオクロロフィルaとクロロフィルaのエピマー化反応に対する分子構造の影響の解析
3. 学会等名 第10回日本光合成学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------