

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月2日現在

機関番号：14301	
研究種目：挑戦的萌芽	
研究期間：2011-2012	
課題番号：23658145	
研究課題名（和文）	ポスト石油リファイナリーのためのマイクロ波増感固体触媒合成の新戦略
研究課題名（英文）	New strategy synthesizing microwave-sensitive solid catalysts for post-petrochemical refinery
研究代表者	渡邊 隆司 (WATANABE TAKASHI) 京都大学 生存圏研究所・教授 研究者番号 80201200

研究成果の概要（和文）：酵素糖化を介する木材からのバイオ燃料や化学品の生産では、リグニンの多糖への被覆をはずす高効率前処理法の開発が求められる。本課題では、ヘテロポリ酸を合成するとともに、そのマイクロ波反応を開発した。マイクロ波感受性ヘテロポリ酸触媒開発のため、反応性を指標にした混合物からのスクリーニング法を導入した。本研究では、非フェノール型  $\beta$ -O-4 二量体リグニンモデルを用いて、ヘテロポリ酸による分解実験を行い、70°Cでも分解する触媒を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Pretreatments separating polysaccharides from lignin are necessary for conversion of wood into biofuels and chemicals *via* enzymatic saccharification. In this study we degraded wood in aqueous media to separate polysaccharides and lignin. To this end, we developed microwave reactions by synthesizing heteropolyacids. For the synthesis of heteropolyacids, we applied functional screening methods from the reaction mixtures. We found the catalysts decomposing  $\beta$ -O-4 lignin dimer model compounds at 70 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林圏科学・木質科学

キーワード：ヘテロポリ酸、リグニン、バイオマス、バイオリファイナリー

### 1. 研究開始当初の背景

酵素糖化を介する木材からのバイオ燃料や化学品の生産では、リグニンの多糖への被覆をはずす高効率前処理法の開発が求められる。この目的のため、これまで様々な方法が検討されてきたが、機能スクリーニングを指標としたマイクロ波感受性固体触媒反応を利用した例はほとんど知られていない。

### 2. 研究の目的

本課題では、ヘテロ原子が金属酸素酸骨格に挿入されたヘテロポリ酸を合成するとともに、そのマイクロ波反応を開発して、木材中のリグニンを水溶液中で分解する。マイクロ波感受性ヘテロポリ酸触媒開発のため、機能を指標にした混合物からのスクリーニング法を導入する。即ち、結晶化物の構造決定から機能解析に進む錯体化学法では探索の対象が限

定されるため、結晶化困難な錯体を含む合成混合物や部分精製物の反応解析から有用触媒を絞り出す開発法を組入れて、マイクロ波感受性バイオマス変換触媒の新分野を切り開くことを目的とする。

### 3. 研究の方法

鉄、タングステン、モリブデン、リンなどを含むヘテロポリ酸を合成し、合成混合物の中から、リグニンモデルを分解する触媒をスクリーニングし、構造と機能を解析した。

ヘテロポリ酸の合成は、単核の金属酸素酸イオンを溶媒に溶かし、リン酸、ケイ酸、などの酸を加えることにより、脱水縮合が進行して多核化により生成する。濃度や pH、酸の添加速度、反応時間などによりポリ酸構造が変化し、多様な構造体が生成する。本研究では、この特徴を活かして、多様なヘテロポリ酸を合成し、合成した触媒の混合物、部分精製物を用いてマイクロ波反応を行い、高活性な触媒をスクリーニングした。合成後のイオンを除くため、カチオン交換樹脂であるダウエックス 50W x 8 およびアニオン交換樹脂であるダウエックス 1 x 8 を用いた。イオン交換樹脂の再生は、Biotage 社製の Isolera one を用いた。見出した高活性な触媒は、精製後 FT-ICR-MS などにより構造解析を行った。FT-ICR-MS は、ブルカー社製の Solarix 7.0T を用いた。イオン化には、ESI を用い、ネガティブイオンモードで測定した。

ヘテロポリ酸は、非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1,3-propanediol およびユーカリ木粉と反応させた。木粉は、エタノール・トルエンで 10 時間ソックスレー抽出後ウィーレーミルにより粉碎し、さらにボールミル処理したものを使用した。マイクロ波反応は、オートサンプラー機能をもつ Biotarge 社製の自動マイクロ波合成装置 Initiator を用いた。反

応は、2.45GHz で行った。二量体リグニンモデルの分解物の解析は、テトラコサンを内部標準物質とする GCMS で行った。

### 4. 研究成果

ケギン型ヘテロポリ酸を合成した。リグニンモデル化合物を、合成したヘテロポリ酸でマイクロ波加熱処理し、分解物を解析した。その結果、70°Cでも非フェノール性 2 量体モデルを分解する触媒反応を見出した。分解物の解析から、ベンジル位のプロトネーションに続く脱水により  $\alpha$ - $\beta$  間の不飽和結合が生成し、そこから、さらに  $\alpha$ - $\beta$  間の開裂が起きてベラトルムアルデヒドを含むモノマーが生成する経路を推定した。また、170°Cマイクロ波反応によりジアステレオマー変換することを見出した。また、このリグニンモデルの分解における触媒量の影響も解析し、170°Cでは、0.1%濃度でも分解するが、5%濃度では 70°Cで分解が大きく進むことを見出した。さらに、木材を可溶化する条件を見出した。この条件において、木粉から、バニリン、ジメトキシベンゾキノン、シリングアルデヒドが生成した。ジメトキシベンゾキノンは、シリングアルデヒドの酸化によっても生成するが、抗腫瘍薬にも関連することから、リグニン変換法として興味深い。ジメトキシベンゾキノンは、リグニン重量当たり 2.3%生成した。モリブデン系のヘテロポリ酸では、ヘテロポリ酸中の Mo(VI)が、Mo(V)に変換し、溶液がモリブデンブルーに変化した。このように、酸触媒としてのみでなく、酸化触媒として機能した。分解は、ヘテロポリ酸の他、ルイス酸も使用したが、分解率はヘテロポリ酸の方が高かった。また、ヘテロポリ酸を用いて木材を分解し、分離したパルプ画分をセルラーゼにより酵素糖化した。前処理物は、クラーソンリグニン、糖組成、 $\alpha$ -セルロース、ホロセルロースを分析した。その結果、ヘテ

ロポリ酸により酵素糖化が促進され、高収率で還元糖が生成する条件を見出した。以上のように、開発した触媒反応により、多様な芳香族分子が生成し、多糖の酵素加水分解も促進されたことから、多糖の糖化・発酵とリグニンから芳香族化学品を生産する両者の目的を満たす反応として有望であると結論された。今後、さらに多様な触媒を合成し、機能スクリーニングするとより高効率なバイオマス変換系が構築できると期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. 渡辺 隆司: 化学資源としてのバイオマス、化学工学、76, 444-448 (2012) (査読有り)  
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019402272>

2. 渡辺 隆司: ウッドバイオリファイナリー、材料、61、668-674 (2012) (査読有り)  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jms/61/7/61\\_668/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jms/61/7/61_668/_article/-char/ja/)

[学会発表] (計3件)

1. 渡辺 隆司: リグノセルロース包括構造解析とマイクロ波を利用したバイオ燃料・機能性物質への変換、分析化学会近畿支部セミナー平成24年度分析化学会近畿支部講演会、2013年02月14日～2013年02月14日、京都府相楽郡精華町
2. 渡辺 隆司: リグノバイオリファイナリーに向けたバイオマスの包括構造解析と変換戦略、エコマテリアル研究会 バイオマス資源からの高度物質生産技術、2012年10月19日～2012、年10月19日、東京
3. Takashi Watanabe: Lignin as a key molecule in biorefineries: Free radical-mediated degradation and

interaction with hydrolases, Biocat 2012: The 6th international conference on biocatalysis, 2012年09月05日～2012年09月05日, ハンブルグ

4. 渡辺 隆司: リグノセルロース包括利用を目指した植物細胞壁の精密構造解析と担子菌、電磁波反応による変換、環境バイオテクノロジー学会シンポジウム、2012年06月26日～2012年06月26日、宇治

[図書] (計1件)

三谷 友彦、渡辺 隆司: バイオマス分解・燃料化、マイクロ波プロセス技術、シーエムシー出版、2011

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 隆司 (Watanabe Takashi)

京都大学・生存圏研究所・教授

研究者番号: 80201200

(2) 研究分担者

無し ( )

研究者番号:

(3) 連携研究者  
無し ( )