

令和元年6月3日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04957

研究課題名(和文) イオン液体をプラットフォームとした木質バイオマスの精密分子変換

研究課題名(英文) Conversion of woody biomass into useful substances using ionic liquid

研究代表者

岸本 崇生 (Kishimoto, Takao)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：60312394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体と有機溶媒との混合溶媒系を用いると、微粉砕化した木質バイオマスを温和な条件で完全に溶解できる。本研究では、微結晶性セルロースをイオン液体/有機溶媒混合溶媒系に溶解し、マイクロ波照射下、酸触媒メタノール分解によりメチルグルコシドに直接変換した。マイクロ波加熱とイオン液体の相乗効果により、メチルグルコシドの収率が大幅に改善した。スギなどの木質バイオマスからもメチルグルコシドへの変換が可能である。さらに、1-オクタノールとセルロースとの反応により、非イオン界面活性剤として工業的に利用されているオクチルグルコシドに変換した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体中に溶解したスギ粉や稲わら、微結晶性セルロースなどの木質バイオマスをマイクロ波加熱により、酸触媒を用いて比較的温和な条件下でアルキルグルコシドに変換した。本研究の進展により、木質バイオマスから付加価値の高い有用化学物質への効率的変換が可能となり、木質バイオマスの利用拡大や、循環型資源による石油などの化石資源の代替などバイオマスリファイナリー技術の発展や地球温暖化防止に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Finely powdered woody biomass is soluble in ionic liquid/co-solvent systems under mild conditions. In this investigation, microcrystalline cellulose was dissolved in ionic liquid/co-solvent system, and converted into methyl glucoside by acid-catalyzed methanolysis under microwave irradiation. Combined use of microwave heating and ionic liquid greatly improved the yield of methyl glucoside. Acid-catalyzed methanolysis of woody biomass was successfully conducted. Acid catalyzed reaction of cellulose and 1-octanol gave octyl glucoside which is one of nonionic surfactants used in industry.

研究分野：木質バイオマス

キーワード：バイオマス イオン液体 マイクロ波

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は室温で液体状の塩であり、繰り返し利用ができるグリーンな溶媒として知られており、陽イオンと陰イオンの組み合わせにより様々な分子設計ができる。木材チップをイオン液体に溶解可能という Rogers らの報告(2007)以来、国内外の研究グループが関連研究に取り組んでいる。そこでは、比較的高温(100~130°C)での長時間処理が行われており、木材成分のランダムな液化・分解が進むことが報告されている。

申請者は、ジメチルスルホキシド(DMSO)やジメチルアセトアミド(DMAc)等の有機溶媒とイオン液体との混合溶媒系を用いると、微粉碎化した木粉を、木材成分の顕著な分解を伴わずに温和な室温下で完全に溶解できることを見出し、NMR スペクトルによるバイオマス(トドマツ、シラカンバ、タケ)成分の解析に利用できることを報告した(J Agri. Food Chem. 2011, Holzforschung 2012, 2013a)。これらの有機溶媒存在下では、セルロースなどの分子量低下を抑制する効果があることも見出している(Holzforschung 2013b, 2015)。

また、酵素処理にも適合性のある新規なアミノ酸型イオン液体を設計し、イオン液体処理したセルロースからのセルラーゼによる初めての配糖体(メチルβ-D-グルコシド)の直接合成にも成功している。

## 2. 研究の目的

イオン液体/有機溶媒混合溶媒系は、多種多様な物質が生じる熱分解等と異なり、木材成分の顕著な分解を伴わずに温和な条件で完全に溶解できるため、セルロースやリグニンの構造を生かした精密分子変換や高分子材料としての利用が可能である。本研究では、この溶解システムを木質バイオマスの精密分子変換のための反応場として使い、バイオマスリファイナリーのためのプラットフォームとして確立することを目的とする。具体的には、以下の項目を検討する。

### (1) 多糖類の精密分子変換による有用化学物質の合成

#### 酵素を用いたセルロースからの配糖体合成

配糖体化は化合物に水溶性・安定性等を付与する手法であり、医薬品にも用いられている。これまでに、新規イオン液体を用いて、セルロースからのメチルグルコシドの直接酵素合成に成功している。このメチルグルコシド合成の反応スケールをあげ、さらに長鎖アルキル基やフェノール類をもつ様々な有用配糖体の効率的な合成法に拡張する。

#### マイクロ波を用いたイオン液体中での多糖類からの配糖体合成

電子レンジに用いられるマイクロ波処理では、イオン化合物の存在下急速加熱が可能であり、反応が促進されることも知られている。イオン液体の特徴を生かし、イオン液体に溶解した多糖類のマイクロ波加熱による配糖体の合成を行う。これまでに、オクタノール存在下のセルロースの酸触媒によるオクチルグルコシド(非イオン界面活性剤)への変換では、オイルバスによる通常加熱と比べて反応時間を大幅に短縮できることを見出している。イオン液体の種類や酸触媒を検討し、効率的な配糖体への変換を検討する。

### (2) リグニンの精密分子変換によるフェノール系基幹化合物への変換

リグニンは、酸処理により低分子化を経てヒパートケトンに変換されることが知られている。この反応をバイオマス変換法の観点から再評価し、ソルベントパルプ化にも使われるギ酸などを用いた酸処理と水素化分解との併用による効率的なフェノール類への変換法として確立することを目的とする。まず、構造の明確なリグニンモデル化合物を用いて反応を明確化し、次いでイオン液体混合溶媒系に完全に溶解したリグニンや木粉を用い、イオン液体を用いない不均一な個体反応と比較する。ギ酸を酸として用いるだけでなく、水素(H<sub>2</sub>)源とした水素化分解を、マイクロ波照射下に同時に行ない、反応の促進と効率化を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 多糖類の精密分子変換による有用化学物質の合成

## 酵素を用いたセルロースからの配糖体合成

アミノ酸型イオン液体で前処理した微結晶性セルロースを、セルラーゼを用いてメチルβ-D-グルコシドへ直接変換した。今回はそのスケールアップを行った。メチルβ-D-グルコシドは、HPLCを用いて定量するとともに、カラムクロマトグラフィーによる単離を行った。

## マイクロ波を用いたイオン液体中での多糖類からの配糖体合成

1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([Amim]Cl)などのイオン液体に溶解したセルロースを、酸触媒を用いてマイクロ波照射下 (Anton Paar 社製 Monowave 30) で、メタノールなどのアルコールと反応させ、アルキルグルコシドに変換した。生成したアルキルグルコシドは、無水酢酸とピリジンでアセチル化後、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

## (2) リグニンの精密分子変換によるフェノール系基幹化合物への変換

Anton Paar 社製 Monowave 300 を用いてβ-O-4 型モデル化合物 (200 mg) を aq. 1,4-dioxane/ 0.2M HCl 中などの条件下で反応させた。反応生成物は TLC を用いて分取し構造を決定した。

## 4. 研究成果

### (1) 多糖類の精密分子変換による有用化学物質の合成

#### 酵素を用いたセルロースからの配糖体合成

アミノ酸型イオン液体である[TBP][Gly]と DMSO との混合溶媒 (1:1, w/w) で前処理したセルロース 1 g を 22.5% MeOH/緩衝液中に攪拌してセルラーゼ (39.1 mg)を用いてメタノールと反応させた。48 時間後反応生成物をシリカゲルカラム (ethyl acetate/2-propanol/water (16:3:1, v/v/v)) で精製したところ 33%の単離収率でメチルβ-D-グルコシドを得た。グラムスケールでもセルロースからメチルβ-D-グルコシドに変換できることが分かった。

#### マイクロ波を用いたイオン液体中での多糖類からの配糖体合成

**メチルグルコシドへの変換:** 微結晶性セルロース(Avicel)をイオン液体に溶解し、マイクロ波照射下で酸触媒を用いてメタノールと反応させ、メチルα, β-グルコシドに変換した。イオン液体を用いない場合は、収率はわずか 5%であったのに対し、イオン液体に溶解させた場合は収率は 42%に向上した。一方、マイクロ波を用いずにオイルバス加熱を行った場合には、収率は 21%に低下した。以上のことから、イオン液体への溶解とマイクロ波照射による相乗効果を確認した。

さらに、この方法をスギ木粉に応用した。全くボールミル処理をしていない場合にはメチルグリコシドの収率はわずか 2.1wt%であったのに対し、8時間のボールミル処理で、収率は 22.5wt%まで上昇した。この時のメチルグルコシドの収率は木粉中のグルコース残基あたり、29.8%であった。

反応温度、反応時間、イオン液体や共溶媒の種類、酸触媒量などを最適化させた結果、スギからのメチルグリコシドの収率は 30.7wt%、メチルグルコシドの収率は、39.5%となり、セルロースからのメチルグルコシドの収率と遜色ない結果が得られた。このとき、メチルキシロシドの収率は 47.9%となった。この最適条件をヤマザクラに適用したところ、ヤマザクラから 38.8%の収率でメチルグルコシドが得られ、スギと同程度の収率でメチルグルコシドが得られることが分かった。さらに、イネわらの処理では、32.7%とやや収率が低いものの、同じようにメチルグルコシドが得られることが分かった。メチルキシロシドについては、ヤマザクラからもイネわらからもスギよりやや低い収率になった。これらの最適化にはさらに検討を要する。

**オクチルグルコシドへの変換:** オイルバス加熱によりイオン液体に溶解した微結晶性セルロースを、メチルグルコシドへの変換反応条件を参考にして、様々な酸触媒を用いてマイクロ波照射下で 1-オクタノールと反応させた。生成したオクチルグルコシドはアセチル化した後、ガスクロマトグラフィー (GC) により定量した。1-allyl-3-

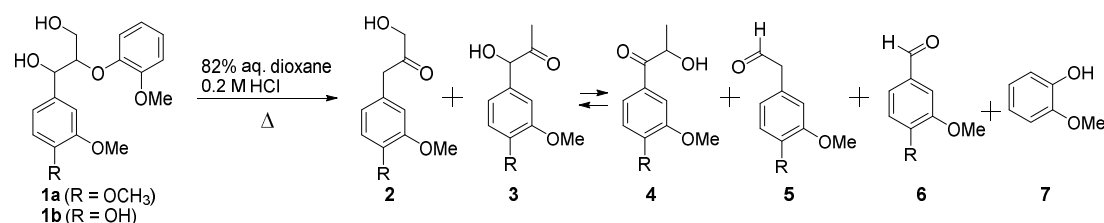
methylimidazolium chloride ([Amim]Cl)などの 11 種類のイオン液体を検討した結果、[Amim]Cl が最適であった。酸触媒の検討では、有機酸、無機酸、固体酸、ルイス酸を反応に用い、(+)-カンファースルホン酸 (0.5 当量) が最適であった。1-オクタノールは 10 当量から 50 当量の間で量の検討を行ったが、30 当量が最適であることが分かった。8 種類の非プロトン性極性有機溶媒をイオン液体の共溶媒として用いた結果、*N*-メチル-2-ピロリドン (3/1 = w/w) が最適であった。共溶媒を用いなかった場合、最適なマイクロ波照射温度と時間は 110 °C、80 分であった。しかし、共溶媒を用いた場合、120 °C、80 分となったことから、共溶媒は反応を遅らせる一方で、収率を向上させる傾向があることが分かった。メチルグルコシドへの変換より反応収率が低いとされるオクチルグルコシドへの変換は、最適条件下で 43% となり、メチルグルコシドの最高収率 42% と同等であった。

## (2) リグニンの精密分子変換によるフェノール系基幹化合物への変換

82% 1,4-dioxane/0.2 M HCl 溶液中でのリグニンモデル化合物の反応

アシドリシスの一般的な手法を用いて、β-*O*-4 型リグニンモデル化合物の解重合を行い、酸加水分解で起こりうる反応ルートと生成される単量体分解物の解明を試みた。

β-*O*-4 型モデル化合物 **1a** または **1b** を、2M HCl 水溶液が 0.2M になるよう 1,4-ジオキササンで希釈した 82% 1,4-ジオキササン中で、85 °C、24 時間反応させたところ、6 種類の単量体分解生成物の生成を確認した(図)。原料の非フェノール性リグニンモデル化合物 **1a** が 32wt%、Hibbert のケトン **2**, **3**, **4** が 9wt%、モノマー **5**, **6** が 5wt%、グアイアコール **7** が 3wt% の収率で得られた。オイルバス加熱の代わりにマイクロ波で加熱し、反応温度を 180 °C に上げ、反応時間を 1 分 20 秒間に短縮して反応させたところ、**1a** は無くなり、**2**, **3**, **4** が 16wt%、**5**, **6** が 6wt%、**7** が 1wt% の収率で生成された。この条件でフェノール性モデル化合物 **1b** の反応を行ったところ、原料は無くなり、**2**, **3**, **4** が 24wt%、**5**, **6** が 6wt%、**7** が 2wt% の収率で生成された。以上のように、マイクロ波を用いた反応では、高温短時間で反応させることにより、モノマー収率の向上と反応時間の大幅な短縮が可能であることが分かった。



### 90%ギ酸水溶液によるリグニンモデル化合物の反応

塩酸の代わりにギ酸を用いて反応を行った。フェノール性β-*O*-4 型リグニンモデル化合物 **1b** をギ酸 : 水 (9/1=v/v, 8 mL) に溶解させ、オイルバス加熱により、110 °C で 2 時間反応させたところ、解重合は進行せず、分子内縮合が起こり、ジヒドロベンゾフランタイプの化合物が 16% の収率で生成されることがわかった。一方、オイルバスの代わりにマイクロ波で加熱し、140 °C で 2 分間反応させたところ、ジヒドロベンゾフランタイプの化合物は 23% の収率で得られた。これらの反応条件ではギ酸による解重合は起こらず、モノマーは得られなかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Mafuyu Saito, Takao Kishimoto, Masahiro Hamada, Noriyuki Nakajima, Daisuke Urabe, Enzymatic synthesis of methyl β-D-glucoside directly from cellulose pretreated with bio-compatible amino acid ionic liquid/cosolvent. *Holzforchung*, 72(12), 1025-1030 (2018).

Juan Tao, Takao Kishimoto, Masahiro Hamada, Noriyuki Nakajima, Enzymatic synthesis of methyl β-D-glucoside directly from cellulose pretreated with bio-compatible amino acid ionic liquid/cosolvent. *Holzforchung*, 71(1), 21-26 (2017).

〔学会発表〕(計 17 件)

岸本崇生、樋口未来、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波加熱による セルロースのオクチルグルコシドへの直接変換」、セルロース学会第 26 回年次大会、2019.7.11-12 (福岡)

岸本崇生：「イオン液体中でのマイクロ波処理による リグノセルロースの有用物質への変換」、富山県立大学研究協力会リエゾンサポーター交流会、2018.11.20 (富山)

岸本崇生：「イオン液体中でのマイクロ波加熱による リグノセルロースのメチルグリコシドへの変換」、第 16 回北陸化学者談話会、2018.9.8-9 (大阪)

斉藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体に溶解した木質バイオマスのマイクロ波加熱によるメチルグルコシドへの変換」、セルロース学会第 25 回年次大会、2018.7.4-6 (宇治)

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波加熱によるリグノセルロースのメチルグリコシドへの変換」、第 68 回日本木材学会大会 (京都大会)、2018.3.14-16 (京都)

岸本崇生：「イオン液体中でのマイクロ波加熱によるスギ木粉からのメチルグリコシドの調製」、第 2 回動的木材化学懇談会、2017.12.2-3 (天橋立)

斉藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波照射によるスギ木粉からのメチルグリコシドの合成」、第 62 回リグニン討論会、2017.10.26-27 (名古屋)

M. Saito, T. Kishimoto, M. Hamada, N. Nakajima, D. Urabe, Direct transformation of cellulose to methyl glucopyranoside by microwave heating in ionic liquid, The 4th International Cellulose Conference, Fukuoka, Oct 17-20, 2017

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波加熱によるスギ(Cryptomeria japonica)木粉からのメチルグリコシドの合成」、2017 年度 日本木材学会 中部支部大会、2017.10.12-13 (福井)

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波加熱によるセルロースのメチルグルコシド への効率的変換」、平成 29 年度有機化学北陸セミナー、2017.10.6-7 (あわら)

岸本崇生：「イオン液体中でのマイクロ波照射による セルロースの化学変換」、第 15 回北陸化学者談話会、2017.9.9-10 (福井)

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行、占部大介：「イオン液体中でのマイクロ波加熱によるセルロースのメチルグルコシドへの直接変換」、セルロース学会第 24 回年次大会、2017.7.13-14 (岐阜)

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行：「酸触媒を利用したリグノセルロースの低分子化の検討」、第 67 回日本木材学会大会、2017. 3 (京都)

岸本崇生：「イオン液体への木質バイオマスの溶解と細胞壁成分の解析および変換」、第 6 回先進素材開発解析システム (ADAM)シンポジウム、2017.1 (宇治)

岸本崇生、T. Juan、濱田昌弘、中島範行：「イオン液体へのセルロースの溶解とメチルグルコシドへの変換」、第 1 回動的木材化学懇談会、2016.11 (宇奈月)

齋藤真冬、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行：「O<sub>4</sub>型リグニンモデル化合物のアシドリシスによる解重合反応」、平成 28 年度有機化学北陸セミナー、2016. 10 (金沢)

T. Juan、岸本崇生、濱田昌弘、中島範行：「イオン液体へのセルロースの溶解と酵素によるメチルグルコシドへの変換」、第 14 回北陸化学者談話会、2016.9 (京都)

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

なし

取得状況（計 0 件）

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 聡

ローマ字氏名：Satoshi Suzuki

所属研究機関名：富山県農林水産総合技術センター

部局名：木材研究所

職名：副主幹研究員

研究者番号（8桁）：50446639

研究分担者氏名：榎本 有希子

ローマ字氏名：Yukiko Enomoto

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院農学生命科学研究科（農学部）

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90726530

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。