

バイオマス固形燃料の高品質化を指向したセルロースの光改質法の開発

近畿大学 理工学部 理学科化学コース 教授 佐賀 佳央

1. 緒言

セルロースは植物などに豊富に含まれるバイオマスであり、地球上に最も豊富に存在する炭素資源のひとつであるため、脱炭素社会の形成のためにはセルロースの有効利用が重要である。また、植物などでのセルロースの生合成の観点から考えるとセルロースは環境低負荷型物質と位置付けられ、セルロースの利活用は環境問題の視点からも重要になってくると考えられる。しかし、セルロースは現状ではそれほど利活用が進んでいない未利用バイオマスであり、このようなバイオマスの積極的な利活用は今後の持続可能型社会を形成していくうえで必要であると考えられる。したがって、「地球上に存在量が多いにもかかわらず利活用があまり進んでいないセルロースを具体的にどのように利活用していくか？」はバイオマス研究分野における重要課題のひとつであり、基礎と応用の両面で研究を推進すべきである。

セルロースは、 β -D-グルコピラノースが1位と4位でグリコシド結合（ β 1 $\rightarrow$ 4結合）を形成した鎖状の高分子である（図1）。 α -D-グルコピラノースが同様に1位と4位でグリコシド結合で連結した高分子であるアミロースは、食用として主に利用されているのに対して、人間はセルロースを分解する酵素を持たないために、セルロースは非食用バイオマスと位置づけられる。そのため、セルロースの利活用は食糧の用途とは競合せず、今後直面する可能性がある食糧問題を避けることが可能である。そのため、セルロースそのもの、またはセルロースの化学的改質による高分子材料の開発や、セルロースの分解によるグルコースなどの低分子炭素化合物の生産について、精力的に研究が進められている。

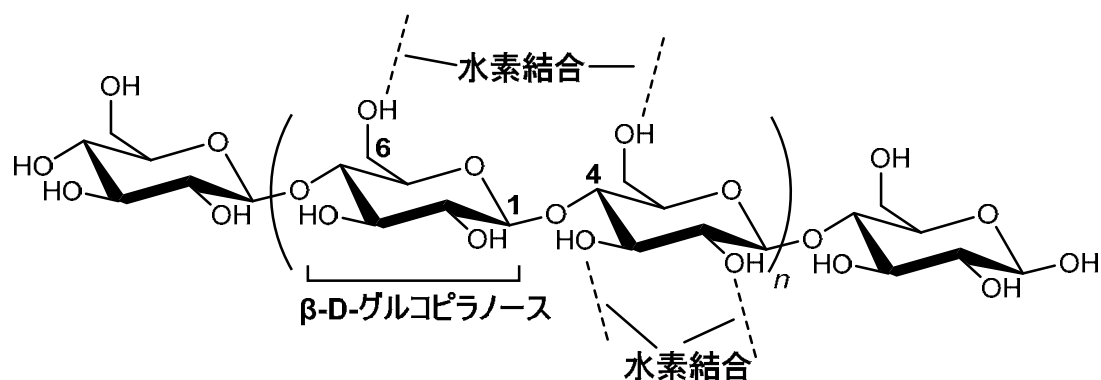


図1 セルロースの構造の模式図

(セルロースの高分子鎖同士で強固な水素結合を形成している.)

このような重要課題に取り組むための大きな障壁のひとつは、セルロースの強固な結晶性である。セルロースは β -D-グルコピラノースが連結する高分子鎖の間で多数の水素結合を形成し結晶性を発現している。そのため、セルロースの改質や分解の効率は一般的に低い場合が多い。このような問題に対して、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が高いプロセスでのセルロース処理が行われる場合が見受けられる。そのような状況で、環境への負荷が低いプロセスでセルロースを改質または分解する方法論の開発は、セルロースの今後の有効利用に資すると考えられる。

本研究では、セルロースを多量に含むバイオマスを固形化したバイオマス固形燃料に着目した。バイオマス固形燃料は、石炭コークスに代わる環境低負荷型の固形燃料として注目されている。しかし、セルロースに多く含まれる酸素原子の存在は、バイオマス固形燃料の高密度化や燃焼効率に悪影響を与えると考えられる。そのため、セルロースに含まれる酸素含有率が低減するような改質は、バイオマス固形燃料の高品質化に有用と考えられる。しかし、このようなセルロース改質においても、セルロースの強固な結晶性は大きな障害となる。この障害に対して、イオン液体がセルロースの結晶構造を解きほぐす性質を有することが見出され、セルロースの改質や分解の前処理法としての応用が期待されている¹。しかし、イオン液体は生体毒性がある場合があり、また高価なことから、代替方法が求められている。そのような状況で、深共晶溶媒が注目されている²。深共晶溶媒は2002年にAbbottらによって報告³されたユニークな溶媒であり、水素結合ドナー分子とアクセプター分子を適切な割合で混合することで融点が大きく低下して液体となったものである。深共晶溶媒はイオン液体と類似した性質を示しながら、生体毒性が低い安価な物質の混合で作成できる利点がある。そこで本研究では、イオン液体や深共晶溶媒によってセルロースを処理することで結晶性を低下させ、セルロース改質の効率を向上させるための前処理法の指針を得ることを目指した。本報告では、深共晶溶媒によるセルロース処理について主に報告する。

また、バイオマス固形燃料の高品質化を環境低負荷型プロセスで達成することを目指して、セルロースの脱酸素化反応を可視光エネルギーで行う改質プロセスを開発し、酸素含有率が低下したセルロース誘導体を調製する指針を得ることを目指した。そのために、上記のような前処理を施したセルロースを2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)で酸化処理を行うことで、グルコピラノースの6位の第1級ヒドロキシ基(図1)をカルボキシ基に変換し⁴、そのカルボキシ基を光レドックス触媒を用いた可視光駆動型の光脱炭酸反応によって除去⁵することによるセルロースの改質について研究を推進した。

2. 深共晶溶媒によるセルロース処理

結晶性セルロースを深共晶溶媒によって分散処理を行うことで、結晶性セルロースに与える影響を検討した。結晶性セルロースはAvicel PH-101を用いた。また、深共晶溶媒として、塩化コリンと尿素の混合によって液体となったものを主に用いた。塩化コリンと尿

素の融点はそれぞれ 302℃と 133℃であるが、適切な割合で混合することで融点が大幅に低下し、モル比 1:2 の場合での融点は 12℃になり常温では液体として取り扱える³(図 2)。

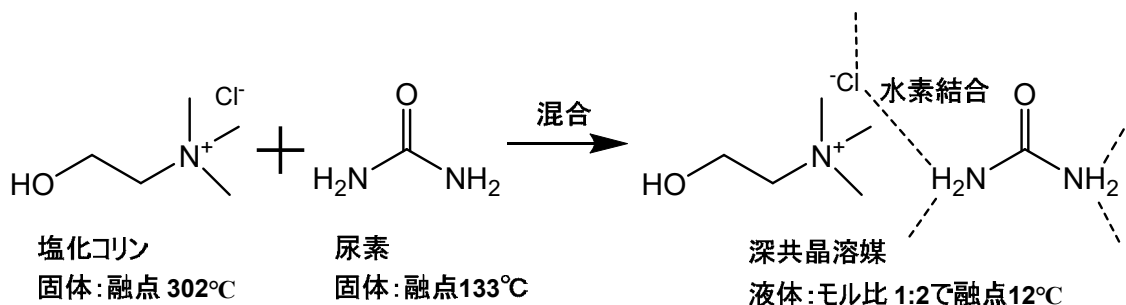


図 2 塩化コリンと尿素からなる深共晶溶媒の模式図

そこで、塩化コリンと尿素をモル比 1:2 で混合し攪拌することで液体状態になった深共晶溶媒を作成した。その深共晶溶媒 20 g にセルロース 1 g を加え、1 時間攪拌した。この攪拌操作では溶液は濁った状態であり、セルロースはこの深共晶溶媒の量では完全には溶解しないことが示された。その後、この分散溶液を蒸留水で希釈することで深共晶溶媒の構成成分を溶解させたのちに遠心分離を行った。この操作を繰り返し行うことで深共晶溶媒を除去しセルロースを洗浄した。沈殿として回収したセルロースの乾燥重量を電子式水分計（島津製作所 MOC63u）で測定し、深共晶溶媒による分散処理後のセルロースの回収率を求めた。その結果、セルロースの回収率は $96.5 \pm 1.7\%$ （3 回の実験の平均）であり、ロスなくセルロースを回収できることを示した。このことから、深共晶溶媒での分散処理によって、セルロースの低分子化による水溶性物質はほとんど生成していないことが示唆された。また、結晶性セルロースの深共晶溶媒への溶解性を向上させることを目指して、深共晶溶媒の塩化コリンと尿素の組成比を変化させた場合や、深共晶溶媒にリチウムイオンを共存させたときの影響⁶について検討したが、結晶性セルロースの完全な溶解には至らなかった。

3. セルロースの TEMPO 酸化

セルロースを酸化剤 TEMPO で処理することで、グルコースの 6 位の第 1 級ヒドロキシ基をカルボキシ基に変換する反応を行った。まず、セルロースを蒸留水に懸濁させ、TEMPO、臭化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液の pH を 10 に保ちつつ、室温で所定時間、攪拌した。その後、反応溶液の遠心分離を行い、セルロース画分を沈殿物として回収した。この沈殿物を蒸留水に懸濁させ遠心分離を行う操作を繰り返すことで、セルロース画分の洗浄を充分に行った。沈殿として得られたセルロース画分を吸引ろ過によって洗浄、回収を行った後に乾燥させた。得られたセルロース画分をヌジオール法で赤外分光 (FT-IR) 測定（島津製作所 IRSpirit- LX）を行い、反応前のセルロースと比較することで TEMPO 酸化反応の進

行状況を調べた。TEMPO 酸化反応前後のセルロースの FT-IR スペクトルを図 3 に示す。これらのスペクトルは、TEMPO 酸化反応前後でセルロースの構成単位であるグルコースはほとんど変化していないという推測をもとに、 1000 cm^{-1} 付近のグルコースのピラノース環やグリコシド結合の重なりによるシグナルで規格化して比較した。TEMPO 酸化反応後のセルロースの FT-IR スペクトルでは、 $1720\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボキシ基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来するシグナルが観測された(図 3 中)。このシグナルは、TEMPO 酸化反応前のセルロースの FT-IR スペクトル(図 3 上)には存在せず、TEMPO 酸化によってグルコースの 6 位に存在する第 1 級ヒドロキシ基がカルボキシ基に変換されたことが示された。深共晶溶媒でセルロースを分散処理した後に TEMPO 酸化を行ったセルロースにおいても、 $1720\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボキシ基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来するシグナルがみられた(図 3 下)。しかし、そのシグナル強度は深共晶溶媒での分散処理をしていない場合から顕著な増大は見られなかった。したがって、この条件でのセルロースの深共晶溶媒による分散処理は、セルロースの 6 位ヒドロキシ基の酸化反応の効率をあまり向上させていないことが示された。今後、深共晶溶媒によるセルロース処理の詳細な条件検討が必要と考えられる。

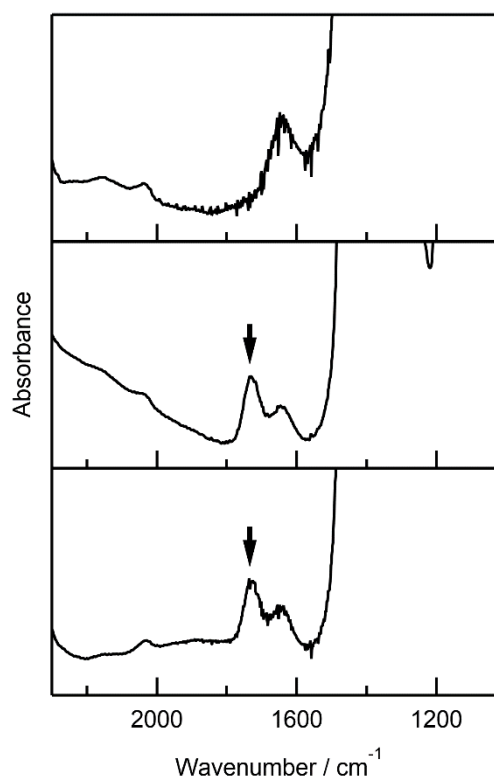


図 3 TEMPO 酸化反応前後のセルロースの FT-IR スペクトル
 反応前のセルロース (上)
 TEMPO 酸化を行ったセルロース (中)
 深共晶溶媒での分散処理を行った後に
 TEMPO 酸化を行ったセルロース (下)
 (これらのスペクトルは、 1000 cm^{-1} 付近のグルコースのピラノース環やグリコシド結合の重なりによるシグナルで規格化した。
 TEMPO 酸化によって生じたカルボキシ基のシグナルを矢印で示す。)

4. TEMPO 酸化セルロースの光改質のための機能性色素

TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基を可視光による光レドックス反応で除去することによるセルロースの光改質法の開発を進めた。そのための光レドックス反応の触媒として働く色素分子として、当該分野で汎用されるトリス 2,2'-ビピリジルルテニウム (II) 錯体⁷や 9-メシチル-10-メチルアクリジニウム⁸に加えて、光合成生物に含まれるクロロフィルを誘導体化して用いることを検討した。クロロフィル誘導体は、自然界に大量に存在する天然クロロフィルを原料として調製することができるため、環境低負荷型の光レドックス触媒として期待できる。また、優れた光物理化学的特性を有する天然クロロフィル⁹は機能性色素開発のリード化合物と位置付けることができ、光機能に重要なテトラピロール環の置換基や中心金属を変換することで、光吸収特性や光レドックス触媒活性などの光機能をチューニングできる。そこで本研究では、クロロフィル誘導体をセルロースの

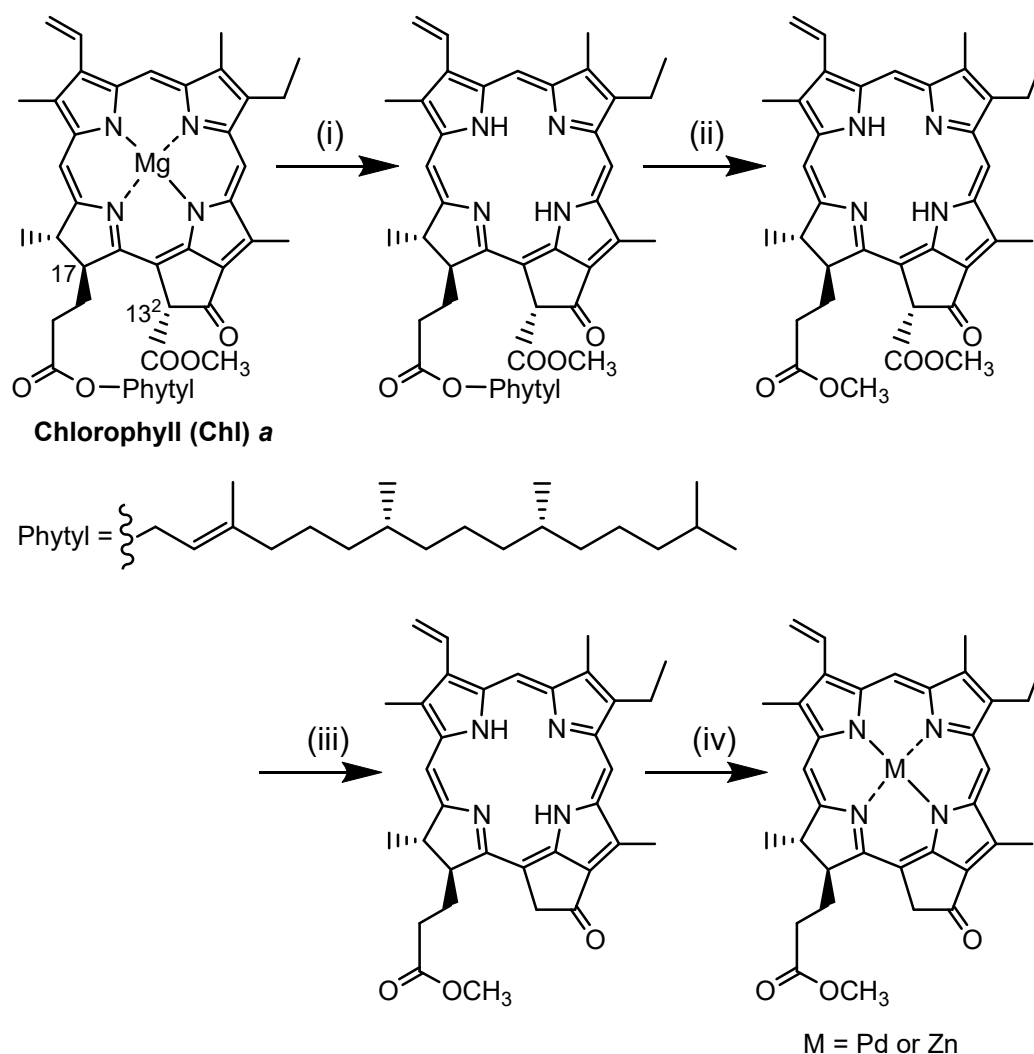


図4 クロロフィル誘導体の合成スキーム (i) 2% HCl (ii) CH₃OH, H₂SO₄
(iii) γ -collidine, reflux (iv) M(CH₃COO)₂, M = Zn or Pd

光改質のための光触媒へ応用することを視野に入れて誘導体化を行った。

本研究で実施した天然クロロフィルの誘導体化のスキームを図 4 に示す。酸素発生型光合成生物から抽出したクロロフィル *a* を酸性条件で処理することで中心に配位している Mg を除去した後に、17 位に存在するフィチル鎖をエステル交換によってメチルエステルに変換した。その後、 γ -コリジン中で還流することで 13² 位のメトキシカルボニル基を除去し、安定な誘導体であるメチルピロフェオフォルバイド *a* を合成した。また、このメチルピロフェオフォルバイド *a* を酢酸亜鉛または酢酸パラジウムと暗所、室温で攪拌することで、クロリン環の中心に亜鉛またはパラジウムを配位させた誘導体を合成した。得られた 3 種類の誘導体の可視吸収スペクトルは 400~450 nm 付近と 630~670 nm 付近にそれぞれソーレ帯と Q_y 帯の強い吸収を示した。このスペクトル特性から、これらの誘導体は青色光と赤色光によって駆動する光レドックス触媒への応用が可能であると考えられた。また、クロリン環中心への金属挿入によって、クロロフィル誘導体の吸収帯の調節が可能であった。あわせて、クロリン環中心に配位したパラジウムの重原子効果¹⁰によって、パラジウム配位メチルピロフェオフォルバイド *a* は励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差が起りやすく、光レドックス触媒反応の高効率化も期待できる。

5. TEMPO 酸化セルロースの光改質

TEMPO 酸化セルロースの光改質として、TEMPO 酸化によってセルロースに導入したカルボキシ基を可視光による光レドックス反応で除去する反応を行った。ここでは、光レドックス触媒として 9-メシチル-10-メチルアクリジニウムを用いた研究について報告する。

TEMPO 酸化セルロースをメタノールと水の混合溶媒に分散させ、光レドックス触媒である 9-メシチル-10-メチルアクリジニウムを、4-イソプロピルベンゼンチオールと塩基ともに加えて、青色 LED を照射しながら一晩攪拌した。その後、反応液を吸引ろ過しセルロース画分を分離した後に繰り返し洗浄し、反応後の TEMPO 酸化セルロースを固体として回収した。その反応した TEMPO 酸化セルロースをヌジョール法で FT-IR 測定（島津製作所 IRSpirit-LX）を行い、TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基の状態を調べた。青色光照射前後のセルロースの FT-IR スペクトルを図 5 に示す。青色光照射前の TEMPO 酸化セルロースに存在した 1720~1730 cm⁻¹ 付近のカルボキシ基の C=O 伸縮振動のシグナル（図 5 上）が、9-メシチル-10-メチルアクリジニウムの存在下で青色光を照射することで消失した（図 5 下）。また、FT-IR スペクトルでのグルコース由来のシグナルは、青色光照射によって大きく変化することはない。これらの結果から、TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基を可視光によって除去することが可能なことが示された。また、この光レドックス反応の後処理はろ過による回収と洗浄のみであるが、そのような簡便な操作によって純度が高い改質セルロースを得られる可能性が示唆された。これらの成果は、セルロースの光改質法の開発に寄与しうると考えられる。

6. 総括

本研究では、バイオ固形燃料の高品質化を指向して、セルロースに含まれる酸素含有率が低減するような改質を環境低負荷型プロセスで行う方法論の開発を目指し検討を進めた。この方向性を進めるうえで、TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基を可視光によって除去するセルロースの光改質を研究した。また、このようなセルロース改質の障害となるセルロースの結晶性を環境低負荷型プロセスで低下させるための前処理法として、セルロースの深共晶溶媒での分散処理について主に検討した。結晶性セルロースを塩化コリンと尿素をモル比 1:2 で混合した深共晶溶媒に分散させ攪拌後に回収したところ、ほぼロスなく回収できることが示された。しかし、この深共晶溶媒による分散処理を行ったセルロースの TEMPO 酸化では反応効率はそれほど向上せず、深共晶溶媒による結晶性セルロースの前処理法の最適化が今後求められる。TEMPO 酸化セルロースを光レドックス触媒の共存化で青色光を照射したところ、TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基が脱離していることが示唆された。したがって、可視光によるセルロース改質の可能性が期待できる。本研究の成果をもとにセルロースの環境低負荷型の光改質プロセスを確立し、バイオマス固形燃料の高品質化やセルロースの機能性材料への応用などを今後推進することで、未利用バイオマスであるセルロースの有効利用が期待でき持続可能型社会の形成の一助となることが期待できる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2023 年度技術研究助成のご支援によって実施されました。ここに感謝いたします。

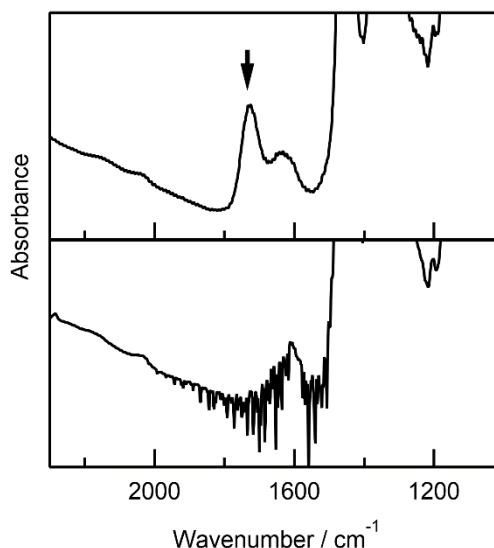


図5 光改質反応前後の TEMPO 酸化セルロースの FT-IR スペクトル

青色光照射前の TEMPO 酸化セルロース (上)、TEMPO 酸化を行ったセルロースを 9-メシチル-10-メチルアクリジニウムと共存させて青色光を照射したサンプル (下) (これらのスペクトルは、1000 cm⁻¹ 付近のグルコースのピラノース環やグリコシド結合の重なりに由来するシグナルで規格化した、TEMPO 酸化セルロースに存在するカルボキシ基のシグナルは矢印で示す。)

参考文献

- [1] Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4974–4975 (2002).
- [2] Hansen, B. B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J. M.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B. W.; Gurkan, B.; Maginn, E. J.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T. A.; Baker, G. A.; Tuckerman, M. E.; Savinell, R. F.; Sangoro, J. R. *Chem. Rev.* **121**, 1232–1285 (2020).
- [3] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.* 70–71 (2002).
- [4] Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules* **5**, 1983–1989 (2004).
- [5] Yoshimi, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **342**, 116–130 (2017).
- [6] Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S.; Staiger M. P. *Chem. Rev.* **109**, 6712–6728 (2002).
- [7] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **113**, 5322–5363 (2013).
- [8] Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **116**, 10075–10166 (2016).
- [9] Scheer, H. *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications* (Grimm, B.; Porra, R. J.; Rüdiger, W.; Scheer, H., Eds.) pp 1– 26, Springer, Dordrecht, The Netherlands (2006).
- [10] Drzewiecka-Matuszek, A.; Skalna, A.; Karocki, A.; Stochel, G.; Fiedor, L. *J. Biol. Inorg. Chem.* **10**, 453–462 (2005).