

氏名 神林 徹

題目 : Morphological and topochemical study on woody biomass treated with ionic liquid
(イオン液体処理木材に関する組織形態的及びトポ化学的研究)

本研究は、イオン液体処理木材に対して各種顕微鏡技術を駆使した微細構造観察及び局所化学分析を行い、イオン液体中での木材の液化反応メカニズムを細胞レベルで研究・考察したものである。

Chapter 1: General introduction (序論)

化石資源の消費に伴う環境問題や資源の枯渇が深刻化する現代において、再生産可能な有機資源である木質バイオマスを有用化学物質へと変換するバイオリファイナリー技術の確立は、脱化石資源及び循環型社会の構築に向けた重要な課題である。既存の手法に対して更なる改良が求められる中、イオン液体を反応媒体とした木質バイオマスの革新的な化学変換法が提案されている。イオン液体技術の実用化に向け多くの基礎研究がなされており、イオン液体中における木材の液化反応機構は徐々に解明されてきた。しかし、これまでの研究は木粉をベースにした分子レベルでの分析が主であり、細胞レベルでの検討はほとんど行われていない。木材は多層構造をとる多様な細胞で構成される不均一な構造体であるため、個々の細胞壁内で生じるイオン液体との相互作用に関する情報は、木材とイオン液体の反応メカニズムを考える上で重要である。本研究では、イオン液体処理による木材の液化反応機構の一端を明らかにするため、イオン液体処理過程における液化反応をモルフォロジー及びトポケミストリーの観点から検討した。

Chapter 2: Microscopic study on woody biomass after treatment with the ionic liquid,

1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([C2mim][Cl])

(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([C2mim][Cl])処理木材に対する顕微鏡分析)

セルロース溶解能を有するイミダゾリウム型イオン液体である[C2mim][Cl]により処理した木材に対して各種顕微鏡分析を行った。光学顕微鏡による組織形態観察からは、ブナの木部繊維、道管、柔細胞ではそれぞれ異なる膨潤挙動をとり、特に木部繊維で顕著な反応が生じ著しく膨潤することが判明した。走査型電子顕微鏡を用いた微細構造観察からは、道管相互壁孔は閉塞するが道管放射組織間壁孔は閉塞せずに壁孔膜が破壊されることが確認された。様々な樹種を比較した結果、細胞壁の膨潤挙動や微細構造変化は樹種に依存し多様であることが示された。顕微ラマン分光分析からは、[C2mim][Cl]は組織構造を保持した状態で木材成分を液化させ、このとき多糖類はリグニンに優先して反応することが明らかとなった。また、

[C2mim][Cl]処理後の細胞間層には他の壁層と比較して多くのリグニンが残存しており、[C2mim][Cl]に対する高い耐性が示唆された。さらに、細胞壁中でセルロースの結晶構造がI型からII型に転移すること、[C2mim][Cl]のアニオンが主にリグニン含有率が高い領域に取り込まれ定着することが確認された。ラマンスペクトルの変化挙動は細胞の種類により差異が見られ、柔細胞を構成する化学成分は他の細胞のものと比較して溶出あるいは変質しにくいことが明らかとなった。

Chapter 3: Microscopic study on woody biomass after treatment with the ionic liquid, 1-ethylpyridinium bromide ([EtPy][Br])

(1-エチルピリジニウムブロミド([EtPy][Br])処理木材に対する顕微鏡分析)

イオン液体となり得るカチオンとアニオンの組み合わせは無数に存在するため、概してイオン液体といえども構成イオンにより物性や機能は多様である。本章では、木材液化性を示しリグニンに対して優先的に反応するピリジニウム型イオン液体である[EtPy][Br]が木材細胞壁に及ぼす影響を各種顕微鏡により解析した。細胞壁の膨潤挙動を測定した結果、[EtPy][Br]は細胞壁を膨潤させるが膨潤能は[C2mim][Cl]に劣っていた。また、微細構造変化は[C2mim][Cl]処理の場合とは異なり、壁孔に大きな影響は無いが、いぼ状層が液化され繊維細胞の二次壁には微細な小孔が形成される様子が確認された。セルロースの結晶構造については、[EtPy][Br]処理過程でほぼ変化しなかった。また、細胞間層に分布するリグニンは[EtPy][Br]に対して高い抵抗性を示したが、分子構造が部分的に変化することが明らかとなった。さらに化学成分マッピングを行った結果、細胞内腔付近にリグニンが多く残存することが判明した。以上の結果から、イオン液体が木材細胞壁に及ぼす作用はイオン液体の種類により異なり、細胞壁の液化に伴う組織形態変化はイオン液体の性質に大きく影響されることが示された。

Chapter 4: Microscopic study on reaction wood treated with ionic liquid

(イオン液体処理あて材に対する顕微鏡分析)

傾斜した樹幹や枝では、あて材と呼ばれる異常組織が形成される。あて材の細胞壁構造や物理的・化学的性質は正常材と異なり、利用上様々な欠点が生じるため、あて材の利用は進んでいない。あて材の効果的な化学変換プロセスを確立することで、樹木全体を無駄なく効率的に利用できると考えられる。本章では、第2章と第3章で用いた[C2mim][Cl]及び[EtPy][Br]とあて材細胞壁の相互作用を顕微的手法により評価した。針葉樹の傾斜下部に形成される圧縮あて材は、正常材に比べて両イオン液体処理において組織形態変化は小さかった。しかし、[C2mim][Cl]処理ではセルロースの結晶領域が非晶化され多糖類の減少も確認されたことから、圧縮あて材は組織構造を比較的保持しながら液化されることが明らかとなった。また、S₂外層領域及び細胞間層のリグニンは両イオン液体に対して反応性に乏しいことが判明した。一方、広葉樹の傾斜上部に形成される引張あて材は、[C2mim][Cl]処理過程で細胞壁が著しく変形し、特にゼラチン層が迅速に液化された。[EtPy][Br]処理では多糖類への影響は少なく、選択的に脱リグニンが進行した。

Chapter 5: General conclusions (総括)

本研究では、イオン液体処理木材に対して各種顕微鏡を用いた組織形態・トポ化学分析を試み、イオン液体処理による木材の反応を細胞レベルで明らかにした。[C2mim][Cl]処理ではセルロースに富む部位で液化が進行するのに対し、[EtPy][Br]処理ではリグニン含有率の高い部位が優先的に液化されることが確認された。また、イオン液体と木材の相互作用に関して樹種や組織、壁層による依存性が示され、イオン液体処理過程における木材の液化反応は細胞レベルで極めて不均一であることが明らかとなった。本研究は、イオン液体と木材の相互作用をマクロな視点から明らかにしたものであり、イオン液体処理による木材の化学変換を細胞レベルでより厳密に制御できる可能性を示した。さらに分子レベルでの反応挙動に関する知見と融合し、イオン液体中での木材の液化反応機構をより詳細に把握することで、イオン液体を用いた木材の新規化学変換法の確立を達成できるものと考えられる。