

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06162

研究課題名(和文)木質バイオマス由来機能性化学物質の創生

研究課題名(英文)Production of the functional chemical substances derived from woody biomass

研究代表者

米田 夕子(Yoneda, Yuko)

静岡大学・農学部・准教授

研究者番号：90638595

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)：リグニン-糖複合体(Lignin-Carbohydrate Complex、以降LCCと略す)に着目し、木質バイオマス(木粉)から界面活性を有する物質の創成を目的として研究を実施した。まず、木粉から目的の物質を分離する処理工程において、LCC特有の化学構造が失われることのない処理法を開発する必要があった。そのため、木粉中に存在するLCCを、木粉中に存在する状態において検出可能となるような特徴を見いだすことを試みた。木粉から得た画分について、別途化学合成したLCC断片モデル化合物の情報と対比させて解析した結果、得た画分中にLCCが存在する可能性が大きいことが推察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、これまでは化学的にはセルロース、ヘミセルロース、リグニン、抽出成分というように、物質ごとに分けて取り扱われてきた木質バイオマスを総体として捉え、新たに有意な価値を発見することである。そこで、リグニン-糖複合体(LCC)に着目し、木粉からLCCを分離する際にその化学構造を損なわずに利用できる可能性を示した。社会的意義としては、木質バイオマスを有効に活用するための技術開発に寄与し、木質バイオマスの価値を高める可能性を広げた。本研究成果は、木質バイオマス利用関連産業において、持続可能な材料やプロセスの開発に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research was the production of materials having surfactant function from woody biomass (wood powder) focusing on Lignin Carbohydrate Complex (LCC). A variety of LCC fragment model compounds were chemically synthesized. These compounds were needed to optimize the process to separate LCC from wood powder without losing the unique chemical structure of LCC. Useful physicochemical information on LCC-specific chemical structures was collected from these compounds. By analyzing the fractions obtained from wood powder and comparing the information with synthesized model compounds, it was speculated that LCC likely existed in the wood powder.

研究分野：木質科学

キーワード：リグニン-糖複合体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境負荷低減のため石油資源からの脱却が喫緊の課題となる中、エネルギー生産、ケミカルマテリアル製造などにおいて木質資源の代替活用は大きなテーマである。木質資源の化学的利用を目指したアプローチでは、木質資源に混在するさまざまな化学成分の中から、所望の成分のみを単離・精製して利用することが一般的である。この場合、各成分の完全な分離は容易ではなく、また、分離プロセスにおいて所望しない成分は廃棄されている。

### 2. 研究の目的

従来の木質資源化学利用では所望の化学成分のみを単離・精製して利用する。そのため、元来木質資源の有する貴重な化学構造やその構造を含有する成分が、分離プロセスにおいて喪失されてしまうことがある点について見過ごされてきた。この放棄されてきた成分の中には、石油資源から製造しようとする膨大なエネルギーを要するような精密な化学構造を有する化学物質も少なくない。このような化学構造をできるだけ温存し利用するという理念に基づき、リグニン-糖複合体 (Lignin-Carbohydrate Complex、以下 LCC と略す) から化学工業製品を創出することを研究の目的とした。

LCC は、親油性である芳香族炭化水素を多数含むリグニンと親水性の単糖類の重合体である多糖類とが結合した高分子である。LCC を低分子化すれば、理論上では親油性部分と親水性部分が結合した低分子の両親媒性物質が得られる。両親媒性化学物質は界面活性剤として利用でき、シャンプーや洗剤などの生活用品から、浸透剤・分散剤・潤滑剤などの工業用化成品に至るまで、さまざまな用途に広範囲で用いられている。化学工業製品としての界面活性剤の多くは石油由来であるが、界面活性機能をもつ物質は自然界にも広く存在する。ペプチドや糖など生物由来物質を利用した界面活性剤が実際に工業的に生産されている。

研究の最終的な目標は、木質バイオマスから実際に両親媒性を顕わす溶剤可溶性化学物質を創出することである。研究期間内では、化学構造において潜在的に親油性と親水性をもつ LCC を木質資源から分離し界面活性剤を生産する技術開発において、もっとも基礎的知見となる高分子 LCC の低分子化技術を確立することを目的とする。分子サイズが小さい化学物質は、溶剤への溶解度が大きい。そのため低分子 LCC は溶媒可溶性両親媒性化学物質となりうる。上述のように両親媒性化学物質は化学工業で汎用される界面活性剤の分子構造と同類である。よって、低分子 LCC の創生では木質資源を原料とした化学工業製品の開発が期待できる。

### 3. 研究の方法

#### 1) LCC 断片モデル化合物を用いたアプローチ

LCC は未だにその構造および存在が不確かな木材成分である。明確に定義されない主な理由として、LCC が高分子であるため詳細な構造解析が困難であること、構成要素であるリグニン自体の化学構造が一定でないこと、構造変化を伴わないリグニンの抽出法が確立されていないため、リグニンを構成成分とする LCC についても同様に抽出が困難であること、などが挙げられる。そこで、理論的に木材に存在する LCC 構造の一部を模倣した LCC 断片モデル化合物を設定し、各種スペクトルデータを比較する手法によりアプローチした。リグニンと糖との結合を示し、かつ、リグニンおよび糖が独立して存在する場合には認められないシグナルを見いだせれば、抽出・単離・精製をせずとも LCC の存在を推定できるからである。このように、LCC 断片モデル化合物は、LCC 特有の化学構造が失われることのない木粉の処理方法を開発するために不可欠である。LCC 断片モデル化合物の化学構造は以下のように設定した。

【リグニン部分構造】 リグニンの最小構造単位はモノリグノール (フェニルプロパン構造) である。高分子リグニンの特徴を保有させるために、部分構造はモノリグノール二量体 (あるいはモノリグノール-アリアル縮合体) 構造とした。リグニンの化学構造は、針葉樹と広葉樹とで芳香環の置換様式が異なる。針葉樹および広葉樹それぞれを代表する芳香環置換様式を選定し、これらに対応するリグニン部分構造を設定した。具体的には、針葉樹リグニン部分構造はグアイヤシル核とグアイヤシル核の $\beta$ -0-4 結合型構造、および、広葉樹リグニン部分構造はグアイヤシル核とシリングル核の $\beta$ -0-4 結合型構造とし、これを化学的に合成した。

【糖部分構造】 LCC ではヘミセルロースがリグニンと共有結合にて結合しているとされる。そこで、糖部分構造としてヘミセルロースの構成単糖類であるグルコース、マンノース、ガラクトースおよびキシロースを用いた。

【リグニン-糖の結合様式】 LCC ではリグニンと糖の結合様式として、フェニルグリコシド型、 $\gamma$ -エステル型、 $\alpha$ -エーテル型の 3 様式があるとされる。これらの異なる結合様式を形成するために、化学構造がやや異なる複数種のリグニン部分構造および糖供与体構造を考案した。フェニルグリコシド型では、リグニン部分構造にあるヒドロキシ基のうち芳香環に結合したのみを遊離ヒドロキシ基とし、糖供与体はグリコシド結合を生成するために、まず、単糖類を完

全アセチル化しアセチル誘導体とし、次に、アノマーのアセチル基を脱離させ、ここにグリコシル化反応で脱離基となるトリクロロアセトイミドイル基を導入しイミデート誘導体を得た。 $\gamma$ -エステル型では、リグニン部分構造の $\gamma$ 炭素に結合したヒドロキシ基のみを遊離ヒドロキシ基とし、糖部分構造は第一級アルコール部分でエステル結合を形成できる誘導体へと変換した。 $\alpha$ -エーテル型では、 $\gamma$ -エステル型の調製において用いたリグニン部分構造を $\alpha$ 炭素に遊離ヒドロキシ基をもつものへと変換した。3つの異なる結合様式のLCCそれぞれにあわせて調製したリグニン部分構造と糖供与体とを結合させたのち保護基の脱離反応を行い、複数種のLCC断片モデル化合物を得た。

上述のように調製したLCC断片モデル化合物などについては、核磁気共鳴(NMR)スペクトルや近赤外(NIR)スペクトルを測定した。また、モデル化合物を木粉からのLCC分離工程で用いるさまざまな化学的処理と同様の反応条件下におき、LCC特有の化学構造への影響を観測した。

#### 2) 木粉を用いたアプローチ

木粉には針葉樹廃材のスギ(*Cryptomeria japonica*)を用いた。木粉をふるい分け後、36メッシュ透過木粉をエタノール-トルエン混合液にて脱脂し、脱脂木粉を得た。脱脂木粉を水酸化カリウム水溶液にて抽出し、アルカリ抽出物を得た。得られた抽出物について各種分析機器にて分析を行なった。また、数種のフィルターを用いて分子量による分画を行い、分画分子量の異なる抽出物とし、それぞれについて解析した。

### 4. 研究成果

#### 1) LCC断片モデル化合物を用いたアプローチ

研究方法でも記述したとおり、複数の異なる結合様式をもつLCC断片モデル化合物の調製を化学合成にて達成した。これら全モデル化合物について、液体 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ および2D核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおいて、それぞれの特徴的な化学構造に由来するシグナルを明らかにした。NIRスペクトルの解析では、調製した低分子モデル化合物と木粉あるいは木質資源から分離された成分(例えばパルプ)などとのスペクトルの比較を行ったところ、低分子モデル化合物のスペクトルでは明瞭であったピークが木粉のスペクトルでは判別不可能なほどに不明瞭になった。高分子化合物をそのまま取り扱った場合では有為な情報が得にくいことが確認された。

木粉からLCCを調製する際に用いるさまざまな処理と同様の処理を調製したモデル化合物に対し行ったところ、モデル化合物が木粉と比較した場合に著しく低分子であるために、いくつかの処理はモデル化合物では再現できなかった。また、いくつかの処理条件ではLCC特有の化学構造が観察されなくなった。

#### 2) 木粉を用いたアプローチ

紫外可視(UV-vis)分光法で得られたアルカリ抽出物のスペクトルから、抽出液には芳香環を含む化合物が含まれることが示唆された。ただし、糖についての情報はUV-visスペクトルでは確認できないため、アルカリ抽出物にLCCが含まれているか判別できなかった。分子量別に分画したアルカリ抽出物は乾燥させると固体状になった。これらは溶剤に難溶であったため、モデル化合物を用いて得た液体NMRスペクトル情報との比較はできなかった。NIRスペクトル解析では、ピークが不鮮明でありLCCに特徴的なピークを判別することは困難であったが、リグニンや糖の存在は確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------