

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21380111

研究課題名（和文） イオン液体中におけるリグニンおよびリグニン・炭水化物結合体の反応機構の解明

研究課題名（英文） Decomposition of lignin and lignin-carbohydrate complex (LCC) in ionic liquids

研究代表者

久保 智史 (KUBO SATOSHI)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：50399375

研究成果の概要（和文）： β -O-4型モデル化合物のイミダゾール系イオン液体中での分解経路は、イオン液体の種類、フェノール性と非フェノール性の違いにより異なっていた。リグニン-炭水化物複合体モデル化合物もイオン液体中で分解され、リグニンモデル化合物と同様にアリルエーテル構造を経て分解する事が示唆された。高分子リグニンモデルとなるスギ材磨砕リグニンのイオン液体処理でも、モデル化合物と同じ分解経路を経て低分子化されることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Decomposition pathways of model compounds that have main inter-unit linkages of lignin in an imidazolium ionic liquid varied depending on the differences in the chemical structure of ionic liquids and the presence of phenolic hydroxyl groups. Model compounds of lignin-carbohydrate complex were decomposed via the similar pathway to form allyl-ether substructures. It was revealed that lignin model polymer, milled wood lignin prepared from Sugi wood, was de-polymerized in ionic liquid via the same decomposition pathways of model compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	11,200,000	3,360,000	14,560,000

研究分野：木質資源化学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：イオン液体、リグニン、リグニン-炭水化物複合体、磨砕リグニン、分解機構

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、イオン液体がセルロースの新規溶媒として盛んに研究されていた。またその後の展開として、リグノセルロース系バイオマスの誘導体化などにも優れた良溶媒としての機能も注目されていた。当時、イオン液体によるセルロースの溶解挙動あるいは

溶液特性に関する報告の他に、解繊木材繊維などの溶解に関する報告はあったが、イオン液体中での各構成高分子成分の化学構造の変化に関する報告はほとんど見あたらなかった。イオン液体中での化学構造の変化は、各高分子成分の溶解性および溶液特性にも影響を与える因子である。このことから、イ

オン液体による木質系バイオマスの成分分離と変換利用の構築には、その基礎となる、イオン液体処理によるバイオマス主要成分の化学構造の変化を明らかにする必要があると考えた。

2. 研究の目的

リグノセルロース系バイオマスを構成する植物の組織においては、リグニンという芳香族性の高分子がセルロースを取り囲み、強固な植物細胞壁を構築している。このリグニンの構造安定性と化学反応性は、バイオマスの成分分離による変換利用では常に問題となる。また研究開始当初は、イオン液体中ではセルロースの重合度が大きく低下しないという報告があったことから本研究では、上述の背景のもと、リグノセルロース系バイオマスの主要構成成分の中のリグニンおよび、リグニン-炭水化物複合体のイオン液体中での構造安定性と反応性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

リグノセルロース系バイオマスに対する高い溶解力および分解力が報告されているイミダゾール系イオン液体(図1)を購入し使用した。また必要に応じて、各イオン液体はシリカゲルカラムにより使用前に脱色した。リグニンモデル化合物には代表的なユニット間の化学結合を有するモデル化合物数種類をLCCモデル化合物と共に実験室で化学合成し使用した。高分子の木材リグニンのモデルとしてスギ材磨砕リグニン(MWL)を実験室で調製した。MMLの調製においては定法により、可能な限り糖不純物を取り除いた。モデル化合物は、空気雰囲気下およびアルゴン雰囲気下で、120~150℃の温度条件で加熱処理し、イオン液体中での分解率を各種クロマトグラフィーで求めた。分解生成物の構造は単離生成後、NMR等により化学構造を決定した。MWLのイオン液体処理も同条件で行い、分解物の分子量はGPCで、また構造解析はNMRで行った。

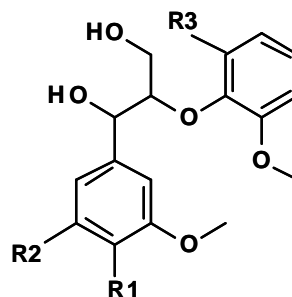


- [BMIM]Cl : R=Bu-, X=Cl
 [AMIM]Cl : R=CH₂=CH-, X=Cl
 [EMIM]Cl : R=CH₂CH₂-, X=Cl
 [EMIM]Ac : R=CH₂CH₂-, X=OAc

図1. イオン液体の化学構造

4. 研究成果

(1)イオン液体中に於けるモデル化合物の分解：図2に示したモデル化合物を合成しイオン液体中での分解挙動を明らかにした。全てのモデル化合物はイオン液体中で分解されたが、その分解速度はモデル化合物の化学構造、処理に使用したイオン液体の種類により異なっていた。



- I : R1=OH, R2=H, R3=H
 II : R1=OCH₃, R2=H, R3=H
 VI : R1=OH, R2=OCH₃, R3=H
 VII : R1=OCH₃, R2=OCH₃, R3=H
 VIII : R1=OCH₃, R2=H, R3=OCH₃
 IX : R1=OCH₃, R2=OCH₃, R3=OCH₃

図2. モデル化合物の化学構造

①立体構造の違いによるイオン液体中での分解速度の違い：リグニンには立体構造が異なるスレオ型とエリスロ型の部分構造が含まれる。アルカリ条件下によるバイオマス変換では、この立体構造がリグニンの分解速度に影響を与えることが知られている。フェノール性モデル化合物(I)のイオン液体処理では、実験に使用した全てのイオン液体中で、エリスロ型モデル化合物がスレオ型のモデル化合物よりも速く分解されることが明らかになった。非フェノール性モデル化合物(II)の分解実験においても、立体構造の違いによる同様の分解速度の違いが見られたが、[EMIM]Ac中においては、立体構造の違いによる分解速度の違いは見られなかった。また、IおよびIIのベンジルカルボニル化合物は、ベンジル位が水酸基であるIおよびIIに比べて、イオン液体中では著しく速く分解されることが明らかになった。

②[EMIM]Ac中に於けるモデル化合物の分解経路：モデル化合物のイオン液体中における分解速度の違いと、分解物生成物のクロマト分析により、[EMIM]Ac中に於けるモデル化合物の分解経路は、他のイオン液体中での分解とは異なることが示唆された。そこでIの[EMIM]Ac処理で生成する分解物を単離、精製しその構造解析を行い、分解経路を明らかに

した。I の [EMIM]Ac 中での分解には少なくとも 2 種類の経路が存在することが明らかになった。(図 3) ルート 1 は、他のイオン液体中での分解と同じくエノールエーテル構造 (III) を経た後に、メチロール基が還元される (IV) ルートを含んでいる。ルート 2 はメチロール基がホルムアルデヒドとして脱離した形の化合物 (V) を経るルートを含むものであった。これに対して、非フェノール性モデル化合物である II の分解では、メチロール基がアセチル化された化合物と、メチロール基とメトキシ基間の脱メタノール反応で形成されるジオキサン環を持つ化合物が主要分解生成物として単離された。[EMIM]Ac 中で、立体構造の違いによる分解速度の違いが見られなかったのは、立体構造 (エリスロースレオ) が関与しない経路により、II の分解が進行したためであると考えられる。

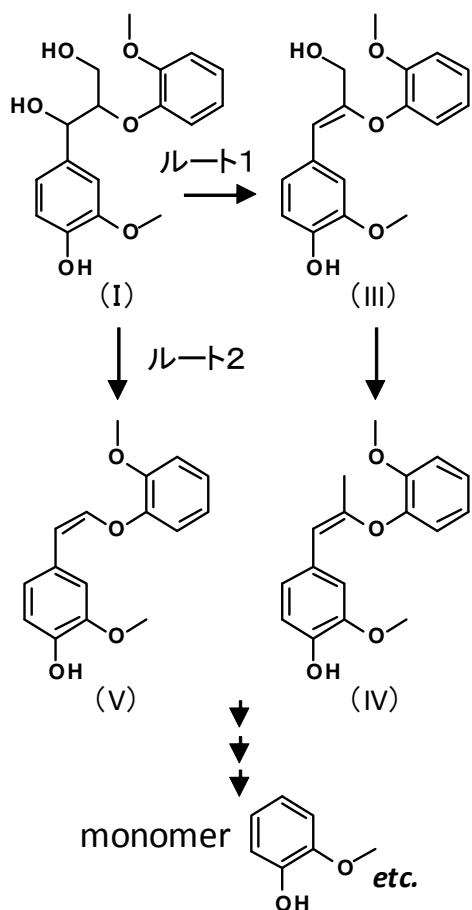


図3. [EMIM]Ac中でのIの分解経路

③広葉樹型モデル化合物のイオン液体中での分解：バイオマスの変換効率は樹種の違いに大きく影響を受ける。イオン液体処理でもその点を検討するために、上述の針葉樹型モデル化合物に加えて、広葉樹型モデル化合物 (VI~IX) を合成しイオン液体処理を行った。その結果、フェノール性、非フェノール性モ

デル共に広葉樹型モデルが針葉樹型モデルよりも速く分解されることが明らかになった。またリグニンの広葉樹型芳香核構造を持つ Syringol の [EMIM]Ac 処理では、脱メトキシ反応とフェノール性水酸基のメチル化反応が同時に起こることが明らかになった。

④LCC モデル化合物のイオン液体中での分解：化合物 II のベンジル位に β 型メチルグルコシドおよび β 型メチルキシロピラノシド結合したベンジルエーテル型の LCC 化合物を合成しイオン液体で処理した。その結果、LCC 化合物はイオン液体中で分解されることが明らかになったが、反応速度、分解経路の決定に必要な十分量の各化合物を単離できなかった。ことから、II のベンジル位にアルキルエーテルが結合したモデル化合物を合成し同様にイオン液体処理することで得られる分解生成物の構造解析を行った。その結果、リグニンモデル化合物と同様に、エノールエーテル構造を有する分解生成物が同定された。また空気雰囲気下の処理では、メチロール基の水酸基が酸化された化合物の生成が示唆された。

⑤イオン液体/DMSO 混合溶媒中でのリグニンモデル化合物の分解：リグノセルロースのイオン液体処理には、溶媒の粘度を低下させるために、DMSO との混合溶媒として使用される場合がある。このことから、[EMIM]Ac を DMSO で希釈した溶媒中で I を処理し、I の分解に対する DMSO 希釈の影響を調べた。その結果、DMSO の添加量を 90% に増加させても、I の分解速度はほとんど変化しなかった。また、[EMIM]Ac の濃度を 1% 以下にした場合には、分解速度は遅くなるものの、主要分解生成物の種類には違いがなかった。

(2) MWL のイオン液体/DMSO 混合溶媒中での分解：高分子リグニンモデルとして MWL を調製し、[EMIM]Ac/DMSO、[EMIM]Cl/DMSO で処理を行い、その構造変化を明らかにした。アルゴン雰囲気下、135°C の条件の下では、両混合溶媒中で MWL の分子量は処理時間の延長にともない低下した。MWL の [EMIM]Ac/DMSO 処理で得られた分解物の FT-IR 分析の結果からは、著しい共役カルボニルの減少が明らかになった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析では、カルボニル基、カルボキシル基に帰属される低磁場側のシグナルの消失と共に、1~2 ppm の高磁場領域にブロードなシグナルが生成している事が明らかになった。2D-HMQC 分析では、エノールエーテル構造のベンジルプロトンと共に IV に含まれるメチル基に帰属できるクロスピークが観察された。また $^{13}\text{C-NMR}$ 分析では、エリスロ型の部分構造に帰属されるシグナル面積の減少速度がスレオ型に比べて速い

事が明らかになった。以上の結果は(1)で言及したモデル化合物のイオン液体処理で得られた結果と良く一致している。このことから、MWLはイオン液体中で、低分子のモデル化合物の分解実験で得られた分解経路を経て低分子化されたと考えられる。

(3)アルカリ条件下におけるリグニンの分解挙動との比較：イオン液体中では、モデル化合物 I の分解物として III~V が単離されたことから、イオン液体処理によるリグニンの分解は、従来のアルカリ条件下でのリグニンの分解と類似していると推測された。そこでアルカリ条件下で MWL を処理し、その構造変化を調べた。アルカリ処理した MWL の 2D-HMQC 分析の結果、エノールエーテル構造(III、V)のベンジルプロトンと同じシグナル位置にクロスピークが観察されたが、イオン液体処理の場合とは異なり、IV に含まれるメチル基に帰属できるクロスピークは観察されなかった。このことからアルカリ処理では、III から IV への構造変化が起こらないことが示唆された。このことを確かめるために、モデル化合物 I および III をアルカリ条件下で処理したところ、イオン液体処理と同様に III からは IV が安定な化合物として生成することが明らかになった。しかしながら、I からは V の化合物のみが生成し、III および IV の生成は確認できなかった。このことから I のアルカリ分解では、イオン液体処理とは異なり、III の生成速度が II の生成速度に比べて非常に遅いことが示唆された。したがって、アルカリ処理した MWL の 2D-HMQC スペクトルで観察された上述のクロスピークは、V の構造に起因するものであると考えられる。また以上の結果から、イオン液体中でのリグニンの分解は、アルカリ条件下での分解とは異なることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- ① Kubo, Satoshi、Structural Changes of Lignin in Ionic Liquids: A model study、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010 年 12 月 16 日、ロイヤルハワイアンホテル (米国ホノルル市)
- ② Kubo, Satoshi、Decomposition of beta-0-4 lignin model compounds in ionic liquid and aqueous alkaline medium、Research Progress in Paper Industry and Biorefinery、2010 年 11 月 9 日、華南理工大学 (中国広州市)

[その他]

(独) 森林総合研究所第 2 期中期計画成果集、
[http://www. ffpri. affrc. go. jp/pubs/seika_senshu/dai2ki/documents/iab. pdf](http://www.ffpri.affrc.go.jp/pubs/seika_senshu/dai2ki/documents/iab.pdf)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 智史 (KUBO SATOSHI)
独立行政法人森林総合研究所・バイオマス
化学研究領域・主任研究員
研究者番号：50399375

(2) 研究分担者

橋田 光 (HASHIDA KOU)
独立行政法人森林総合研究所・バイオマス
化学研究領域・主任研究員
研究者番号：40353809