

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25年 4月 23日現在

機関番号：25406

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651074

研究課題名（和文） 新規三次元構造を有するリグノアルカン類の創製と物性評価

研究課題名（英文） Preparation of lingo-alkanes bearing new three-dimensional conformation and evaluation of its physicality

研究代表者

三苦 好治 (MITOMA YOSHIHARU)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：20301674

研究成果の概要（和文）：

本研究では、既報に従ってリグニンをリグノクレゾールに変換し、金属カルシウムと貴金属触媒を組み合わせた新規な還元法によりリニア型リグノクレゾールの芳香環部位を効率よく脂肪族誘導体（以下、リグノアルカン類）へ変換する技術を高度化すること、さらに、得られたリグノアルカン類のポリマー相溶化剤としての有用性を検討することを目的とした。まず、触媒量、反応温度、溶媒種類及び使用量、還元剤量、還元剤の形状について検討した。最適条件として、1gのリグノクレゾールを1mLのエタノールに分散後、0.1gのRh/C触媒（Rh：5wt%）及び10mmolの金属カルシウムを加えて室温～60℃で攪拌処理を行うと、定量的に対応するリグノアルカン類が得られことを見出した。さらに、リグノアルカン類の基礎物性（沸点150～170℃ / 10mmHg, 1%以下の芳香族性官能基含有率であり、脂肪族性官能基比率として、芳香族エーテル/脂肪族エーテル/アルキル炭化水素=2 / 1 / 10）を明らかにした。また、リグノアルカン類を混合ポリマーに対して5wt%添加混合するケースで、ポリエチレン（Mw = 35,000）とポリプロピレン（Mw = 14,000）が均一に混合できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this research, our purposes are to develop the new reduction system from lingo-cresoles to lingo-alkanes and to apply its lingo-alkanes use for new fields. In the result of optimization about catalyst usage, alcohols as proton sources, and calcium as a reductant, we found that the reduction of lingo-cresoles (1g) with 0.1g of Rh/C (Rh: 5 wt%) and 10 mmol of metallic calcium in 5 mL of ethanol solution in a sealed tube gave the corresponding aliphatic compounds (=lingo-alkanes, it's liquid) in quantitative yields, with IR and ¹H NMR. In the next step, the obtained liquid was put into the mixture of two polymers, that are polyethylene (Mw = 35,000) and polypropylene (Mw = 14,000) at 200 °C, then was kept to stir for 30 min. The surface of mixed polymers was observed under SEM-EDS and IR after cooling. In SEM-EDS, we found that the composition is a constant in any surface of mixed polymers. Moreover, IR also shows the homogeneous functional structure of mixed polymers compare to the surface conditions and the structure for mixture of two virgin polymers without lingo-alkanes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

キーワード：省資源技術，リグニン

1. 研究開始当初の背景

これまでに主に人間が引き起こした大規模な活動による深刻な環境攪乱への反省から、真の持続的社会的設計、それを導く基盤技術の開発に関心が高まっている。特にリグノセルロースは注目され、様々な新規活用法が提案されるなか、リグニン活用法はそれほど進んでいない。理由の一つに、複雑な天然高分子であり、芳香族系炭化水素であるためフレキシビリティに乏しく、従来法では化学変換が困難であることが挙げられる。しかしながら、リグニンのリニア型リグノクレゾールへの単離法は、三重大学船岡教授により確立され [Tappi J., **72**, 145 (1989)], 高機能性リグニン研究に関する一助となっている。これまでの戦略は、リグニンのフェノール構造を利用した耐熱材料への転用が図られているが、今後は脂肪族炭化水素 (=リグノアルカン類) へ化学変換した後に、石油に替わる新規循環材料として利用することが待たれる。一方、我々は、焼却灰等の固相内に吸着されたポリクロロジベンゾジオキシン類 (PCDDs) に代表されるダイオキシン類を、常温微加圧 (0.3 MPa 以内) 条件下、99% 以上の高効率で脱塩素化及び環還元する新技術を開発した [金属カルシウム触媒法, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5952 (2009), JSPS 基盤研究 B (課題 ID: 20310046)]。本法は、ダイオキシン類のアリアルエーテルユニットを対応する脂肪族誘導体へ高度に変換可能であることから、類似構造を持つリグノクレゾール類を脂肪族化し、循環型材料へ応用可能かもしれないという着想に至った。

これまでのリグニンのリファイニング技術としては、超臨界流体やアルカリ蒸解技術によるバイオエタノールへの製造技術、水熱分解による芳香族モノマーへの誘導技術、ポリアニリン/リグノフェノール誘導体による導電材料への展開、糖尿病腎障害の予防薬への展開、貴金属精錬技術への応用、耐熱化剤への応用が検討 (CMC 出版, 船岡正光監修, 木質系有機資源の新展開 II) されている。一方、還元反応によるリグニン誘導体の高機能化及び新規特性を有する機能性材料の創製は、未だ実用化の域に達していない。従って、本研究のコア技術であるリグニン芳香環のみを温和な条件で選択的に脂肪族化する技術が確立されれば、他に類をみない新しいリグニン制御技術となる可能性がある。

2. 研究の目的

リグニン誘導体に関する還元反応を広義

に捉えれば、炭素-炭素あるいは炭素-ヘテロ原子間の単結合が水素と反応して開裂する「水素化分解」のプロセスと、不飽和結合部位への「水素付加」のプロセスが競合した反応系である。リグニン誘導体の芳香環還元反応は、多くの研究者が古くから挑戦した研究テーマであるが、効果的は技術開発に至っていない。その理由は、先にも述べたように、リグニン誘導体が無定形のポリフェノールで組成が一定でないこと、また、リグニン還元系に十分に適した触媒開発や新規利用方法の検討がなされないまま、従来の触媒利用法を踏襲した検討がなされたことが挙げられる。

今回確立を目指す新規反応は、「水素化分解」/「水素付加」の選択性が高いことが特徴である。特に、水素付加が優勢となる反応系が確立すれば、リグニンの高次構造を維持した状態で脂肪族炭化水素系化合物 (リグノアルカン類) へと誘導することが可能となる。これにより石油由来のポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) との相溶化も期待され、極めて広範囲な応用が可能となるだけでなく、循環資源の利用により石油資源の省資源化も図れるであろう。このような水素付加反応を可能にするのは、リグニン誘導体と親和性の高いアルコール系溶媒とし、さらに使用溶媒中で電子供与性の強い金属カルシウムを電子源とし、金属還元剤から生じた原子状水素を、水素分子へと再結合する前に貴金属触媒上へ吸着させることが可能な金属カルシウム触媒法を利用する初の試みである。

以上を踏まえて本研究では、リグノクレゾールのモデル化合物としてアニソール系化合物を用いて反応促進に関する検討を行い、得られた最適化条件でのリグノクレゾール還元処理を施し、生成物の基礎的物性評価を行う。また、得られたリグノクレゾールのポリマー相溶化剤としての評価を行う。

3. 研究の方法

圧力センサー及び温度センサー付密封耐圧反応器に、一定量の基質 (アニソール類), 金属カルシウム, 及びアルコールを加え、水素内部圧力に対する変数 (vs 触媒の金属含有量, vs 触媒の担体量, vs 各貴金属一定含有率の触媒量, あるいは vs 触媒粒子径) を定め、その関係性を求めた。これらの検討により、内部圧力が低下し、かつ、高い水素添加率を達成できる条件を確立した。また、水素を安定に吸着持続可能な時間や温度依存性についても検討した。次に、リニア型リグノ

クレゾール、最適量の金属カルシウム、アルコールを圧力センサー及び温度センサー付耐圧反応装置に入れ反応を行った。その際の温度及び圧力プロファイルを把握した。リグノクレゾール分解物の分子量分析は、ゲルカラムを装着したHPLCを用いて測定した。揮発性有機成分については、GC及びGC-MSにより分析を行った。また、¹H NMRにより芳香核部分の分解率を核残存量から求めた。また、IRスペクトルを測定して、先の¹H NMRの結果とも比較して、反応前後のリグノフェノール中エーテル基/ヒドロキシ基の比を比較した。

次いで、反応に使用した前後の触媒表面をSEMにより観察した。また、比表面積の測定(BET法)、動的光散乱方式による粒度分布測定と触媒活性との関係把握、触媒上での金属酸化状態(光電子分光法)を行った。

次に、機能性高分子としての性能を推し量るために、処理後の基本物性を求めた。まず、熱溶解性を求め、新高分子素材の耐熱性を把握した。PE及びPPとの相溶性が可能な200℃を目指し、反応時間等の諸条件との相関性を求めた。さらに、熱分解生成物の分析をTG/GC-MSにより行った。同時に熱重量分析も行い、加熱による物性劣化について把握した。また、生成物のSEM観察し、処理前後の比較を行った。さらに、FT-IRにより官能基を決定し、分布状態の確認や定量を行った。

4. 研究成果

芳香環の還元反応に最適な条件は、1gのリグノクレゾールを1 mLのエタノールに分散後、0.1 gのRh/C触媒(Rh: 5 wt%)及び10 mmolの金属カルシウムを加えて、室温~60℃で攪拌処理を行った場合であった。得られた反応混合物をクーゲル蒸留して各生成物を検討した。IRスペクトルから、芳香族性炭化水素の伸縮振動を示す3050 cm⁻¹のピークは、処理後に2900 cm⁻¹付近の脂肪族性炭化水素の伸縮振動となった。処理前のリグノクレゾール類は芳香族プロトン(δ = 7 ppm 付近)やオレフィンプロトン(δ = 5 ppm 付近)が存在し、スペクトル全体がブロードニングしていることから多様な分子量分布をもつ高分子集合体であることを示唆している。一方、処理後のリグノアルカン類は、δ = 7 ppm を超える低磁場側領域のシグナルが完全に消失していることから、芳香族プロトンが脂肪族プロトンへと定量的に変換したことを示唆した。さらにピーク形態もシャープになり、一部低分子量化を伴う単一生成物への集束が進んでいることが予想された。さらに、分解経路について次のことが明らかとなった。まず、芳香環の環還元反応(約90%)と同時にエーテル結合の開裂反応(約20%)も進行している。エーテル結合の切断には、芳香族炭素-酸素結合の切断と、同じく脂肪族炭素-酸素結合の切断が

競争的に進むことが明らかとなった。前者によりベンゼン誘導体が生じ、後者によりフェノール誘導体を得られるが、常温では前記10%のうち9割以上がベンゼン誘導体を生じていることが判明した。次に、反応温度が60℃を超えると芳香環の環還元反応に比較して、ベンゼン誘導体の生成が優先しやすくなり、より低分子量化した構造体となることが判明した。

以上のように、リグノクレゾール類からリグノアルカン類の調製方法を確立し、リグノアルカン類の基礎物性(沸点150~170℃/10 mmHg, 1%以下の芳香族性官能基含有率であり、脂肪族性官能基比率として、エーテル性炭化水素 / アセタール性炭化水素 / アルキル炭化水素 = 2 / 1 / 10)を明らかにした。

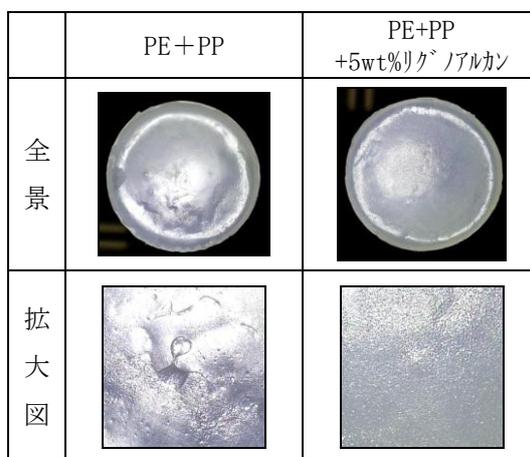


図1 ポリエチレンとポリプロピレンの混合

次に、得られたリグノアルカン類について、ポリエチレン(PE, Mw = 35,000)及びポリプロピレン(PP, Mw = 14,000)の相溶化剤としての効用を検討した。まず、いかなる相溶化剤も添加せずにPE及びPPの混合試験を行った。溶解温度は200℃とし、一旦、各ポリマーの混合物を完全に溶解させ、次いで、静かに、かつ、緩やかに放冷を行った。しかしながら、各ポリマーの密度差により図1左に示したような斑が生じた(図1 ポリエチレンとポリプロピレンの混合)。次に、200℃で各ポリマーの混合物を溶解させた後に5 wt%のリグノアルカン類を添加混合し、数分間攪拌し、同様の条件で徐々に放冷した。冷却後の写真は図1右であり、明らかに表層の混合状態が改善されていた。続いて、より定量的に評価する目的で、混合ポリマーの表層をメッシュ区分したときのFT-IR測定強度の偏差を求めた(PE only: 1641 cm⁻¹ / 1378 cm⁻¹比=6, PP only: 1641 cm⁻¹ / 1378 cm⁻¹比=1の関係を利用)。その結果、リグノアルカン類を混合ポリマーに対して5 wt%以上添加混合するケースで、PEとPPが均一に混合できることが明らかとなった。

なお、リグノクレゾール類による同条件の相溶化処理では、リグノクレゾール類が酸化を受けてしまい、相溶化剤としての機能を発揮できないことも明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

- ① ナノカルシウムによる複合汚染土壌浄化への挑戦～PCB から放射性セシウムまで～, 三苫好治, 平成24年度広島地区化学講演会, 平成24年10月15日発表, 広島大学学士会館レセプションホール, 広島
- ② 電子移動/接触水素型新規ハイブリッド還元法に与える水素源の影響, 伊藤聡, 三苫好治, 日本化学会第92春季大会, 4H4-10, 3月27日発表, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 横浜

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hiroshima-pu.ac.jp/~mitomay/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三苫 好治 (MITOMA YOSHIHARU)
県立広島大学・生命環境学部・准教授
研究者番号: 20301674

(2) 研究分担者

河地 貴利 (KAWAJI TAKATOSHI)
和歌山工業高等専門学校・物質工学科・准教授
研究者番号: 30290779

以上