

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008年度～2011年度

課題番号：20688007

研究課題名（和文）酸素漂白条件下における多糖類およびリグニン分解機構の基礎的解析

研究課題名（英文）Fundamental study on the degradation mechanism of polysaccharides and lignin under oxygen bleaching conditions

研究代表者 横山 朝哉 (Yokoyama Tomoya)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・講師

研究者番号：10359573

研究分野：木材化学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：漂白、酸素、リグニン、糖、パルプ、活性酸素種、モデル化合物、同位体効果

### 1. 研究計画の概要

本研究では、製紙用化学パルプの酸素漂白過程で重大な問題となる多糖類の分解を抑制し、脱リグニンを飛躍的に向上させる技術の開発に貢献するため、上記漂白過程における多糖類とリグニンの化学反応について、モデル化合物を用いて、単量体分子レベルで詳しく解明することを目的とする。

多糖類の分解は、リグニンのフェノール性部位と酸素との反応で二次的に生成する活性酸素種によって引き起こされるが、本研究では、この活性酸素種(AOS)が、多糖類のどの部分構造と優先的に反応するかについて、定量的に解析するため、糖モデル化合物としてメチルβ-D-グルコシド(MGP)を用い、研究を進めている。

### 2. 研究の進捗状況

まず、MGPと、各炭素における立体配置がMGPと異なるメチルα-D-グルコシドまたはメチルβ-D-マンノシドを、酸素と反応してAOSを生成するフェノール性化合物2,4,6-トリメチルフェノール(TMPH)または3,4-ジメトキシベンジルアルコール(VA)と共に酸素アルカリ処理した。その結果、アノマー位およびC-2位における立体配置の相違が、AOSとの反応に大きく影響を及ぼすことが確認された。

次に、MGPと、アノマー水素またはC-2位水素が重水素化されたMGPを、上記フェノール性化合物と共に酸素アルカリ処理した。その結果、TMPHと共に処理した場合に明瞭な速度論的同位体効果が観測され、TMPHから生成するAOSがMGPのアノマー水素およびC-2位水素を引き抜くことが確認された。一方、VAから生成するAOSでは、上記の水素引き抜き

反応が確認されなかった。また、MGPと上記重水素化MGPをアルカリ性過酸化水素処理して、この系で生成する唯一のAOSであるオキシルアニオンラジカルのアノマー水素およびC-2位水素の引き抜きについて調べたところ、これらの反応は確認されなかった。

これまでの結果から、VAから生成するAOSおよびオキシルアニオンラジカルが、上記反応において対象となる水素を引き抜いても、速度論的同位体効果が観測されない可能性、そして、TMPHから生成するAOSのみに、同位体効果を発現するものが含まれる可能性を検討するため、MGPと、全ての水素が重水素化されたMGPをTMPHまたはVAと共に酸素アルカリ処理した。その結果、どちらも場合でも同程度の速度論的同位体効果が観測された。

以上の結果から、AOSの生成源が異なると、MGPの異なる部位を攻撃し易いものが生成している可能性が考えられる。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

理由：重水素化モデル化合物の合成に予定よりも少し長い期間を要したが、これまでに得た研究成果は、量および質として、それぞれ当初の予定通りおよび予定以上であるため。得られた成果を雑誌論文にする時間が限られていたため、今後これにも力を入れていく。

### 4. 今後の研究の推進方策

さらに別の位置における水素引き抜き反応について、同様に検討すると共に、AOS生成源の影響についても、詳しく検討していく予定である。

5. 代表的な研究成果  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Fumiko Konishi, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Investigation on the hydrogen abstraction from methyl glucoside by active oxygen species under oxygen delignification conditions Part 1: Study on the anomeric position", *Holzforschung*, **63** (1), 52-60 (2009) 査読有

[学会発表] (計 1 3 件)

1. Tomoya Yokoyama, Fumiko Konishi, and Yuji Matsumoto, "Evaluation of anomeric position of carbohydrate as a reaction site of active oxygen species under oxygen delignification conditions", 2008 International Pulp Bleaching Conference, Quebec City, QC, Canada, Jun/03/2008

2. 小西史子, 横山朝哉, 松本雄二, 「酸素脱リグニン過程における活性酸素種による炭水化物被攻撃部位の特定 1. アノマー位について」、第 75 回紙パルプ研究発表会、東京、2008 年 6 月 26 日

3. Aiko Imai, Guolin Tong, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto\*, and Gyosuke Meshitsuka, "Oxidation of lignin during oxygen-alkali treatment", The International Symposium on Wood Science and Technology, Harbin, China, Sep/27/2008

4. Tomoya Yokoyama, Fumiko Konishi, and Yuji Matsumoto, "Reactivity of active oxygen species toward the anomeric position of carbohydrate", International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2008, Nanjing, China, Nov/05/2008

5. 大村知士, 横山朝哉, 松本雄二, 「酸素漂白過程における非フェノール性部位リグニンの酸化機構の検討」、第 59 回日本木材学会大会、松本、2009 年 3 月 15 日

6. Satoshi Ohmura, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Conversion of non-phenolic into phenolic lignin moiety under oxygen bleaching conditions", The 15th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry, Oslo, Norway, Jun/17/2009

7. 大村知士, 横山朝哉, 松本雄二, 「酸素

漂白過程における非フェノール性リグニン酸化機構の検討」、第 76 回紙パルプ研究発表会、東京、2009 年 7 月 1 日

8. 中川明彦, 横山朝哉, 松本雄二, 「炭水化物 C-2 位に対する活性酸素種の反応性の評価」、第 54 回リグニン討論会、静岡、2009 年 10 月 30 日

9. 中川明彦, 横山朝哉, 松本雄二, 「酸素脱リグニン過程における活性酸素種による炭水化物被攻撃部位の特定 2. C-2 位について」、第 77 回紙パルプ研究発表会、東京、2010 年 6 月 18 日

10. 大村知士, 横山朝哉, 松本雄二, 「活性酸素種との反応における非フェノール性リグニンモデル化合物のベラトリル芳香環と側鎖水酸基の位置の影響について」、第 55 回リグニン討論会、京都、2010 年 10 月 21 日

11. 石川裕剛, 横山朝哉, 松本雄二, 「過酸化水素-アルカリ処理におけるシリングルおよびグアイアシルリグニンモデル化合物の分解の比較」、第 55 回リグニン討論会、京都、2010 年 10 月 21 日

12. Tomoya Yokoyama, Fumiko Konishi, Akihiko Nakagawa, and Yuji Matsumoto, "Investigation of hydrogen abstraction from methyl glucoside by active oxygen species under oxygen bleaching conditions", 4th International Symposium on Emerging Technologies of Pulping and Papermaking, Guangzhou, P. R. China, Nov/10/2010

13. 大村知士, 横山朝哉, 松本雄二, 「活性酸素種による  $\beta$ -O-4 型非フェノール性リグニンモデル化合物の酸化機構の検討」、第 61 回日本木材学会大会、京都、2011 年 3 月 19 日