

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25660130

研究課題名(和文) リグニン中の β -エーテルの結合距離研究課題名(英文) Bond length of β -O-4 linkage in lignin

研究代表者

松本 雄二 (Matsumoto, Yuji)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授

研究者番号：30183619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：木質バイオマスを有効利用する上で、リグニンをいかに効率的に分解するかは、利用プロセスの成否を左右する重要な課題である。リグニンの分解を規定する重要なものとして、リグニン中の β -O-4結合の開裂反応がある。本研究は、芳香核構造と側鎖立体構造が、 β -O-4結合の開裂反応をどのような機構によって規定しているかを明らかにすることを目的とした。

芳香核構造や側鎖立体構造の異なる十数種類のモデル化合物を合成し、アルカリ開裂反応を様々な条件で行った結果、芳香核構造の違いは、側鎖 α -位水酸基の解離の程度、および、解離したアニオンの求核性の大きさの違いを通じて β -O-4結合の開裂反応を規定することが分かった。

研究成果の概要(英文)：The degradation of lignin determines the utilization of woody biomass. As an important factor which controls the lignin degradation, we focused on the cleavage of β -O-4 linkage of lignin. The purpose of this study was to clarify the mechanism of the aromatic structure and side-chain stereo structure of lignin to regulate the cleavage of β -O-4 linkage.

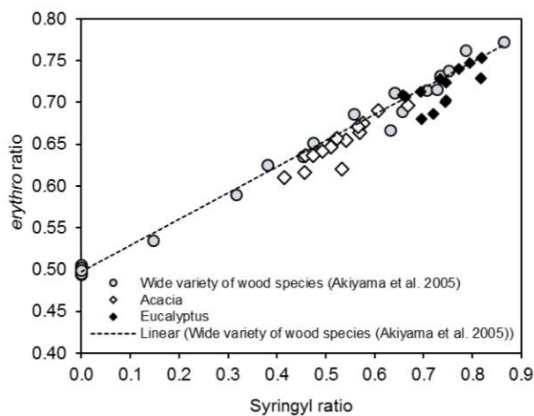
More than 10 kinds of lignin β -O-4 model compounds with different aromatic structure and side-chain structure were synthesized and subjected to alkali treatment under various condition. Results suggested that aromatic structure determines the cleavage of β -O-4 linkage through the degree of ionization of α -hydroxy group and the nucleophilicity of the ionized (dissociated) hydroxy group.

研究分野：木材化学

キーワード：リグニン バイオマス 立体構造 芳香核 β -O-4 結合

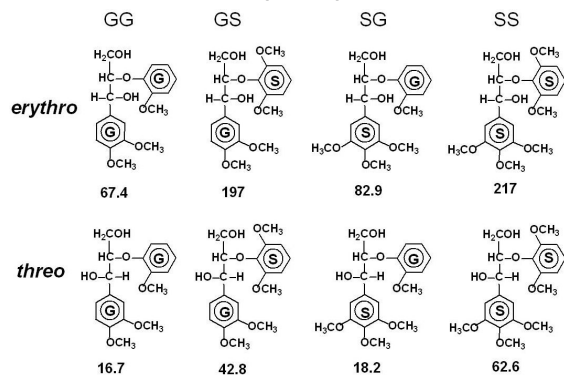
1. 研究開始当初の背景

申請者らの研究により、リグニンの芳香核構造や側鎖立体構造は、(1)樹種、(2)樹体内の位置、(3)細胞の種類、(4)同一細胞内の位置、等々の違いによってリグニン中の芳香核構造と側鎖立体構造の分布はさまざまに異なってくるが、その際、芳香核構造と側鎖立体構造の間には明確な相関があることが明らかになった。すなわち、芳香核構造を表す指標値として *erythro* 比 (縦軸。 *erythro* と *threo* の合計に占める *erythro* の割合) をとった場合、芳香核構造を示す指標値である *syringyl* 比 (横軸。芳香核の中に占める *syringyl* 核の割合) との間に、次図に示すように、単純な一次の相関があることが示された。この関係は、100 種類以上のさまざまな試料について確認された。



リグニン中の芳香核構造比 (*syringyl* 比) と β -O-4 側鎖立体異性体比 (*erythro* 比) の相関

一方、リグニンの芳香核構造や側鎖立体構造の違いがリグニン中の主要結合様式である β -O-4 結合のアルカリ開裂速度に影響することは以前から知られていたが、最近の申請者らの詳細な検討によって、芳香核構造、側鎖立体構造の影響を定量的に表現することができるようになった (次図)。

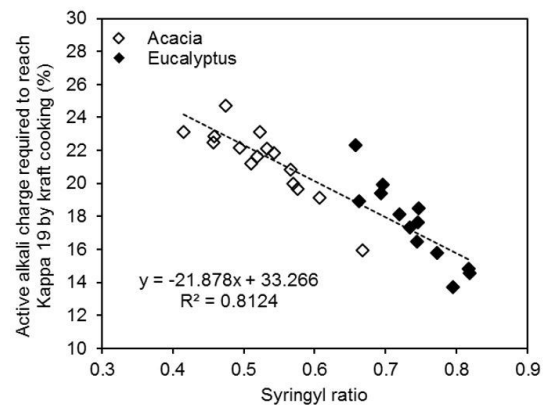


芳香核構造と側鎖立体構造の異なる 8 種の β -O-4 結合モデル化合物の 160 における開裂速度定数

上図に示すように、芳香核が *syringyl* 核 (図では S と表示) からのみなる *erythro* β -O-4

結合 (樹種によっては広葉樹の主要な β -O-4 結合) の開裂速度は、芳香核が *guaiaicyl* 核 (図では G と表示) のみからなる *threo* β -O-4 結合 (針葉樹 β -O-4 結合の半分を占める) の開裂よりも、10 数倍も大きく、芳香核や側鎖立体構造が異なれば、化学的性質も大きく異なってくるということが定量的に示された。

上記の実験結果から、実際のパルプ化を行った場合の脱リグニン反応も、リグニン芳香核構造、側鎖立体構造の影響を大きく受けることが示唆されるが、事実、次図のように、パルプ化の容易さ (縦軸。この図では必要アルカリ量として数値化) と、芳香核構造比 (横軸) との間には明確な相関が存在することが、申請者らの別の実験によって明らかになった。この際、上記の芳香核構造比と側鎖立体構造比の間にシンプルな 1 次の関係があることから予想されるように、横軸に側鎖立体構造比をとっても、パルプ化の容易さと側鎖立体構造比との間には明確な相関関係が確認される。この図は、アカシアとユーカリに属するさまざまな樹種についてプロットしたものであるが、アカシアのみ、あるいは、ユーカリのみについてプロットした方が、より明確な相関が確認される。それは、パルプ化反応には芳香核構造、側鎖立体構造以外のさまざまな因子が影響すること、そして、それらのさまざまな因子はアカシア属、ユーカリ属と言うそれぞれの属の中では似通っていることを示唆すると考えられる。



パルプ化の容易さとリグニン中の芳香核構造比 (*syringyl* 比) の相関

このように、リグニンの芳香核構造と側鎖立体構造は、リグニンの生成段階においても、反応・分解の段階においても相互に密接に関連しあっていることが申請者らの一連の研究によって定量的に明らかになってきた。しかし、リグニン生成段階において芳香核構造がどのような機構で側鎖立体構造を規定しているのか、また、リグニンの分解段階で芳香核構造や側鎖立体構造の違いがどのような機構で β -O-4 結合の開裂に影響するのかわかっていない。

2. 研究の目的

上述のように、芳香核構造や側鎖立体構造の

違いがβ-O-4 結合の反応性を支配することは明らかになったが、どのような機構で反応性を支配しているかは不明であった。

本研究では、芳香核構造や側鎖立体構造の違いがどのような機構でβ-O-4 結合の開裂に影響するのかという点にアプローチするために、β-O-4 結合の開裂に影響し得る因子を全面的に検討することを目的とした。それらの因子には、β位炭素 - 酸素間結合距離、側鎖α位水酸基の pKa、解離した側鎖α位水酸基の求核性、側鎖部分全体としての電荷状態、等がある。これらが芳香核構造、側鎖立体構造を変えた場合、どのように異なってくるかを明らかにし、それと、β-O-4 結合の開裂速度との関係を追求することにより、芳香核構造や側鎖立体構造がβ-O-4 結合の開裂を支配する機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

芳香核構造、側鎖立体構造の異なる 10 数種のリグニンβ-O-4 結合のモデル化合物を合成し、アルカリ開裂反応に供し、開裂反応の速度論の反応条件依存性、芳香核構造依存性、側鎖立体構造依存性を詳しく検討した。続いて、これらのモデル化合物のいくつかを選んで、β位炭素 - 酸素間結合距離の情報を得ることを試みるとともに、次に述べる種々の反応に供して芳香核構造と側鎖立体構造の影響を分析した。

芳香核構造の異なるいくつかのモデル化合物（側鎖立体構造の影響を排除するために立体異性体のない C₆-C₂ 型の構造）を同時に、限定された量の塩基（メチルスルフリルカルバニオン）の存在下で過剰量のヨウ化メチルと反応させることにより、β位水酸基の相対的な解離能を、メチル化物の相対的な生成比として定量的に表現した。

また、芳香核構造の異なるいくつかのモデル化合物（側鎖立体構造の影響を排除するために立体異性体のない C₆-C₂ 型の構造）を同時に、過剰量の塩基（メチルスルフリルカルバニオン）の存在下に、限定量のヨウ化メチルと反応させることにより、解離した水酸基の相対的な求核性を、メチル化物の相対的な生成比として定量的に表現した。

立体構造の異なるモデル化合物(C₆-C₃型)を、活性酸素種と反応させるが、その際、側鎖部分あるいは活性酸素種のイオン化の程度が異なりえるように様々な条件を設定して反応を行った。それらにおける反応性の違いから、側鎖部分全体としての電荷の状態が立体構造によって異なるかどうかについての情報を得た。

4. 研究成果

側鎖に立体異性体の存在しない芳香核構造の違いは、側鎖 β位水酸基の解離の程度、および、解離したアニオンの求核性の大きさの違いを通じてβ-O-4 結合の開裂反応を規定することが分かった。

側鎖の立体構造の違いは、側鎖部分全体のイオン化の程度に影響し、それによって、β-O-4 結合の開裂反応が影響されることが示唆された。

5. 主な発表論文等

（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 4 件)

Pattaraporn Posoknistakul, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, 査読あり“Stereo-preference in the degradation of the erythro and threo isomers of β-O-4-type lignin model compounds in oxidation processes. Part 1: In the reaction with active oxygen species under oxygen delignification conditions”, J. Wood Chem. Technol., DOI:10.1080/02773813.2016.1138133

Satoko Shimizu, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, 査読あり“Effect of type of aromatic nucleus in lignin on the rate of the β-O-4 bond cleavage during alkaline pulping process”, J. Wood Sci., 61 (5), 529-536 (2015)

Takuya Akiyama, Kengo Magara, Gyosuke Meshitsuka, Knut Lundquist, and Yuji Matsumoto, 査読あり“Absolute configuration of β- and α- asymmetric carbons within β-O-4 structures in hardwood lignin”, J. Wood Chem. Technol., 35 (1), 8-16 (2015)

Feng Gu, Pattaraporn Posoknistakul, Satoko Shimizu, Tomoya Yokoyama, Yongcan Jin, and Yuji Matsumoto, 査読あり“Synergistic contribution of hydrosulfide and carbonate anions to the β-O-4 bond cleavage of lignin model compounds in a green liquor pretreatment for enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials”, J. Wood Sci., 60 (5), 346-352 (2014)

〔学会発表〕(計 7 件)

清水智子, Pattaraporn Posoknistakul, 横山朝哉, 松本雄二. “リグニン β-O-4 結合のアルカリ開裂反応における分解生成物の検討” 第 60 回リグニン討論会, 11 月 5 日, つくば, 日本

Pattaraporn Posoknistakul, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto. “Stereo-preferential degradation of the erythro and threo isomers of β-O-4 type lignin model compounds under oxygen delignification

conditions” 第 60 回リグニン討論会, 11 月 5 日, つくば, 日本

秋穂知, 横山朝哉, 松本雄二. “二酸化マンガ
ンによるリグニンモデル化合物の酸化反応”
第 60 回リグニン討論会, 11 月 5 日, つくば,
日本

S. Shimizu, T. Yokoyama, Y. Matsumoto,
“Why is the rate of β -O-4 bond cleavage
dependent on the type of aromatic nucleus
in the delignification during alkaline
pulping process?”, International
Symposium on Wood, Fiber and Pulping
Chemistry, 10th, September, 2015, Vienna,
Austria

Pattaraporn Posoknistakul, Tomoya
Yokoyama, Yuji Matsumoto.
“Stereo-preferential degradation of the
erythro and *threo* isomers of β -O-4 type
lignin model compounds under oxygen
delignification conditions”. Fiber and
Pulping Chemistry, September, 2015,
Vienna, Austria

Toshinao Shioya, Tomoya Yokoyama, Yuji
Matsumoto. “Dependence of the formation
rate of the benzyl cation intermediate on
the type of aromatic nucleus in acidic
reactions of lignin”. Fiber and Pulping
Chemistry, September, 2015, Vienna,
Austria

Kyoko S. Katsumata, Supachineekan
Tanarugamorn, Xiumei Zhang and Yuji
Matsumoto. “The effect of age on the
alkaline pulping of Eucalyptus wood”
IAWPS2015, 16th March, 2015, Tokyo,
Japan

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :

種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等
[http://www.woodchemistry.fp.a.u-tokyo.a
c.jp/](http://www.woodchemistry.fp.a.u-tokyo.ac.jp/)

6 . 研究組織

(1)研究代表者 松本雄二 (Matsumoto, Yuji)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・教
授
研究者番号 : 30183619

(2)研究分担者 無し
()

研究者番号 :

(3)連携研究者 無し
()

研究者番号 :