

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82105

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26660148

研究課題名(和文)単離リグニンの側鎖立体構造の制御による熱特性の制御

研究課題名(英文)Control of thermal properties of isolated lignin by isomerization of its side chain structures

研究代表者

久保 智史 (Kubo, Satoshi)

国立研究開発法人 森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・チーム長

研究者番号：50399375

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単離リグニンに含まれるエノールエーテル構造の紫外線照射による異性化とリグニンの熱特性の関係を検討した。リグニンモデル化合物による実験では、[Z]型のエノールエーテルが紫外線照射で[E]型に異性化し、異性化にともなう融点の低下が明らかになった。しかし高分子のリグニンでは、エノールエーテル構造の存在は確認できたが、紫外線照射による異性化速度は、低分子モデル化合物に比べて非常に遅いことがわかった。また長時間の紫外線照射では、異性化以外のリグニンの化学構造変化も示唆されたことから、紫外線照射でリグニンを異性化し、熱特性を変化させるには異性化に使用する溶媒の検索などによる異性化効率の改善が必要である。

研究成果の概要(英文)：Relationships between stereoisomerism of lignin side chain structure and their thermal properties were examined using low molecular weight beta-0-4 type dimer (GG) and high molecular weight milled wood lignin (MWL). cis-trans Isomer ratio ([Z]/[E]) of enol-ether, which was formed by the thermal treatment in the ionic liquid (IL) and alkaline medium of GG, was changed by UV irradiation. By this photo isomerization, melting temperature of GG could be reduced. These results would indicate that the thermal properties of low molecular weight lignin could be changed by IL or alkaline treatment followed by UV irradiation. By contrast, glass transition temperature of MWL, which was similarly treated in IL, was not reduced by UV irradiation. Photo isomerization rate of MWL was much slower than that of GG. For modifying the thermal properties of high molecular weight lignin by photo isomerization, further improvement in the isomerization process is required.

研究分野：木質資源化学

キーワード：リグニン 異性化 熱特性

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスは、エネルギー、材料生産の両面で化石資源を代替することができる再生可能資源である。木質バイオマスの材料利用の歴史は古く、化学的利用という面では紙・パルプあるいは再生セルロース材料の生産が工業的に行われている。これら木質バイオマス産業では、主として多糖成分が利用される。近年では、これら多糖成分の利用に加えて、主成分として木材に 20~30% 含まれているリグニンの利用にも関心が持たれている。リグニンは芳香核性高分子であり、工業的には主としてサルファイトパルプ製造工程で副生するリグノスルホン酸塩が分散剤、鉛電池負極添加剤として利用されている。しかしながら、現在主流の化学パルプ製造工程であるクラフトパルプでは、リグニンはパルプ製造廃液(黒液)として燃焼利用されているが、より高付加価値である材料利用はほとんど行われていない。本研究では、リグニンを熱可塑性材料としての利用の可能性を探るための基礎研究として、簡便な光照射によるリグニンの熱特性の改質の可能性を検討した。

2. 研究の目的

リグニンはシナミルアルコール類であるモノリグノールが、生体内でラジカルカップリングにより重合した高分子である。リグニンは単一の規則的なユニット間結合様式を持たない高分子であるが、主要単位間結合様式としてβ-O-4と呼ばれる結合を含んでいる(図1)。化学パルプ製造工程は、このβ-O-4を優先的に解裂することでリグニンを低分子化し薬液に溶出させ木材チップの脱リグニンを行う工程と捉えることができる。脱リグニン過程では、リグニンが化学的に大きく変性することから、黒液と呼ばれるパルプ化廃液から単離されたリグニンは、樹木内とは異なった化学構造を持つ。アルカリ性条件下でのパルプ化では、β-O-4結合を持つ部分構造の一部がエノールエーテル構造に変性する(図1)。この反応を経て単離されたリグニンは、木材内のリグニンとは異なり、シス

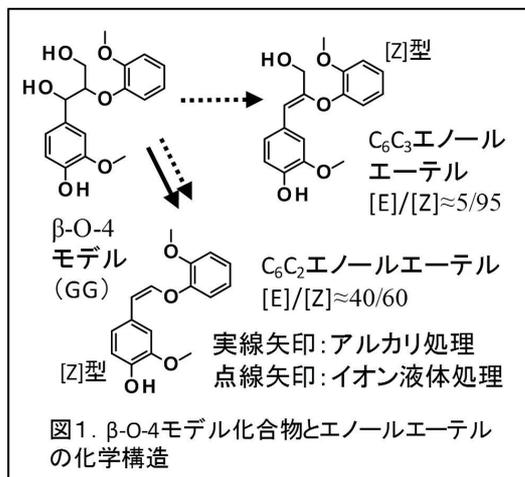
-トランス異性体構造を持つ。一般的にシス-トランス異性体の物理特性は異なり、例えば、針葉樹型モノリグノールであるコニフェリルアルコールの融点は、[Z]体(シス)が105、[E]体(トランス)が74と異なる。またシス-トランス異性体は、光照射等により二重結合の電子が励起されることで異性化する場合がある。したがって、リグニンに含まれるエノールエーテル構造を光照射により異性化できれば、簡便にリグニンの熱特性を制御できる可能性がある。また、エノールエーテル構造は伝統的なアルカリパルプ化のみならず、近年注目されているイオン液体によるバイオマス変換でもリグニンに部分構造として導入される(図1)。そこで本研究では、それらリグニンの化学的な特徴である側鎖二重結合のシス-トランス異性体構造に着目し、二重結合の光感応性による異性化を利用することで、化学的な修飾を必要としない安価かつ環境調和性の高い方法による単離リグニンの熱特性の改質の可能性を明らかにする。

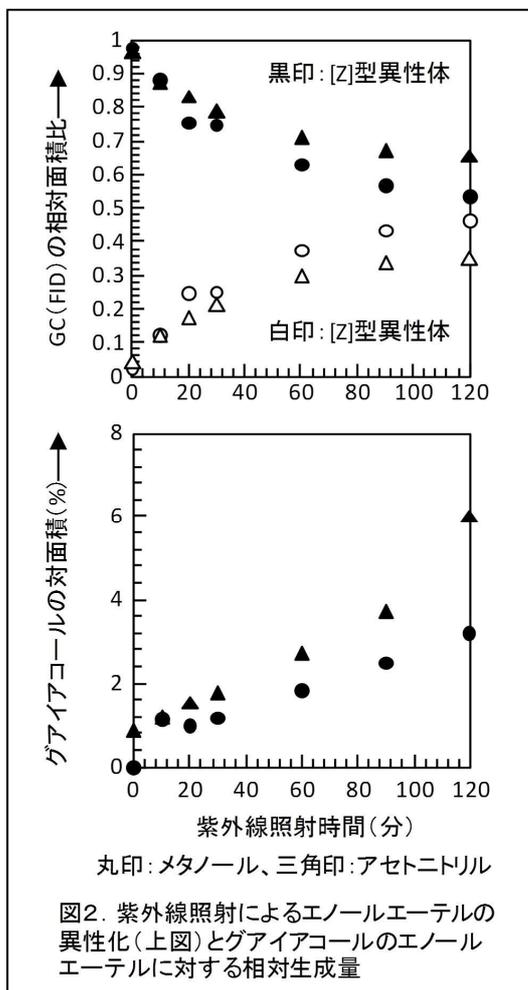
3. 研究の方法

既報に従って、β-O-4結合を持つリグニンモデル化合物(Guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether, GG)を合成し、アルカリ(1M NaOH)水溶液ならびにイオン液体(1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetate, emim-Ac)中で加熱処理し、C<sub>6</sub>C<sub>2</sub>型2-methoxy-4-[2-(2-methoxyphenoxy)-vinyl]-phenol)およびC<sub>6</sub>C<sub>3</sub>型のエノールエーテル(4-[3-hydroxy-1-(2-methoxyphenoxy)-propenyl]-2-methoxy-phenol)を合成した(図1)。スギ乾燥木粉から既報に従い高分子のリグニンモデルとなる磨砕リグニン(MWL)を調製した。MWLは精製した後に、emim-Ac/DMSO混合溶媒中でモデル化合物と同様に135で90分間加熱処理した。イオン液体処理を行ったMWLは、水不溶成分として濾過で回収、乾燥して実験に使用した。各化合物を各種溶媒に溶解させた後、波長254および365nmの紫外光を規定時間照射した。モデル化合物のシス-トランス異性体比は、ガスクロマトグラフィー(GC)および液体クロマトグラフィー(HPLC)で決定した。またイオン液体で処理したMWLのエノールエーテル部分構造の異性体比の変化はNMRで確認した。モデル化合物の異性化に伴う融点の変化は示差走査熱量分析(DSC)で、またイオン液体で処理したMWLの熱特性の変化は熱機械分析(TMA)で明らかにした。

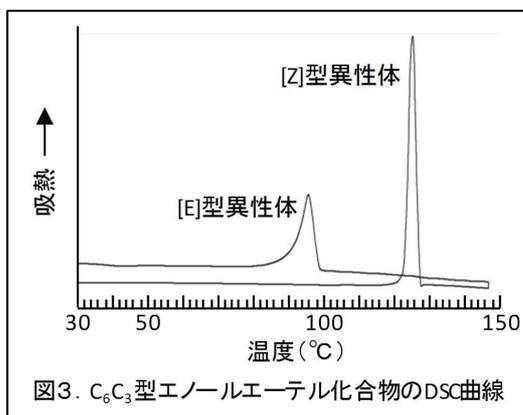
4. 研究成果

GGはアルカリ処理でC<sub>6</sub>C<sub>2</sub>型エノールエーテルに、またemim-Ac中での加熱処理ではC<sub>6</sub>C<sub>2</sub>およびC<sub>6</sub>C<sub>3</sub>型のエノールエーテル型の化合物に変化する。しかし、C<sub>6</sub>C<sub>2</sub>型のエノールエーテルの[E]/[Z]異性体比は、処理条





件によらずに約 45/55 であった。またイオン液体処理で得られる  $C_6C_3$  型のエノールエーテルの異性体比は約 5/95 であった。このことから、モデル化合物の紫外線照射による異性化の検討には、異性体比の偏りが大きかった  $C_6C_3$  型エノールエーテルの[Z]体を使用した。紫外線照射は溶液状態で行ったが、使用する溶媒の種類によりモデル化合物の構造安定性および異性化率が異なった。クロロホルム中では短時間の紫外線照射で全量のエノールエーテルが酸分解した。それに対してメタノール中での紫外線照射(波長 254 nm)では、エノールエーテルは比較的安定であり、



分解物のグアイアコールの生成量が(GC ピーク面積として)5%以下になる条件で、[E]/[Z] 異性体比が約 45/55 に光異性化した(図2)。さらに、アセトニトリル他の溶媒の検討も行ったが、異性化効率という点ではメタノールが最適であった(図2)。

$C_6C_3$  型エノールエーテルの[E]および[Z] 異性体の熱特性を明らかにするために、紫外線照射後の異性体を取り HPLC で分離し DSC 測定を行った。融点に帰属される DSC の吸熱ピークのピークトップ温度は、異性化前の[Z]型が 125 であり、光異性化で生成した[E]型が 96 であった(図3)。このことから、モデル化合物による実験では、紫外線照射による光異性化で  $C_6C_3$  エノールエーテルの熱運動性が高くなることが明らかになった。

低分子のモデル化合物を使った実験では、光異性化による融点の低下が確認できたことから、MWL を同じくイオン液体で処理し、高分子リグニンの光異性化の可能性を検討した。イオン液体/DMSO 中で加熱処理した MWL が部分構造としてエノールエーテル構造を持つことを明らかにするために HSQC 二次元 NMR 分析を行った。モデル化合物の二次元 NMR 分析の結果から、 $C_6C_2$  型エノールエーテル部分構造の[Z]型異性体が  $H/C = 5.55/109.4$ 、 $6.69/139.8$  に、また  $C_6C_3$  型エノールエーテル

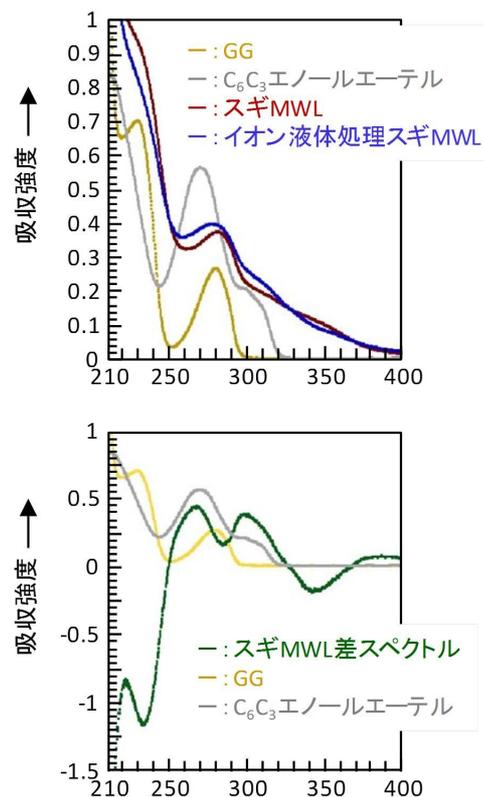


図4. モデル化合物、紫外線照射したイオン液体処理MWLのUVスペクトル(上図)とUV差スペクトル(下図)

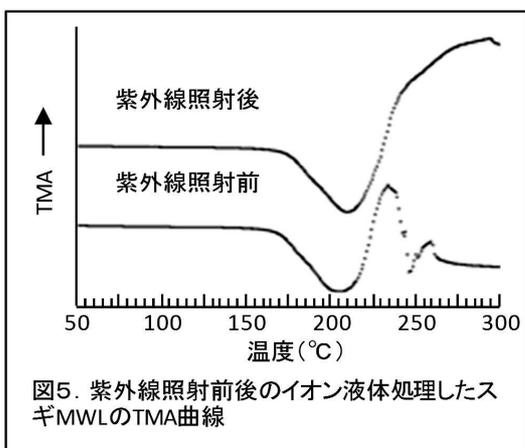


図5. 紫外線照射前後のイオン液体処理したスギMWLのTMA曲線

が  $H_{\beta}/C_{\beta} = 6.15/113.6$  ( $H_{\alpha}/C_{\alpha}$ )、 $3.98/60.7$  ( $H_{\beta}/C_{\beta}$ ) に特徴的なシグナを与えることが明らかになっている。イオン液体中で熱処理した MWL の二次元 NMR スペクトルでは、 $C_6C_3$  型エノールエーテルに帰属されるシグナルは明確に観察されたのに対して、 $C_6C_2$  型エノールエーテルのシグナル強度は弱く、MWL のイオン液体処理で生成する主要エノールエーテルは  $C_6C_3$  型であることが示唆された。低分子  $C_6C_3$  型エノールエーテルモデル化合物の紫外線 (UV) スペクトルの極大吸収波長は 269 nm であり GG の極大吸収波長 (279 nm) と異なる。また  $C_6C_3$  型エノールエーテルモデル化合物では、GG の UV スペクトルでは見られない特徴として約 300 nm にショルダーが見られた (図 4)。イオン液体で処理した MWL の UV スペクトルでも、最大吸収波長の低波長側へのシフトと、300 nm 付近にショルダーが観測されたことから、UV スペクトルにおいてもエノールエーテル構造の存在が示唆された (図 4)。またイオン液体処理を行ったスギ MWL の UV スペクトルからイオン液体処理前の MWL の UV スペクトルを差し引いた差スペクトルでは、268 nm と 299 nm に極大吸収が現れた (図 4)。この UV 差スペクトルの吸収強度から見積もった、イオン液体処理で MWL 中に生成したエノールエーテル構造の量は、135 68 分の処理を行った試料で約 0.13mmol/g であった。

我々が調製したスギ MWL は、メタノールおよびモデル化合物の異性化で検討したその他の有機溶媒に完全に溶かすことはできなかった。そのために MWL の紫外線照射には DMSO を使用した。DMSO は波長 254 nm の紫外線を吸収するために、光照射には波長 365 nm の紫外光を使用した。熱機械分析で測定した紫外線照射前の MWL のガラス転移温度は約 150 であった。それに対して、5 時間の紫外線照射 (365 nm) を行ったイオン液体処理した MWL のガラス転移温度は、約 165 であった (図 5)。低分子のモデル化合物による実験結果とは異なり紫外線照射を行うこと

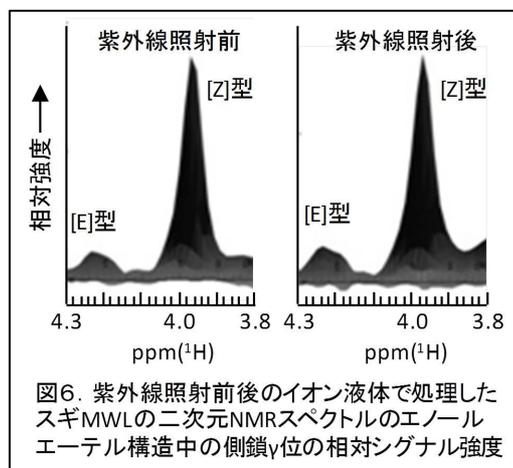


図6. 紫外線照射前後のイオン液体で処理したスギMWLの二次元NMRスペクトルのエノールエーテル構造中の側鎖γ位の相対シグナル強度

で軟化温度が高くなる結果が得られた。 $C_6C_3$  型エノールエーテル部分構造の [E] 型異性体の 2 次元 NMR 測定では、 $H_{\beta}/C_{\beta} = 5.55/110.3$  ( $H_{\alpha}/C_{\alpha}$ )、 $4.19/58.7$  ( $H_{\gamma}/C_{\gamma}$ ) に交差シグナルが観察される。この 2 次元 NMR のクロスピークの相対強度から算出した紫外線照射前の同 MWL の異性化比は [E]/[Z]=約 1/5 であった。それに対して、紫外線照射後の MWL の異性化比も約 1/5 であり変化がなかった (図 6)。低分子のリグニンモデル化合物は短時間の紫外線照射で異性化可能であり、立体構造の変化による熱特性の改変も可能であった。しかし MWL では側鎖の異性化が非常に遅かった。紫外線の照射時間を延長した場合は、2 次元 NMR の [E] 型と [Z] 型のシグナル強度比から見積もられる [E]/[Z] の比が増加する傾向を示したが、長時間の紫外線照射では NMR スペクトル上で未同定の交差シグナルが観測され、MWL に異性化以外の化学構造変化が起こることも明らかになった。紫外線照射で高分子リグニン中のエノールエーテル構造を異性化するには、紫外線を吸収しない新規リグニン溶媒系の検索を含めて、今後異性化条件の改良による最適化が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Satoshi Kubo, Koh Hashida, Shojiro Hishiyama, Tatsuhiko Yamada, Shuji Hosoya, Possibilities of the formation of enol-ethers in lignin by soda pulping, Journal of Wood Chemistry and Technology, 査読有り, vol.35, No.1, 2015, 62-72  
DOI: 10.1080/02773813.2014.921825

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保 智史 (KUBO, Satoshi)

国立研究開発法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・チーム長

研究者番号: 50399375

(2)研究分担者

橋田 光 (HASHIDA, Koh)

国立研究開発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