

「二酸化炭素資源化を目指した植物の物質生産力強化と
生産物活用のための基盤技術の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

渡辺 隆司

京都大学 生存圏研究所 バイオマス変換分野
教授

電磁波応答性触媒反応を介した植物からのリグニン系機能性ポリマーの創成

§ 1. 研究実施体制

(1)「統括」グループ

- ① 主たる共同研究者: 渡辺 隆司 (京都大学 生存圏研究所、教授)
- ② 研究項目: リグニンの精密構造解析および分解・分離システムの研究開発

(2)「生存研・電磁波解析」グループ

- ① 主たる共同研究者: 篠原 真毅 (京都大学 生存圏研究所、教授)
- ② 研究項目: 電磁波照射システムの研究開発

(3)「メタル化ペプチド」グループ

- ① 主たる共同研究者: 高谷 光 (京都大学化学研究所、准教授)
- ② 研究項目: リグニン精密分解のためのメタル化ペプチド触媒の開発
 - ・リグニン高親和性・電磁波感受性メタル化ペプチド触媒の合成

(4)「精密構造解析」グループ

- ① 主たる共同研究者: 片平 正人 (京都大学エネルギー理工学研究所、教授)
- ② 研究項目: NMR による植物包括精密構造分析法の開発
 - ・試料調製法の開発
 - ・定量法の開発
 - ・バイオマスの分解・変換物の同定・定量

(5)「プロセス開発」グループ

- ① 主たる共同研究者:近田 司 (日本化学機械製造(株)、次長)
- ② 研究項目:電磁波反応システム及びリグニン精製プロセスの開発

(6)「ポリマー変換」グループ

- ① 主たる共同研究者:林 利夫 (花王(株) エコイノベーション研究所、主任研究員)
- ② 研究項目:リニア型リグニンポリマーの分離と構造・機能変換
・リニア型リグニンポリマー分離反応系の開発

(7)「モノマー変換」グループ

- ① 主たる共同研究者:上村 孝 (帝人(株) 技術本部 先端技術開発センター長)
- ② 研究項目:リグニンモノマーの分離と機能性ポリマーへの変換システムの開発

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、バイオマスの精密構造解析を基礎として、マイクロ波反応により植物体から高分子合成に適したリニア型リグニンポリマーおよびリグニンモノマーを高効率で分離して機能性高分子を合成する。

リニア型リグニンの分離・変換ルートでは、H26 年度までに機能性芳香族ポリマー創製に向けて優位と考えられる分岐結合が少なく低変性な溶媒可溶リグニンを高収率に得る方法を見出した。本年度は、得られた低変性リグニンの分子鎖構造を把握することを目的に、分離したリグニンやリグニンモデル化合物の ^1H - ^{13}C HSQC、HMBC 等の二次元 NMR 測定を行い、リグニンの分岐構造を解析するとともに、絶対分子量に対する各分子量における固有粘度を測定し Mark-Houwink 理論に基づく分子鎖形態の解析を行った。具体的には低変性リグニン、黒液リグニン(試薬)、G 核が β -O-4 結合のみで連結したリグニンリニアモデルポリマーを用いて固有粘度の測定を行い、分子鎖の広がりを意味する定数 a を算出した。その結果、低変性リグニン、黒液リグニン、リグニンリニアモデルポリマーでそれぞれ $a=0.29, 0.06, 0.40$ の値が得られた。これより、分岐構造を持たないリグニンリニアモデルポリマーが最も広がった構造を有していること、低変性リグニンは従来の黒液リグニンより分子鎖が広がった構造を有していることが示唆された。さらに、リグニンリニアモデルポリマーを無分岐の基準ポリマーとして、Zimm - Stockmayer 理論より分岐頻度の見積もりを行った結果、モノマーユニット 100 個当たりの分岐数は、低変性リグニンで 2.5 個、黒液リグニンで 8.0 個となり、低変性リグニンはリニア性が高い構造を有していることが明らかとなった。今後、得られた低変性リグニンの高分子物性(熱物性・力学的物性)を徹底的に解明することにより、高機能性ポリマー材料としての展開を検討していく。

マイクロ波反応の周波数依存性解析のために開発した小型広帯域電磁波照射容器を用いた加熱実験を実施した。被加熱物として超純水およびモノマー変換ルートの反応媒体となる水酸化ナトリウム水溶液を用い、ベクトルネットワークアナライザを用いた反射率測定実験を行い、シミュレーション結果と加熱実験の実測結果がほぼ一致することを示した。また、異なる周波数 1.7 GHz、2 GHz、2.45 GHz マイクロ波による超純水および水酸化ナトリウム水溶液のマイクロ波加熱実験を行い、いずれの周波数においても 290 s~370 s 程度でサンプル温度 100 °C に達することを示した。装置に関しては、同一のマイクロ波照射条件で同時に 4 系列の反応ができるマイクロ波反応装置を開発するとともに、大規模反応に適した 915MHz の大型連続式マイクロ波反応装置の開発を進め、装置の基本部分を製作・設置した。平成 27 年度には、開発した大型連続式マイクロ波反応装置をリグニン分解反応に適用する予定である。

リグニンモノマー経由して機能性ポリマーを合成するルートでは、これまでにマイクロ波による反応促進効果を示す高効率リグニン分解反応を見出し、電場がこの反応を促進することを示した。平成 26 年度は、バニリン酸等芳香族化合物モノマー生成プロセスへのマイクロ波周波数依存性を解析するため、915 MHz と 2.45 GHz の周波数でマイクロ波反応を行い、リグニンモノマーの収率を比較した。また、マイクロ波反応により生成したリグニンモノマー反応の精製法を検討するとともに、バニリン酸(VA)骨格と *p*-ヒドロキシ安息香酸骨格(POB)をもつ新規共重合体を合成した。合成したポリマーは、良好な熱延伸性を有しており、熔融押し出し、2軸延伸といったプロセスに適応可能

であり、インサート成形や真空成型といった加飾成形が可能であった。また、大腸菌や黄色ブドウ球菌に対する抗菌性を有し、高い表面硬度や耐薬品性を示した。

高効率リグニン親和性触媒の合成を目指し、リグニン構造の分解作用をもつコア部分の合成とリグニン親和性ペプチドの探索実験を実施した。平成 26 年度は、ファージディスプレイで選抜したリグニン親和性ペプチドの一アミノ酸変異体のリグニンとの結合解析により、ペプチドが配列特異的にリグニンに吸着することを明らかにするとともに、ペプチドの二次構造を円二色性スペクトルを測定し解析した。触媒のコア部分は、ルテニウム錯体が結合したノルバリンを合成し、それらが単離リグニンや木粉中のリグニンを室温でも酸化分解する事を示し、NMR スペクトルを用いた反応の追跡・解析実験を行った。また、合成したコア部分とリグニン親和性ペプチドを結合することに成功した。さらに、リグニン親和性を再現性よく解析するために、リグニンを共有結合で担持した SPR のセンサーチップを開発した。