森林バイオマスの温和な成分分離反応—植物ごとに特徴的なリグ ニン構造モデルを用いた分解機構研究

(京大¹・ダイセル²)○安藤 正貴¹・中川 由佳¹²・爾見 聡¹・中村 友紀¹・今井 牧子¹・峰尾 惠人¹・磯﨑 勝弘¹・中村 正治¹・松村 裕之²

Mild Separation Reaction of Woody Biomass Components: Comparative study of degradation mechanisms using various lignin structural models (¹Kyoto University, ²DAICEL) ⊙Masaki ANDO,¹ Yuka NAKAGAWA,¹,², Satoshi SHIKAMI,¹ Yuki, NAKAMURA,¹ Makiko IMAI,¹ Keito MINEO,¹ Katsuhiro ISOZAKI,¹ Masaharu NAKAMURA,¹ Hiroyuki MATSUMURA²

Woody biomass represents a potential carbon feedstock to replace fossil resources, but the lack of efficient lignin degradation bottlenecks its practical chemical use. Lignin has a complicated molecular structure resulting from random radical polymerization of mixed monolignol units, which hampers the development of effective degradation methods. Besides, we have found that hydrogen peroxide can oxidatively degrade lignin in wood plant cells under mild conditions using organic acid catalysts. Understanding the mechanism of this degradation will provide a new guideline for woody biomass utilization.

Here, we report the decomposition of several model compounds of the β -O-4 linkage, the most abundant substructure of lignin in the presence of an organic acid catalyst and 30 wt % hydrogen peroxide. NMR experiments show new peaks (13 C NMR) in the aqueous phase obtained, indicating the production of carboxylic acids during the reaction. The mechanism of the oxidative degradation of lignin will also be discussed by comparing the structures of the lignin models and the degradation products obtained, respectively.

Keywords: Woody biomass, Catalyst, Organoacid, Lignin

森林バイオマスは化石資源に替わる再生可能なマテリアル資源であり、その有効利用のため、樹木細胞壁からの効率的なリグニン分解、分離法が求められる。我々は有機酸触媒の存在下で過酸化水素を酸化剤として用いることで、温和な条件で木粉中のリグニンを選択的に分解し、固体、水層および有機層可溶物に成分分離できることを発見した 1)。リグニンは種々のモノマーのランダムラジカル重合によって形成される複雑な不定形ポリマーであり、本反応による分解機構の解明は各バイオマス成分の有効利用に重要である。

本研究では、リグニンに多く含まれる β-O-4 結合を有する様々なモデル化合物

1~5 を用いて、分解機構について考察した。具体的には、有機酸触媒及び30 wt%過酸化水素水を用いて化合物 1~5 の分解反応を行った。分解物の ¹³C NMR スペクトルより、カルボン酸由来と考えられるピークが観測されたことから、リグニンの酸化的分解反応の進行が示唆された。本発表では、ダイマーモデルの構造の違いによる酸化分解機構の反応性、および分解生成物の違いを比較、検討する。

1) Nakamura, M. et al. PCT/WO2021125362

$$R^3$$
 R^4
 R^4

1: $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = OMe$ 2: $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = R^4 = OMe$ 3: $R^1 = R^2 = R^3 = OMe$, $R^4 = H$ 4: $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OMe$ 5: $R^1 = R^3 = R^4 = OMe$, $R^2 = H$