

規則性人工リグニンポリマーの化学合成とその性質

岸本 崇生 [北海道大学大学院農学研究科／助手]

背景・目的

樹木の細胞壁に約20–30%含まれているリグニンは、モノリグノール類がランダムなラジカル重合をして生成するため、明確な繰り返し単位のない3次元の網目状ポリマーであるといわれている。その構造の複雑さから、リグニンを高度な機能を持つ有用物質に転換することは容易ではなく、有効な利用法が確立されているとは言い難い。そのようなリグニンの新たな利用法の開発に寄与するため、リグニンから調製可能な比較的構造の簡単な化合物を出発物質として用い、リグニンにはない新しい機能をもつ、高度に規制された人工リグニンポリマーを化学合成することを計画した。

内容・方法

リグニン中の単位間結合の50–60%をしめているのは β -O-4構造と呼ばれるアリールエーテル構造である。アリールエーテル構造を生成しうる重合モノマーを用いることにより、 β -O-4構造のみからなる人工リグニンポリマーを合成することができる。このポリマーの合理的な繰り返し単位として以下に示す2つが考えられる。重合反応にはいずれも2量体モデル化合物の合成に広く用いられている反応を利用することができる。このような考えに基づいて数種の重合可能なモノマーを選定し、①モノマーの合成、②重合、③官能基変換・脱保護等を組み合わせた化学合成を試みた。

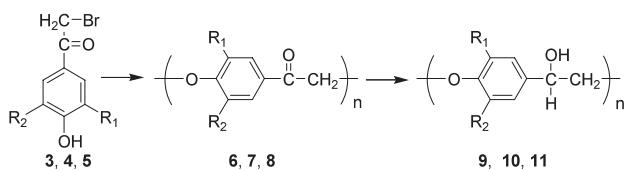
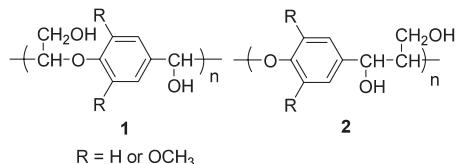
結果・成果

予備実験の結果から、リグニンの基本骨格であるグアヤシル、シリングル、 α -ヒドロキシフェニル骨格を持つ、化合物3, 4, 5を、重合モノマーに選定した。それらは、それぞれ、4-ヒドロキシ3-メトキシアセトフェノン、3,5-ジメトキシ4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノンの臭素によるブロム化により合成し、再結晶化により精製した。これらのモノマーを、塩基の存在下で重合させ、水中に滴下して重合物6, 7, 8を得た。得られた重合物は確認した一般的な有機溶媒に非常に溶けにくく、さらに官能基を導入することは困難であり、定法による γ -メチロール基を導入することはできなかった。しかし、不溶性のポリマー6, 7, 8を水素化ホウ素ナトリウムで処理することにより、徐々に溶解していく、完全に還元反応が進行することがわかった。反応液を水中に滴下し、さらに精製することにより、 γ -炭素がないものの、 β -O-4構造からなる新規な規則性人工リグニンポリマー9, 10, 11を合成することに成功した。その化学構造は、 ^{13}C -NMR

により非常に規則性が高いことが判明した。ベンゼン環へのC-アルキル化など予想された副反応はほとんど進行していないと考えられ、直鎖状の規則性ポリマーであるといえる。これらのポリマーは無水酢酸・ピリジンによるアセチル化により、容易にアセテートに変換することが可能である。グアヤシル型ポリマー9のアセテートの重量平均重合度は重合条件等により多少異なるが、GPC測定によりポリスチレン換算で35–47量体程度に相当した。一方、シリングル型ポリマー10、 α -ヒドロキシフェニル型ポリマー11の重量平均重合度はそれぞれ21および30であった。さらに、溶解度パラメーターの異なる様々な溶媒へのポリマー9の溶解性を検討した結果、一般的なリグニンの溶媒である、ジオキサンやDMSOによく溶解し、磨碎リグニンなどの単離リグニンと似た溶解性を示すことが判明した。

今後の展望

これまでに調製した人工リグニンポリマーは、ベンゼン環のメトキシル基の数の制御や、官能基の導入が容易であるため、精密な分子設計が可能であり、構造や物性の制御や新たな機能の付与は比較的容易であると考えられる。例えば人工リグニンポリマーの側鎖の水酸基に様々な長鎖脂肪酸を導入することにより、樹木の外樹皮に存在し、乾燥や病虫害などを防ぐ働きのあるスペリンと類似の構造を持つ機能性ポリマーに変換することも可能である。また、糖鎖等を導入することにより、リグニン多糖結合体(人工LCC)に変換できる。このポリマーは糖鎖の持つ生体適合性を保持していると期待できる。このような新規機能性ポリマーは、リグニンに元々ある生分解性も併せ持つ、環境に調和したグリーンポリマーとなりうる。



3, 6, 9: $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$,
4, 7, 10: $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{OCH}_3$,
5, 8, 11: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$