

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「植物系分子素材の高度循環活用システムの構築」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者 船岡 正光（三重大学生物資源学部 教授）

3. 研究内容及び成果：

本研究の目的は、地球生態系物質循環システムの起点に位置する森林資源を、分子複合体（木材・紙）としての利用後、脂肪族系および芳香族系機能性分子に転換し、生態系の流れに沿って持続的かつ前進型に逐次循環活用するシステム（循環型分子および循環型材料の設計、その誘導技術の開発、循環型材料をなめらかにフローさせる社会システム）を構築することにある。本研究では、上記目標達成に向け、要素技術である資源変換システムを中心とした『資源・変換システム解析グループ』、誘導される新素材（リグノフェノール）の循環設計と機能材料化を考究する『機能性材料設計グループ』、生態系機能素材としての活用（生態系へのフィードバック）を目指す『分子素材機能開発グループ』の3研究グループを結成し、5年間にわたり集中的に検討を行った。

（1）『資源・変換システム解析グループ』

リグノセルロース系複合体を構成分子素材に定量的に解放するとともに、リグニンを機能性分子素材（リグノフェノール）へと変換する新しいシステム（相分離系変換システム）を開発した。システムはリグニンの機能変換と分離を同一媒体による1段階処理で達成するOne Step Processと、両ステップにおいて異なる媒体を用いるTwo Step Processからなる。システムを具現化する第1号植物資源変換システムプラントを設計・建設（2001年8月完成）し、ベンチスケールでの変換試験を行った。

また、分子素材原料としての各種リグノセルロース系複合体の変換特性を比較解析した。草本系リグノセルロースは、木本系と比較し低エネルギー処理で効果的に分子機能変換され、含有される非糖質成分をあらかじめ除去することなく木本系とほぼ同質のリグノフェノールが誘導されることを確認した。GP（機械パルプ）は試薬とのアクセシビリティが高く、分子素材原料として非常に有効であること、さらに相分離過程における超音波エネルギーの付加は素材変換と分離を著しく促進するが、物理エネルギーの効果発現には細胞壁構造の膨潤が必須であることを明らかにした。

（2）『機能性材料設計グループ』

天然リグニンの複合機能を逐次活用する新しいリグニン素材機能制御システムを考究した。システムのキーは、天然リグニンの環境応答サイト（C1）の選択的制御、リグノフェノール分子内に高頻度で存在する1, 1-bis(aryl)propane-2-O-aryl ether unit の機能変換素子としての活用、フェノール活性のブロッキングユニット（アルキルアリアルエーテル）の持続的機能発現ユニットとしての活用、である。

リグノセルロース系循環型プラスチック素材の誘導システムを考案した。リグニンのリグノフェノールへの変換を選択的に促進することにより、リグノセルロース系複合体はリニア系分子集合体（セルロースーリグノフェノール系）へと変換され、優れた熱可塑性が発現した。本素材は石油系プラスチックと同様の成形加工が可能であり、さらにリグノフェノールの高分子高次構造および水酸基の機能制御によりその物性を任意に制御可能である。

高分子機能の異なるリグノフェノールを合成、その分子複合系マトリクスとしての機能を解析した。架橋機能を有するC1スイッチングフェノール（反応性機能変換素子）を選択した場合、リグノフェノールは潜在的熱硬化型基材として機能し、一方スイッチング機能のみを有するC1フェノール（安定機能変換素子）を選択した場合、潜在的熱可塑性基材として機能する。分子内における両核の分布頻度あるいは両素材の複合比率の制御によりその高分子高次構造を精密に設計することが可能である。

リグノフェノールは有機系素材のみならず無機質（ガラス、金属、タルクなど）に対しても優れた結合能を有しており、たとえばタルクとの複合成型体は光沢のあるページュカラーを呈し、優れた寸

法安定性と耐水性を保持する。しかも、単純な溶媒浸漬あるいはリグノフェノールのスイッチング機能により複合体は容易にほぼ定量的に素材分離される。

リグノフェノールの高密度炭素構造を活用する機能性分子ふり炭素膜および電磁波シールド用高結晶炭素の創製に関し、基礎的検討を行った。リグノクレゾール膜は透過速度の気体分子依存性が大きく、分子径の増加に伴い透過速度が大きく減少し、600℃、2時間焼成膜において優れた分離選択性が発現した。

触媒としてニッケル、助触媒としてナトリウムあるいはカルシウムを用いることにより、リグノフェノールから高結晶炭素が生成し、その電磁波シールド性能は実用レベルに達した。

リグノフェノールへの3核体ノボラックの添加により感光性能および耐エッチング性に優れたフォトレジストが得られ、ライン/スペースのパターンで30 μm幅まで再現可能であった。

リグノフェノールのエポキシ化合物を汎用エポキシ樹脂に添加しアミン硬化系における硬化物物性を検討した結果、少量添加において耐熱性向上に寄与することを明らかにした。

リグノフェノールとポリアクリル酸エステルとの複合化により、新しいタイプの環境適合型の高い木材用接着剤を開発した。

ポリウレタン系接着剤において、リグノフェノールをポリオールとして機能させることにより、耐熱性と共に接着強度が向上、さらに高温加熱時の分解性が向上することを明らかにした。接着剤として高性能(高強度、高耐熱性)であり、一方、接着剤として機能した後、加熱によって分解はく離が可能なりサイクル型接着剤として期待される。

三フッ化ホウ素・フェノールを用いる核交換反応系および熱的環境下でのリグノフェノール分子の解放パターンを解析した。1、1-bis(aryl)propane 型ユニットを主要構成単位とするリグノフェノールは従来のリグニンより容易にその構造が解放されること、C1結合フェノールが優先的に解放されること、その速度は芳香核塩基性に影響され、それとともにリグニン母体芳香核の遊離も促進されることを明らかにした。

### (3) 『分子素材機能開発グループ』

リグノフェノールはセルロース誘導体との親和性に優れ、その複合化により分子間水素結合が断たれ著しく流動特性が改善、190℃において一段の明確な相転移を示した。セルロースの可塑性は高分子リグノフェノールで効果的であったが、バイオポリエステル[p(3HB)]の場合、スイッチングによるリグノフェノール2次機能変換体の可塑効果が大きく、複合化により、フィルム伸びはコントロールの20倍にも達し、さらにフィルムに優れた熱安定性と紫外線吸収能が付与された。複合フィルムはオリジナルバイオポリエステルに匹敵する生分解特性を保持しており、新しいタイプの循環型バイオフィルムとしてその活用が期待される。

天然リグニンの生理機能開発と応用を意図し、活性の異なる各種リグノフェノール(ポリフェノール系)を合成、その構造と機能相関を解析した。リグノフェノール、特にリグノポリフェノールは際立った酵素固定化能を有し、しかも固定化酵素は高い活性を保持していることを確認した。

リグノフェノールを分子サイズにしたがって4分画し、その構造分布と機能パターンを解析した。リグノフェノールの約30%は画分II(Mw 10,000)、約45%は画分III(Mw 4,800)に分画され、低分子画分ほどC1結合フェノール核頻度は高く、高いフェノール活性を保持した。酵素固定化特性は低分子画分より高分子画分ほど高く、疎水性リグノフェノールの酵素親和性は、酵素との疎水会合により発現すること、C1フェノール核のフェノール活性は初期親和性に重要であり、その後疎水的会合により安定なリグノフェノール・酵素複合体が形成されることが示された。酵素に対する生理機能に木本系および草本系リグノフェノールで差異はなく、天然リグニンのコアをなす区分に草本系と木本系で大差はないことが示された。酵素に対するこのようなリグノフェノールの生理機能に応用し、新しいタイプの脱着型バイオリアクターの設計が可能となる。

リグノフェノールの生態系での機能解析とその応用のため、フェノール活性を増幅させたリグノフェノールの抗酸化特性および金属元素吸着特性を検討した。リグノフェノールはBHA同等あるいはそれに勝る抗酸化特性を発現し、針葉樹系素材の効果が高いこと、さらに分子内機能変換素子を活用し分子機能を2次制御した素材で最大の抗酸化効果が発現することを確認した。リグノフェノールの金属吸着特性はその分子構造により異なり、導入フェノール骨格の水酸基量と金属吸着

量に相関が認められた。また金属の種類により吸着選択性があり、工業リグニン試料と比較してアルミニウムに高い選択性があることを確認した。

リグノフェノールを基材とする新しい機能性高分子材料の創製を意図し、その酵素による重合反応について基礎的に検討した。ペルオキシダーゼ酵素によりリグノフェノールは不溶不融のポリマーを与えること、その効果はC1フェノール核の構造により影響され、カテコール核で効果が大きく、一方フロログルシノール核では重合せず分解が優先することを確認した。すなわち、リグノフェノールの酵素重合はリグニン母体よりもむしろC1フェノール核で優先的に進行するといえる。この結果はC1フェノール核の反応性制御によりその高分子高次構造を精密に制御可能であることを示している。

これらの成果は、森林系分子素材、特にこれまで廃棄を余儀なくされていた芳香族系生体高分子、リグニンに機能性分子素材としての新たな価値を与えるものである。脂肪族系素材および芳香族系素材両者の機能的な利用システムの確立は、植物を起点とする石油に依存しない新しい持続的社会的システムの創成へとつながる。

#### 4. 事後評価結果

##### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

資源循環に関する議論が盛んだが、ポイントは、我々人類が人間社会のみに視点を置き、解決策を論ずるのではなく、地球生態系における物質循環システム、そしてその速度を高度に制御している鍵物質の機能を解明し、いかにそれを再現する分子レベルでの精密炭素資源フローシステムを構築するかにかかっている。森林は、壮大な年月をかけ、微少分子が巨大複合体(樹木)を経て、再び分子へと転換される一つの流れとして捉えることが出来る。この流れは人間の流れ(平均寿命約80年)を大きく越えており、我々人間は森林の流れの一端しか見ることができない。現行の社会システムでは、その存在を強く認識できるステップ(樹木)のみが利用の対象となり、木材・紙としてのピンポイント的な利用の後、その殆どが生態系の流れ(機能と時間)を無視した短絡ルート(燃焼廃棄)を経て、二酸化炭素へと転換されている。本研究の目的は、地球生態系物質循環システムの起点に位置する森林資源を、分子複合体(木材・紙)として利用した後、生態系の流れに沿って持続的、且つ前進的に逐次、循環活用するシステムを構築することにある。

研究期間中に公開シンポジウム2回、チームミーティングを公開・非公開を含め全9回、論文発表:国内57件、海外31件、口頭発表国内222件、海外18件、ポスター発表:国内86件、海外22件。特許出願:国内10件、海外2件。新聞報道:55件。テレビ・ラジオ:15件。

##### 4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

植物体はリグノセルローズ複合体であるが、この複合体をセルローズやリグノフェノール(リグニン誘導体)に分離し、リグノフェノールから独創的な手法で種々の有用化学物質をつくり出すことに成功した。現在の化学物質は殆どが石油あるいはその関連物質から誘導されているが、本研究で、リグノフェノールから創り出された種々の有用物質は、源(みなもと)が森林資源であることがポイントで、石油資源の枯渇が心配される最近の状況下では大いに注目されてしかるべきである。分子内スイッチング素子の発見や、リグノフェノールから誘導されたバイオフィルムの性能確認、キレート反応を利用した鉛-リグノフェノール電池の可能性追求など多くの斬新な成果を挙げている。

これらの成果を基に、植物資源をポスト石油資源として活用するためには、新たな資源を単に山に求めるのではなく、一般家庭に散在している複合体としての木質廃棄物を次期工業原料として効果的に回収利用する社会システムを構築することが重要である。結局、リグニンを長期循環型素材として効果的に逐次、活用するための精密な分子構造制御システムが必要となる。

##### 4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

本研究はCRESTに引き続いてSORST(発展・継続)にも採択された。また、研究代表者は、研究

成果を広く効果的に社会に展開することを目指して、5年前より「リグノフェノール研究会」を主宰し、50数社の会員会社を集めている。

受賞歴:

- (1)第83回日本化学会春季年会講演奨励賞:青柳 充、船岡正光(三重大学):「天然リグニン誘導体リグノフェノールを用いたナノ多孔質酸化チタン色素増感太陽電池の開発」:2003年6月20日。
- (2)第28回合成樹脂工業協会学術奨励賞:永松ゆきこ(三重大学):「機能性リグニン系ポリマーの設計に関する研究」:2004年10月21日。
- (3)第14回日経地球環境技術賞:船岡正光(三重大学):「植物系分子素材の持続的循環活用システムの開発」:2004年11月4日。