

学 位 論 文 題 名

ESR Spectroscopy on Radicals Produced
by Mechanical Fracture of Woods.

(機械的破碎によって生じた木材中のラジカルの ESR 分光)

学位論文内容の要旨

木材をパルプ化する際に、化学パルプ化法では、セルロースとヘミセルロースの構造を保持し、リグニンだけを除去している。しかし、完全には除去できず、脱リグニンメカニズムに関する研究は未解決の問題である。そこで多くの研究者が木材及びリグニンのモデル化合物を用いての基礎的な実験を行い、パルプ化の過程における脱リグニン機構解明の手がかりとしてきた。一方で、木材を機械的粉碎、光照射、化学的処理、微生物分解、 γ 線照射等を行うことによって有機ラジカルが生じ、これが比較的安定に存在することが報告されている。これはリグニン構造中のアルキルフェニルエーテル結合:~CH-O-phenylの切断によって生じたフェノキシラジカル: Ph-O $\cdot$ であることが考えられているが、電子スピン共鳴 (ESR) 法による明確な研究は行われていない。そこで本研究では ESR 法を用い、木材中または単離したリグニン中に存在するラジカルについての基本的な知見を収集し、木材のパルプ化の過程における脱リグニン機構解明の手がかりとした。

第一章では、木材の機械的粉碎によって生成するラジカルについて、第二章～第五章では、木材から単離したリグニンを DMSO 溶媒に溶解し、この溶液の超音波照射および加熱処理によって生成するラジカルについて、第六章では、木粉の光照射によって生じるラジカルについて、それぞれ詳細を述べており、以下にその結果を示す。

第一章では、木材の粉碎によって生成する木粉中の常磁性種に関する知見を得る目的で、広葉樹（シラカバ、ブナ）と針葉樹（エゾマツ）の 3 種の木材の木粉の ESR スペクトルを室温で測定した。得られた ESR スペクトルはシングレットで、 g -値および熱的安定性から、リグニンの三次元構造の<鍵>結合であるアルキルフェニルエーテル結合:~CH-O-phenyl が切断されて生じたフェノキシラジカル: Ph-O $\cdot$ に帰属した。また、エゾマツのラジカル量はシラカバやブナより、約 1.7~3.9 倍多いことを見出した。さらに、樹種を問わず、木材中には常磁性種である Mn^{2+} イオンに相当する 6 本線の ESR シグナルが観測され、この Mn^{2+} イオン数はエゾマツの方がブナよりも約 2 倍多いこと、及び原子吸光法で求めた木材中の全 Mn 量は、エゾマツが 3 種の木材の中で最も多く、シラカバより、1.5 倍、ブナよりも約 2.8 倍であることを見出した。これらの結果から、エゾマツの Mn^{2+} イオン量は全 Mn 量の約 1/2 で、一方、ブナのそれは非常

に少なく約 1/17 で、2 価以外の価数のマンガニオンが多く存在することが明らかになった。従って、酸化剤である硫酸マンガンを添加剤として用いる蒸解法の場合、広葉樹は針葉樹よりそれを多く加える方がパルプ化反応、即ち脱リグニン反応を促進できることが示唆された。

第二章～第五章では、針葉樹（エゾマツ）および広葉樹（ブナ）リグニンをスピントラップ剤（BNB）を含む DMSO 溶液に溶解し、超音波照射または加熱処理により、リグニンのネットワーク分子鎖の切断を行い、生じたラジカルの捕捉と同定を ESR 法を用いて行った。樹種を問わず、超音波照射及び加熱処理により、リグニン構造中の $C\alpha$ -O-4phenyl または $C\beta$ -O-4phenyl 結合部分のダイレクトなホモリティック解裂が生じ、第二級炭素ラジカル: $\sim\text{CH}\cdot$ に相当するスピンアダクトの同定に初めて成功した。しかしながら、エゾマツとブナでは ESR スペクトルの様子が異なり、この結果は、グアイアシル型（フェニルプロパン構造にメトキシ基を 1 個持つ）からなる針葉樹リグニンとグアイアシル型—シリングル型（フェニルプロパン構造にメトキシ基を 2 個持つ）からなる広葉樹リグニンの空間構造の違いを反映していることが示唆された。また、活性な第二級炭素ラジカルの水素引き抜きによって、第一級炭素ラジカル: $\sim\text{CH}_2\cdot$ と第三級炭素ラジカル: $\equiv\text{C}\cdot$ の生成が確認できた。この結果、パルプ化工程の蒸解中、リグニン分子の水素引き抜きおよび縮合反応が活発に行われていることが考えられ、従って、生成したリグニンラジカルをトラップ剤等でキャッピングすることにより、脱リグニン反応を促進させることが示唆された。

第六章では、木粉の光照射前後で生じるラジカルの生成と減衰挙動について検討した。白色灯の光を木粉に照射することによりリグニンフェノキシラジカルが生じ、針葉樹のラジカル生成量は広葉樹のそれよりも平均 2.2 倍の差があることを見出した。また、光照射後、木粉を暗所に置くことで、そのラジカル濃度は、約 2 カ月後に元に戻ることに、さらに、光照射により生じたフェノキシラジカル: $\text{Ph}\cdot\text{O}\cdot$ は、捕捉剤として知られる固体ヨウ素: I_2 により室温でキャッピング: $\sim\text{Ph}\cdot\text{O}\cdot\text{I}$ されることを見出した。この結果は、光照射によって生成したラジカルがリグニン由来のフェノキシラジカルであることを支持するとともに、このラジカルの生成と減衰が繰り返し可能であることから、それを利用した光・磁気機能素子としての応用が期待できることが示唆された。また、従来、木材は完全な絶縁体であると考えられていたが、リグニンを長時間、ヨウ素と反応させることにより $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ の導電率を持つ高分子に転換できることを明らかにし、従って、石油に依存しない新規のバイオ電気新素材としての応用が期待できることが示唆された。

以上のように、本論文では木材及びリグニンを粉碎、光照射、超音波照射、そして加熱処理することによって、リグニン構造中のアルキルフェニルエーテル結合部分で確かに解裂し、フェノキシラジカルと第二級炭素ラジカルが生じることを ESR 法を用いて研究し明らかにした。また、室温、固体中で観測されたフェノキシラジカルは溶液中でも非常に安定に存在し、約 90°C の加熱処理でも失活しない性質を持ち、一方、そのフェノキシラジカルのカウンターラジカルとして生成した第二級炭素ラジカルは非常に不安定であるため、リグニン分子中のフェニルプロパン側鎖の水素引き抜きや酸素等と反応する性質を持つことを明らかにした。従って、生成したリグニンラジカルの再結合および縮合反応をトラップ剤等でキャッピングすることにより、パルプ化反応、即ち脱

リグニン反応を促進させることが示唆された。また、リグニンをヨウ素と反応させることにより半導体的性質を示す高分子に転換できることを明らかにし、石油に依存しない新規のバイオ電気新素材としての応用が期待できることが示唆された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	高井光男
副査	教授	棟方正信
副査	教授	木下晋一
副査	教授	上館民夫
副査	教授	横田和明
副査	助教授	恵良田知樹

学位論文題名

ESR Spectroscopy on Radicals Produced by Mechanical Fracture of Woods.

(機械的破碎によって生じた木材中のラジカルの ESR 分光)

木材をパルプ化する際に、化学パルプ化法では、セルロースとヘミセルロースの構造を保持し、リグニンだけを除去している。しかし、完全には除去できず、脱リグニン機構に関する研究は未解決の問題である。一方で、木材を機械的粉碎、光照射、化学的処理、微生物分解、 γ 線照射等を行うことによって有機ラジカルが生じ、これが比較的安定に存在することが報告されている。これはリグニン構造中のアルキルフェニルエーテル結合の切断によって生じたフェノキシラジカルであることが考えられているが、電子スピン共鳴 (ESR) 法による明確な研究は行われていない。本論文は ESR 法を用い、木材中または単離リグニン中に存在するラジカルについての基本的な知見を収集し、パルプ化工程における脱リグニン機構解明を目的としたものである。

脱リグニン機構を解明する上で重要な点は、物理的・化学的処理を行うことで生じる有機ラジカルの切断部位とその性質を明らかにすることである。著者は木材の粉碎によって生成する木粉中の常磁性種は、従来の報告通り、リグニンフェノキシラジカルであること、また、本研究の結果から、 Mn^{2+} イオンに相当する ESR シグナルが観測できることを明らかにした。この Mn^{2+} イオン数は原子吸光法で求めた木材中の全 Mn 量と同様に、針葉樹材のエゾマツが最も多いことを見出した。これらの結果、エゾマツの Mn^{2+} イオン量は全 Mn 量の約半分を占め、一方、広葉樹材のブナのそれは2価以外の Mn イオンが多く存在することを明らかにした。また著者は、ラジカル捕捉

剤のスピントラッピング法と ESR 法を併用し、木材から単離したリグニン溶液の超音波照射及び加熱処理した時に生成するフェノキシラジカルのカウンターラジカルと考えられる第二級炭素ラジカルは捕捉と同定に初めて成功した。このラジカルは、リグニン構造を形成している key 結合であるアルキルフェニルエーテル結合が切断されて生成したものであり、この結果、リグニンの低分子化が起こったことになる。さらに著者は、木粉の光照射前後で生じるラジカルの生成と減衰挙動について検討した。白色灯の光を木粉に照射することでフェノキシラジカルが生じ、光照射後、この木粉を暗所に置くことで、そのラジカル濃度は、約 2 カ月後に元に戻ることに、また、光照射により生じたフェノキシラジカルは、捕捉剤のヨウ素により室温でキャッピングされることを見出した。また、従来、木材は絶縁体であると考えられていたが、長時間、ヨウ素と反応させることで半導体的性質を持つ高分子に転換できることも明らかにした。

以上より、脱リグニン機構解明への基本的な知見は以下のようにまとめられた。硫酸マンガンを添加剤として用いる蒸解法の場合、広葉樹は針葉樹よりそれを多く加える方が脱リグニン反応の促進することを示唆した。また、フェノキシラジカルは溶液中でも安定に存在し、約 90°C でも失活しない性質を持ち、一方、第二級炭素ラジカルは不安定であるため、リグニン分子中のフェニルプロパン側鎖の水素引き抜きや酸素等と反応する性質を持つことを明らかにした。従って、生成したリグニンラジカルの再結合および縮合反応をトラップ剤等でキャッピングすることにより、脱リグニン反応を促進することを示唆した。また、リグニンの有効利用として、リグニンをヨウ素と反応させることにより半導体的性質を示す高分子に転換できることを明らかにし、石油に依存しない新規のバイオ電気新素材としての応用が期待できることを示唆した。

これを要するに著者は木材のパルプ化の過程における脱リグニン機構を解明し、その基本的な知見に基づいた最適なパルプ化の方法を示唆し、また、リグニン利用の新たな可能性をも示唆したことは、紙パルプ製造並びに新しい産業の創出に貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。