

1. 氏名	高田 昌嗣
2. 所属機関	東京農工大学大学院農学研究院
3. 研究題目	高機能発光リグニンの創製に向けた消光機構の解明

4. 研究の目的:

持続可能な社会の構築に向け、石油代替資源として注目される木質バイオマス資源の細胞壁は、多糖類(セルロース・ヘミセルロース)及び芳香族高分子(リグニン)から構成される。多糖類は紙パルプなど利活用方法は多岐に渡る一方、リグニンは主に製紙工程の副産物として回収され、プラントの熱源で利用されるのが現状で、高付加価値な活用が切望されるが、その複雑で不均一な構造が原因で、十分に活用されていない。中でも高いモル吸光係数といった光学特性を活用した機能性材料への変換が期待される。リグニンからの光学材料として紫外線吸収剤が報告されているが、発光材料は報告例がほとんどない。これは、一般的な発光材料研究では、化学構造が既知でエネルギー準位や三次元構造が推測できる化合物を扱うのに対し、複雑な三次元ネットワーク構造を持ち、発色団構造の同定が困難であるリグニンは材料として扱いづらいからである。しかし、われわれは高次構造が発光特性に及ぼす影響に着目し、メディアである溶媒やポリマーの特性を制御することで、発色団構造全てを特定することなく、多彩な発光特性の創製に成功した。中でも樹種と抽出法の選択による発色団構造の違いに起因する多彩な発光色を創出した。更なる優れた発光特性の創製・制御に向けて、消光機構の解明が重要となる。その中で、ナノレベルの発色団間距離の接近が消光機構に寄与することが明らかとなった。この発色団間距離は、リグニン自体の構造及びその周りのメディアとの相関により依存すると考えられる。発想を転換すると、様々なリグニン・メディアにおける消光現象を理解し、数理モデル化が実現できれば、リグニン高次構造もしくは周りのメディアに関する状態を理解する新たな指標として用いることができると考えた。従って、本研究提案の目的は、種々リグニンの各種メディアにおける発光特性に基づく消光機構の解明である。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

当初の予定では、数理モデル化の開発まで進める予定であったが、種々リグニンを調製し、その溶液中での発光特性評価をする中で、天然リグニン単離法が及ぼす影響と、発色団の分子量分布の不均一性、という新たな問いが見出された(詳細後述)。そこで本研究では、多様なリグニン試料の調製および化学構造解析、そして溶液中での発光特性評価までを重点的に行なった。なお、リグニン構造は、基本骨格・結合様式・官能基・分岐構造といった階層構造に整理した。またメディア(溶媒)の場合、粘度、誘電率、官能基等、ゲルやポリマーの場合、重合度や分子鎖に起因する局所的な硬さ等をパラメータとして用いて、発光特性を評価した。

したがって、以下の3つのステップ(1:階層構造を志向した多様なリグニンの調製、2:リグニンの構造解析、3:溶液中のリグニン発光特性の評価)での検証を試みた。

1)階層構造を志向した多様なリグニンの調製

分類学的位置付けでリグニン構造が異なることが知られており、種々バイオマス(裸子植物針葉樹、被子植物双子葉類広葉樹、単子葉類イネ科・ヤシ科)を用いる。リグニン抽出法として、磨砕リグニンや、パルプ副産物であるクラフト、ソーダ、サルファイト、オルガノソルブリグニン、酵素糖化残渣を調製した。

(前のページの続き)

なお、複雑で不均一な構造を有するリグニンの秩序として、階層構造を志向したリグニン調製を行う。特に、基本骨格の違いが重要であるが、メキシ基は熱化学的にも安定なため、樹種の違いでしか制御できない。そこで、一次構造(基本骨格)を唯一制御出来る遺伝子組換え技術を用い、基本骨格を制御したリグニンを調製した。具体的には、広葉樹はメキシ数の異なるSリグニンとGリグニンから構成されるが、Sリグニンの生合成に関与する酵素の発現量を制御することで、SとGの比(S/G比)が異なる木質を作製した。

2)リグニンの化学構造解析

リグニン構造解析法としては、Klason法によるリグニン定量法、チオアシドリシス法および二次元核磁気共鳴(2D-NMR HSQC)法による基本骨格・結合様式の解析に加え、ゲル濾過クロマトグラフィ(GPC)法による分子量分布分析を行なった。なお、GPC分析の検出器には、一般的なUVに加えて、蛍光検出器を用いることで、リグニン分子量分布のみならず、リグニン発色団の分子量分布を測定した。

3)溶液中のリグニン発光特性の評価

1)で調製した種々リグニンに対し、溶液中でのリグニン発光特性を評価した。具体的には、局所的な発光団間距離に影響する極性や粘度に着目し、高極性(DMF等)、低極性(CHCl_3 等)、高粘度(エチレングリコール等)溶媒を用い、広範な濃度条件で紫外可視吸光(UV-Vis)及び蛍光(FL)スペクトルを測定した。消光以外に予想される課題として、脱プロトン化に伴う深色化の効果が考えられるが、有機酸(酢酸等)や塩基(トリエチレンアミン等)を添加し、現象の解明を試みた。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

樹種・抽出法の違いから多様な化学構造を有するリグニンの調製に成功した。いずれの樹種・抽出法から得られたリグニンも各種溶媒中で優れた発光特性を示していた。その中で、基本骨格、結合様式、側鎖構造、官能基、分子量の違いがどのような発光特性に寄与しているのかを明らかにした。さらに、溶解させる溶媒の特性によっても発光特性が大きく変化しており、想定通り誘電率が低い低極性溶媒中では、いずれのリグニンでも強い消光が認められた。一方、当初想定していた単離法に加えて、種々の天然リグニン単離法を検討した結果、同じ天然リグニンでも想定以上に発光特性が異なることが示唆された。さらに、蛍光検出器付きGPCを用いた分析から、発色団構造の分子量分布が極めて不均一であることが見出された。現在、単離法が及ぼす影響、さらにリグニン発色団の分子量分布の不均一性に着目した研究を進めており、今後の課題としては、同じ試料中での発色団構造の不均一性を理解した上で、種々リグニンの消光機構に関する数理モデルの開発に進める必要があると考える。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

リグニンの消光機構に着目した、三次元構造に関する研究例は国内外で見られず、学術的に重要である。特に数理モデルにより、1)樹木細胞壁マトリクスの三次元ナノ構造の理解や、2)微量のリグニン構造解析定量法の開発といった学術的成果も期待される。

1)に関して、多糖類やリグニンが複雑かつ不均一で緻密な三次元構造を形成し、マクロ～マイクロ～ナノ～分子レベルで多階層のスケールで不均一な分布を示すが、特にナノスケールでの不均一性は未解明な部分が多い。これまで申請者はトポ化学的アプローチで、樹木全体では微量だがミクロスケールで局所的に分布する無機物・タンパク質が、熱化学処理でのリグニン分解挙動に影響を及ぼすことを明らかにした。これはナノスケールでも同様に考えられる。つまり、木質科学の謎である木化過程におけるマトリクスのナノスケールでの存在形態が解明されるのみならず、熱化学処理でのリグニンのナノスケールでの分解機構の解明及び反応制御に繋がることが予想される。2)に関しては、近年多数少量の試料の構造解析が求められ、微量のリグニン定量・構造解析法が切望される中、発光の微量で検出できる特徴を活用し、リグニンの微量解析法の開発など、リグニン化学分野への波及効果が期待される。発色団間距離というリグニン高次構造の新たな指標を提案することでネットワークポリマーであるリグニン高次構造の理解の深化に貢献できる。

7.2_社会的価値:

本研究の数理モデルは優れた発光特性を有するリグニン材料の創製に繋がり、社会的観点からも重要である。高機能発光リグニンが調製出来れば、セキュリティプリント、微量物質センシング、外場(圧力、温度)センシング、バイオイメージング、光波長変換材料等多岐に渡り、光学、工学、材料科学、医学、農学といった幅広い分野への応用が期待され、未利用資源であるリグニンの新規活用法として期待される。さらに、本数理モデルはリグニン以外のポリフェノール類への適用も期待され、多種多様な天然 π 共役系高分子を原料とした発光材料の創製が期待される。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

該当なし。現在複数の論文を投稿・執筆中。

・「国際会議発表」

1. Masatsugu Takada, Shinya Kajita, Heterogenous molecular weight distribution of luminophores in MWLs from various lignocellulosics, 46th Symposium on Biomaterials, Fuels, and Chemicals. R12/M12, Alexandria, VA, April 2024

・「特許」

該当なし

・「受賞」

1. 寺崎昌海、高田昌嗣、上杉幹子、梶田真也、第 74 回日本木材学会大会 優秀ポスター賞、日本木材学会、2023 年度
2. 高田昌嗣、第 2 回日本木材学会国際交流奨励賞、日本木材学会、2024 年度(HP 等では未発表)