



未利用木質バイオマスの新規分子構造変換法 — 木質ナノ材料への展開 —

(京大院農) ○三木健太郎、(京大生存研) 飛松裕基、(京大院農) 上高原浩、高野俊幸

背景

試料について

- ・カラマツ・・・北海道や長野を中心に分布する落葉針葉樹
 - ・製材の際に鋸屑が大量に発生
- バイオマスとしての特徴
- ・集積している、表面積が大きい、乾燥が進んでいる

化学品の原料として期待

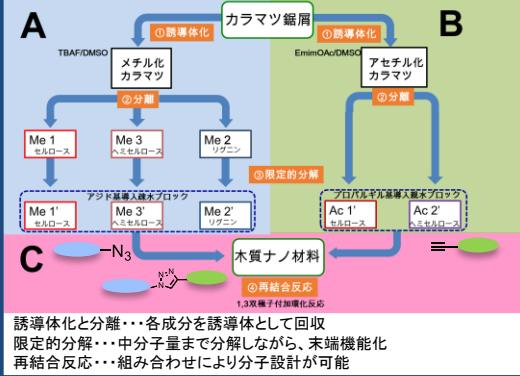
前回の成果

- ・カラマツ鋸屑のメチル化と分離により、メチルセルロースを豊富に含むフラクションを得る方法を開発
- ・トリエチレンジクロールの導入によりブロックコポリマーを合成
- ・スプレッドライヤーにより、蛍光を有するナノ粒子を調製

前回の課題

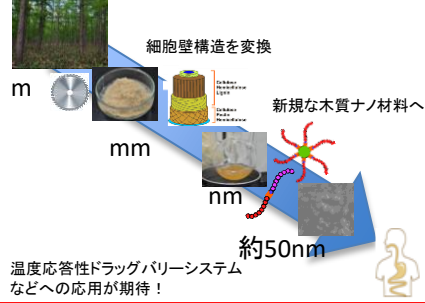
- ・ヘミセルロース、リグニンの追跡、詳細な構造解析が不十分
- ・鋸屑からの親水ブロックの調製が未検討

新規分子構造変換法とは



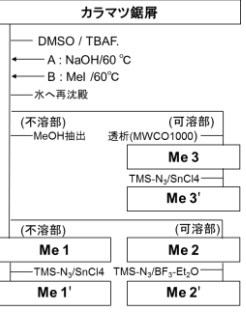
まとめと展望

木質バイオマスの新規分子構造変換法により木質ナノ材料を調製した



A:疎水ブロックの調製

メチル化と分離



条件検討

論文投稿前のためデータの公表は差し控えていただきます。

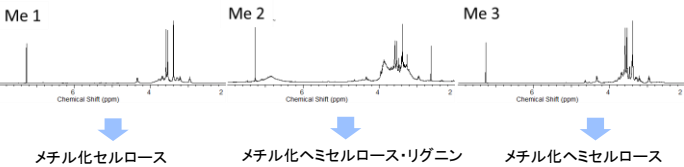
鋸屑の直接メチル化を検討

- A: アルカリ処理時間・・・時間に伴って分子量低下
- B: メチル化時間・・・短いと収率低下

収率および分子量より、Entry 5が最適

カラマツ鋸屑のメチル化と分画の最適条件を見出した

各Fractionの¹H-NMRスペクトル

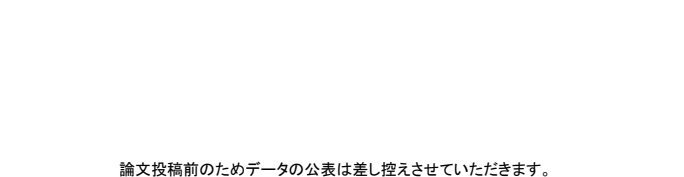


メチル化セルロース

メチル化ヘミセルロース・リグニン

メチル化ヘミセルロース

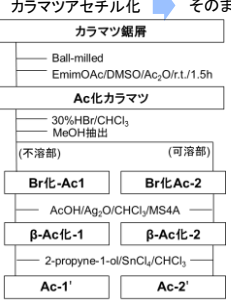
各Fractionの2D-HSQCによる解析



論文投稿前のためデータの公表は差し控えていただきます。

B:親水ブロックの調製

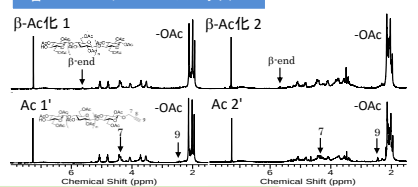
アセチル化と分離



重量収率 (%)	M _n × 10 ³	DP _n	M _w /M _n	重量収率 (%)	M _n × 10 ³	DP _n	M _w /M _n
28.6	6.8	23.5	3.8	66.2	1.6	5.4	1.9

Ac化カラマツに対して

各Fractionの¹H-NMRスペクトル

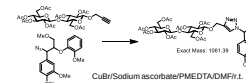


2つのプロパルギル基導入親水ブロック(Ac 1', Ac 2')を得た

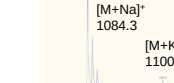
C:再結合反応とナノ化

モデル化合物を用いたリグニン・多糖間の再結合反応の検討

その①低分子モデル化合物のクリック反応



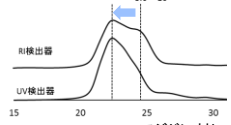
MALDI TOF MSスペクトル



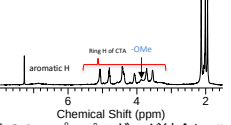
クリック反応の進行を確認

その②MeDHP-アジド (M_n=4.5 × 10³) と、CTA-プロパルギル (M_n=8.6 × 10³) のクリック反応

GPC溶出曲線



¹H-NMRスペクトル



MeDHP

CTA

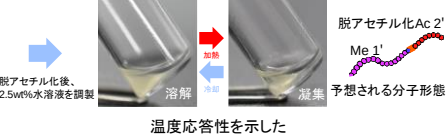
予想される分子形態

MeDHP-アジドに対し、複数のCTAプロパルギルが結合していることが示唆

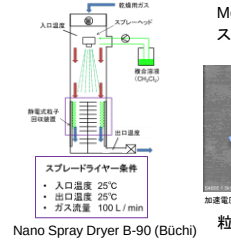
カラマツ鋸屑からの疎水ブロックと親水ブロックの再結合反応

既報²⁾に従って、Me 1'と、Ac 2'の再結合反応を行った

論文投稿前のためデータの公表は差し控えていただきます。

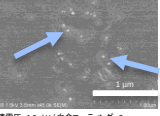


スプレッドライヤーによるナノ粒子化

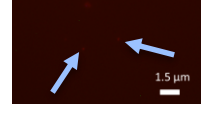


Me 1'・脱アセチル化Ac 2'と、量子ドットとの複合溶液を調製し、スプレッドライヤーによるナノ粒子化を試みた

FE-SEM



蛍光顕微鏡



Nano Spray Dryer B-90 (Büchi) 粒子サイズ: 50nm

鋸屑から簡便に蛍光を有する木質ナノ材料が調製できた