

第5回(2025年度)リグニン学会賞
高野 俊幸 (京都大学 大学院農学研究科)
「電解をはじめとする各種リグニン分解反応の開拓」

The Lignin Society Prize for 2025
Toshiyuki TAKANO
Graduate School of Agriculture, Kyoto University
“Development of Lignin Degradation Reactions Such as Electrolysis”

1984年3月京都大学農学部林産工学科卒業、1986年3月京都大学大学院農学研究科林産工学専攻修士課程修了、1990年3月京都大学大学院農学研究科林産工学専攻博士課程修了、1990年4月十條製紙(株)中央研究所、1993年4月日本製紙(株)中央研究所、2001年4月京都大学大学院農学研究科助教授、2009年4月京都大学大学院農学研究科教授



研究の概要

受賞者は、学生時代にセルロースの化学合成研究で研究生活を始め、会社時代には紙パルプや製紙用薬品の研究に従事した。その後、大学に戻ってからは、リグニンをはじめ、セルロース、抽出成分、木材の化学加工など、木材化学全般にわたる研究を展開してきた。なかでもリグニン研究では、モノリグノール配糖体および各種リグニン分解反応を中心に成果を挙げてきた。受賞対象であるリグニン分解反応に関する受賞者の業績は、以下の3点に要約される。

1. リグニンの電解反応の開発

リグニンの環境調和型分解法として、リグニンの微生物分解を模倣した LMS (Laccase・Mediator・System) 酸化が長年にわたり研究されてきた。しかし、LMS 酸化は、酵素反応に起因する種々の制約—反応条件やメディエーター選択の制限、反応速度の遅さ、酵素阻害物の影響など—により、実用化には至っていない。受賞者は、LMS 酸化がメディエーターを反応主体とする酵素の間接的反応であることに注目し、酵素反応を電極反応に置換した模倣反応、すなわち EMS (Electrolytic・Mediator・System) 酸化を提案し、リグニンモデル化合物を用いて、その反応の詳細や有効性を検証した。初めに、リグニンモデル化合物の直接電解(メディエーターを用いない系)を検討し、リグニンの分解が直接電解でも進行することを明らかにした(業績1)。次に、LMS 酸化で用いられるメディエーターを利用したリグニンモデル化合物の EMS 酸化を検討した。その結果、同一のメディエーターであっても LMS 酸化と EMS 酸化では反応挙動が異なり、さらに反応選択性がメディエーターや電解質の種類によって大きく左右されることを明らかにした。特に、EMS 酸化においては NHPI、ABTS、TEMPO が有効なメディエーターであることを見出した(業績2～5)。さらに受賞者は、酸化還元電位が高く LMS 酸化では使用できないメディエーターを用いるリグニンモデル化合物の EMS 酸化についても検討し、金属錯体系メディエーターとして、鉄ビピリジル錯体や脂肪酸系メディエーターとして、リノール酸・HBT 併用系が有効に作用することを明らかにした(業績6～7)。このように受賞者は、今後 EMS 酸化の体系的理解を深める必要はあるものの、EMS 酸化が LMS 酸化に代わり得る有望なリグニン分解反応であることを示した。

2. リグニンの脱メチル化反応の応用

天然リグニンはポリフェノール的一种であるが、その多くのフェノール性ヒドロキシ基はエーテル結合として存在し、遊離のフェノール性ヒドロキシ基は少ない。これに対し、お茶や柿に含まれるタンニン、豊富なフェノール性ヒドロキシ基に基づき、タンパク質沈殿能、金属錯体形成能、ラジカル捕捉能などの性質を発現する。受賞者は、これらの点を踏まえて、G 型人工リグニンの脱メチル化反応による機能化を検討し、G 型人工リグニンをタンニン様ポリマーへと変換できることを明らかにした(業績 8)。また、得られるポリマーのタンニン性は、フェノール性ヒドロキシ基を多く含む G/S 型および S 型人工リグニンで向上することも明らかにした(業績 9)。

3. リグニンの多段階 β -O-4 結合開裂法の検討

一方、受賞者は、リグニンの多段階 β -O-4 結合開裂法である TIZ (C γ -ヨウ素誘導体の Zn による還元開裂)、 α -TSA 法 (C α -スルホン誘導体のマイルド・アルカリ分解による分解法) や γ -TTSA 法 (C γ -スルホン誘導体のマイルド・アルカリ分解法) の研究(業績 10) にも関与し、その結果、リグニンの β -O-4 結合の C α 位または C γ 位に電子求引性置換基を導入すると、 β -O-4 結合が不安定化することを見出し、これが EMS 酸化(リグニンの C α 酸化)の開発の動機の一つとなった。

- 1) Shiraishi T., Takano T., Kamitakahara H., Nakatsubo F., Studies on electrooxidation of lignin and lignin model compounds. Part 1: Direct electrooxidation of non-phenolic lignin model compounds. *Holzforschung* **66** (3), 303–309 (2012).
- 2) Shiraishi T., Takano T., Kamitakahara H., Nakatsubo F., Studies on electro-oxidation of lignin and lignin model compounds. Part 2: *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-mediated indirect electro-oxidation of non-phenolic lignin model compounds. *Holzforschung* **66** (3), 311–315 (2012).
- 3) Shiraishi T., Sannami Y., Kamitakahara H., Takano T., Comparison of a series of laccase mediators in the electro-oxidation reactions of non-phenolic lignin model compounds. *Electrochimica* **106**, 440–446 (2013).
- 4) Sannami Y., Kamitakahara H., Takano T., TEMPO-mediated electro-oxidation reactions of non-phenolic β -O-4-type lignin model compounds. *Holzforschung* **71** (2), 109–117 (2017).
- 5) Xie, B., Tobimatsu Y., Narita K., Yokohata Y., Kamitakahara H., Takano T., Reaction selectivity in electro-oxidation of lignin dimer model compounds and synthetic lignin with different mediators for the laccase mediator system (PZH, NHPI, ABTS). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **10** (20), 6633–6641 (2022).
- 6) Xie, B., Tobimatsu Y., Narita K., Yokohata Y., Kamitakahara H., Takano T., Electro-oxidation of lignin model compounds and synthetic lignin with transition-metal complexes (manganese and iron complexes). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **10** (50), 16701–16708 (2022).
- 7) Xie B., Tobimatsu Y., Takano T., Electro-oxidation of synthetic lignin with linoleic acid and co-catalyst. *Journal of Wood Science* **71** (1), 6 (2025).
- 8) Sawamura K., Tobimatsu Y., Kamitakahara H., Takano T., Lignin functionalization through chemical demethylation: preparation and tannin-like properties of demethylated guaiacyl-type synthetic lignins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5** (6), 5424–5431 (2017).
- 9) Kobayashi T., Tobimatsu Y., Kamitakahara H., Takano T., Demethylation and tannin-like properties of guaiacyl/syringyl-type and syringyl-type dehydrogenation polymers using iodocyclohexane. *Journal of Wood Science* **68** (1), 51 (2022).
- 10) Ando D., Takano T., Nakatsubo F., Multi-steps degradation method for β -O-4 linkage in lignins: γ -TTSA method. Part 1: Reaction of non-phenolic dimeric β -O-4 model compounds. *Holzforschung* **66** (3), 331–339 (2012).