

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者氏名 Pattaraporn Posoknistakul
(パタラポルン ポソニタクン)

リグニンの主要部分構造である β -O-4 結合部位には、お互いにジアステレオマーの関係にあるエリトロ型およびトレオ型の立体異性体が存在する。一般に、ジアステレオマーの関係にある化合物の化学反応性は異なるが、 β -O-4 結合部位についても、製紙用パルプ製造の主要工程であるアルカリ蒸解過程においては、エリトロ型の方がトレオ型よりも速く分解することが知られている。しかしこれ以外の化学反応について、特に酸化反応過程については、これまでに十分な検討が行われていなかった。

そこで本研究では、酸化反応過程である製紙用パルプ製造工程を構成する酸素漂白および過酸化水素漂白において、エリトロ型とトレオ型のどちらがより優先的に分解されるのか(以下、優先的分解)について、詳しく検討することを目的とした。すなわち、これらの漂白条件下において、 β -O-4 結合部位の構造として多くを占める非フェノール性部位のモデル化合物(以下、リグニンモデル化合物)を反応に供し、この反応における優先性と反応条件、モデル化合物の構造、あるいはモデル化合物を分解する活性種の種類との関係について、さらに、これらの反応における分解生成物について、詳しい検討を行った。

第1章では、本研究を進める上で必要となる背景、既往の知見、および研究目的について、詳しく記載した。

第2章では、酸素漂白条件下におけるリグニンモデル化合物の優先的分解について詳しく検討を行い、次の三つの結果を得た。すなわち、①温度あるいは酸素圧が異なることによって、優先的分解は変化した。②リグニンモデル化合物の構造が異なると、優先的分解は変化した。③リグニンモデル化合物と共存させるフェノール性化合物(酸素と反応してリグニンモデル化合物を分解する活性種の生成源となる)の種類を変えることによって、優先的分解は変化した。さらに、本反応のような高 pH 条件下においては、エリトロ型リグニンモデル化合物のベンジル位水酸基の解離度が高いことを仮定し、解離して負に帯電した側鎖を持つエリトロ型と、主要な活性種でリグニンモデル化合物の側鎖を攻撃する性質を持つオキシルアニオンラジカル(ヒドロキシラジカルの共役塩基)との間での電氣的斥力の存在を考慮すれば、得られたすべての優先的分解に関する結果について、矛盾なく説明可能であることを明らかにした。

第3章では、様々な初期 pH での過酸化水素漂白条件下におけるリグニンモデル化合物の優先的分解について詳しく検討を行い、次の二つの結果を得た。すなわち、① pH が異なると優先的分解は異なるが、初期 pH < 12 では優先的分解は観測されず、エリトロ型とトレオ型の分解に相違がなかった。②リグニンモデル化合物の構造が異なると、優先的分解は変化した。さらに、初期 pH \geq 12 ではリグニンモデル化合物を分解する主要活性種がオキシルアニオンラジカルでこれがリグニンモデル化合物の側鎖を攻撃すること、および、

初期 $\text{pH} < 12$ ではヒドロキシラジカルが主要活性種でこれがリグニンモデル化合物の芳香核を攻撃することを考慮すれば、第2章で仮定したエリトロ型リグニンモデル化合物のベンジル位水酸基の高解離性によって、得られたすべての優先的分解に関する結果について、矛盾なく説明可能であることを明らかにした。

第4章では、第2章および第3章でのリグニンモデル化合物の処理において、近年リグニン由来のファインケミカルとして非常に注目されている 4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド(バニリン)および 4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸(バニリン酸)とそれぞれ類似化合物である 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド(ベラトルムアルデヒド)および 3,4-ジメトキシ安息香酸(ベラトルム酸)が、比較的高収率で得られることを示した。特に、高 pH 下における過酸化水素処理では、消失したリグニンモデル化合物に対して 70% 以上の高収率でこれらが得られ、この収率は、既往の知見よりも高かった。そして、この高収率は、高 pH 条件下でリグニンモデル化合物を分解する主要活性種がオキシルアニオンラジカルであり、これがリグニンモデル化合物の側鎖を攻撃するため、芳香核は元の構造のまま保持された結果であることを、明らかにした。

このように本研究では、酸素漂白および過酸化水素漂白条件下におけるリグニンモデル化合物のエリトロ型あるいはトレオ型の優先的分解について、および、これらの反応における分解生成物について、多くの基礎的知見を得、学術の進展に大きく貢献した。したがって、審査委員一同は、本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。