

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

曾 旭  
氏 名 ZENG Xu

現在、木質バイオマスの有効利用が、社会的な要請となっている。木質バイオマスの分離あるいは変換過程では、多くの場合において、多糖類であるセルロースおよびヘミセルロースとともに主要構成成分を成す芳香族高分子化合物のリグニンを取り除くこと(脱リグニン)を目的として、化学的処理を実施する。一般的に脱リグニンは、リグニン単位間結合様式の中で最大量の  $\beta$ -O-4 結合の開裂によって達成されるため、上記過程の改善には、 $\beta$ -O-4 結合の開裂反応をよく理解して高効率化することが必要である。申請者が所属する木材化学研究室では以前に、一般的なアルカリ性下では厳しい条件(1.5 mol/L NaOH 程度以上かつ 130°C 程度以上)を必要とするこの開裂反応が、有機溶媒中でカリウム *tert*-ブトキシド(KOtBu)を塩基として用いることによって、温和な条件下(0.5 mol/L KOtBu、30°C)であっても十分に進行することを確認していた。なお、この際には、 $\beta$ -O-4 結合をもつ C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub> 型のリグニンモデル化合物(I)を用いていた。

これらを背景に申請者は、化合物 I とともにより実際のリグニンの構造に近い  $\beta$ -O-4 結合をもつ C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 型のモデル化合物(II)も用いて、*tert*-ブトキシド(*t*BuO<sup>-</sup>)を塩基とする様々な反応系における  $\beta$ -O-4 結合開裂機構の検討を行った。この際、特に、化合物 II を用いることによって可能となる芳香核プロピル側鎖部位の *erythro* 型(II*e*)および *threo* 型(II*t*) ジアステレオマーの反応性の差異、および、 $\gamma$ -位ヒドロキシメチル基の果たす役割に注目した。本論文は、これらの実験結果および考察を、次の通りにまとめたものである。

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、詳しく記載している。

第 2 章では、上記の以前の研究で用いられた化合物 I を、この以前の研究の一部と全く同条件下(非プロトン性溶媒のジメチルスルホキシド(DMSO)中、0.5 mol/L KOtBu、30°C)での処理に供したところ、以前の研究よりも化合物 I の  $\beta$ -O-4 結合開裂がかなり速かった現象について、詳しい考察を行っている。すなわち、反応系への水の混入量の増加に伴いその塩基強度が低下することを見出し、以前の研究においては少量の水が混入しており、これが化合物 I の  $\beta$ -O-4 結合開裂を相対的に遅くしたことを明らかにしている。

第 3 章では、化合物 I、II*e*、あるいは II*t* を第 2 章に記載の条件下での反応に供し、第一に、これらの  $\beta$ -O-4 結合開裂速度が化合物 II*t* > II*e* > I の順であったこと、第二に、この順

が、 $\alpha$ -位水酸基が隣接基として関与して  $\beta$ -O-4 結合が開裂する一般的なアルカリ性下における速度の順(IIe > I > II $t$ )とは異なったこと、そして第三に、化合物 II の  $\alpha$ -位あるいは  $\gamma$ -位水酸基のいずれかがメチルエーテル化されたモデル化合物を同じ反応に供したところ、化合物 I、IIe、あるいは II $t$  よりは遅いがどちらの化合物の  $\beta$ -O-4 結合も十分な速度で開裂したこと、の三点に基づき、 $\alpha$ -位のみでなく  $\gamma$ -位水酸基も隣接基として関与することによって、化合物 II の  $\beta$ -O-4 結合が開裂することを明らかにしている。また、各化合物からの生成物の種類の相違および機構的解析から、化合物 II $t$  の  $\beta$ -O-4 結合開裂における  $\gamma$ -位水酸基の関与の程度が、化合物 IIe においてよりも大きいことを示唆しているが、これは、側鎖 *erythro* 型および *threo* 型ジアステレオマーの反応性の差異に関する重要な提案となっている。

第4章では、化合物 I、IIe、あるいは II $t$  をプロトン性溶媒である *tert*-ブチルアルコール(*t*BuOH)中での反応(0.5 mol/L KO*t*Bu、30°C)に供した場合、第3章で行った DMSO 中での反応よりは遅いが  $\beta$ -O-4 結合が十分な速度で開裂し、その順番も DMSO 中と同様であることを明らかにしており、塩基である *t*BuO<sup>-</sup> と水素結合を形成できるプロトン性溶媒中においても、温和な条件下で  $\beta$ -O-4 結合開裂反応が進行し得ることを示している。また、化合物 IIe あるいは II $t$  を、LiO*t*Bu あるいは NaO*t*Bu とともに DMSO 中での反応に供し、LiO*t*Bu の場合には反応がほとんど進行しないが、NaO*t*Bu の場合には  $\beta$ -O-4 結合開裂速度が KO*t*Bu の場合に類似するがその詳細な挙動は異なることを明らかにしている。そして、これらの結果が主として、上記の *t*BuO<sup>-</sup> 塩がイオン対あるいは自由イオンとして溶解しているかどうか、という溶解状態の相違によってもたらされることを提案している。さらに、化合物 IIe あるいは II $t$  を、カリウム *iso*-プロポキシド(KO*i*Pr)、カリウムエトキシド(KOEt)、あるいは水素化カリウム(KH)とともに DMSO 中での反応(各 0.5 mol/L、30°C)に供した場合、前二者では塩基性強度が十分ではないためにほとんど反応が進行しないこと、そして、非常に塩基性の高い KH の場合には DMSO の高分子化反応による沈殿の生成が引き起こされて系の塩基性強度が低下することを示唆しており、塩基性は高いが KH ほどではない KO*t*Bu の使用で、最も効率的に  $\beta$ -O-4 結合を開裂可能であることを示している。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、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。