

# 論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成24年度博士課程 進学

氏 名 清水 智子

指導教員名 松本 雄二

論文題目 リグニン  $\beta$ O-4 結合のアルカリ開裂反応における化学構造と反応性の定量的関係

**1. 緒言** リグニンの主要な部分構造である  $\beta$ O-4 構造には、*erythro* 体および *threo* 体のお互いにジアステレオマーの関係にある異性体が存在する。Miksche らはモデル実験により、アルカリ蒸解過程において脱リグニンをもたらす主要な化学反応である非フェノール性  $\beta$ O-4 構造の  $\beta$ -エーテル開裂についてその速度を調べ、*erythro* 体が *threo* 体の約 4 倍であることを報告した<sup>1)</sup>。さらに、本研究室の杉元らは、木粉のアルカリ系蒸解処理により、*erythro* 型の  $\beta$ O-4 構造の方が、*threo* 体のそれよりも速く消失することを、確認した<sup>2)</sup>。これらの結果は、アルカリ系蒸解における脱リグニン速度が、 $\beta$ O-4 構造の側鎖立体構造の影響を受け得ることを示す。また、広葉樹の方が針葉樹よりもアルカリ蒸解による脱リグニンが容易であることから、芳香核構造の違いが脱リグニン速度に影響する可能性が、考えられる。

本研究では、リグニンの化学構造と反応性の関係を定量的に理解するために、側鎖立体構造と芳香核構造という二つの構造上の要素に着目し、これらがアルカリ蒸解過程における非フェノール性  $\beta$ O-4 構造の  $\beta$ -エーテル開裂にどのように影響を及ぼすのかについて、速度論的に詳しく検討することを目的とした。まず、異なった芳香核構造を持つ五種類の  $C_6-C_3$  型非フェノール性リグニンモデル化合物の *erythro* 体および *threo* 体計十種類 (Fig. 1) を合成し、それぞれのアルカリ蒸解処理における  $\beta$ O-4 結合開裂速度を定量的に比較した。次に、 $\gamma$ -位の存在の影響を調べるため、 $\beta$ O-4 結合を持つが側鎖に  $\gamma$ -位が存在しない七種類の  $C_6-C_2$  型非フェノール性リグニンモデル化合物 (Fig. 2) を合成し、同様のアルカリ蒸解処理に供して、これらの  $\beta$ O-4 結合開裂速度を、 $C_6-C_3$  型モデル化合物と比較した。

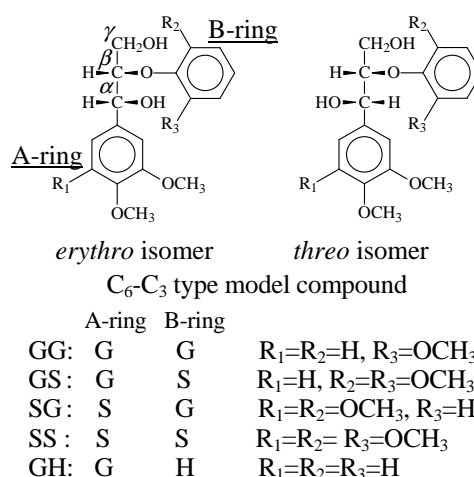


Fig. 1 Chemical structure of  $C_6-C_3$  type model compounds used in this study (G: guaiacyl, S: syringyl, H: *p*-hydroxyphenyl)

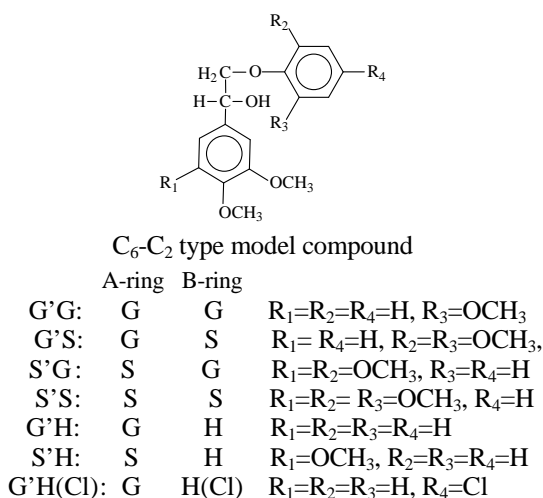


Fig. 2 Chemical structure of  $C_6-C_2$  type model compounds used in this study (The abbreviations of G, S, and H are the same as Fig. 1.)

さらに、これらのモデル化合物の  $\beta$ -エーテル開裂反応 (Fig. 3) において脱離基となる各フェノレートアニオンの脱離能の尺度として、それらの共役酸の  $pK_a$  が妥当かどうかを検討し、新しい尺度を提案した。なお、上記の二つの要素が  $\beta$ -エーテル開裂反応に対して与える影響を、比較可能な条件下で速度論的に詳しく解析した例は、これまでに存在しない。また、上記の先行研究も含めて、広葉樹リグニンのモデル化合物として重要な、シリングル核を持つ化合物の分解挙動に関する知見は、ほとんど存在しない。

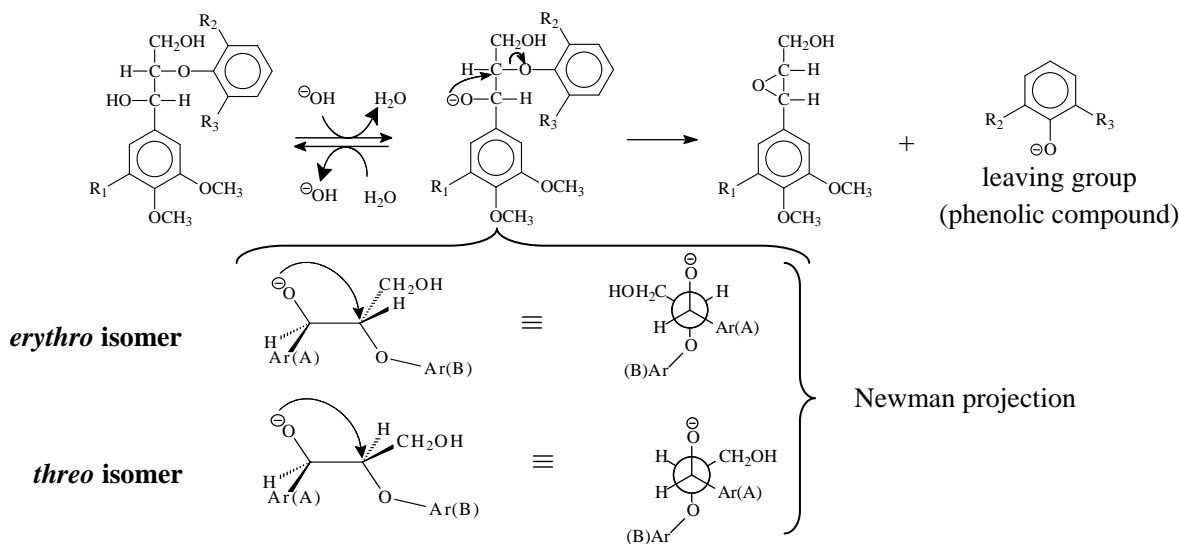


Fig. 3 Mechanism of  $\beta$ -O-4 bond cleavage under alkaline cooking conditions, and Newman projection for the  $C_\alpha-C_\beta$  bond at the conformation where the intramolecular nucleophilic attack is possible

**2. 側鎖立体構造および芳香核構造の相違が及ぼす  $\beta$ -O-4 結合開裂速度への影響** 実験に用いた全ての  $C_6-C_3$  型モデル化合物の消失挙動は、全ての温度下で擬一次反応によく近似された。それぞれのモデル化合物の異なる三つの温度下における擬一次反応速度定数からアレニウスプロットを作成し、アレニウスの活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $A$  を求め、これらを基に 130、140、150、160、および 170°C における反応速度定数  $k$  を算出した (Table 1)。その結果、GG、GS、SG、SS、および GH の全てについて、*erythro* 体の  $k$  は *threo* 体よりも大きかったが、これらの比 ( $k_{erythro}/k_{threo}$ ) は反応温度が高いほど小さかった。また、GG に関するこの比は、どの温度下でも 4 付近であったのに対して、シリングル核あるいは *p*-ヒドロキシフェニル核を持つモデル化合物では、温度変化に伴ってそれぞれ 3~8 あるいは 3~4 の間で変化した。したがって、前述の Miksche らが示した「*erythro* 体は *threo* 体の約 4 倍速く分解する。」という知見は、グアイアシル核のみを持つ GG に対してはほぼ適用されるが、芳香核としてシリングル核または *p*-ヒドロキシフェニル核を持つ化合物に対しては必ずしも適用されないことが、明らかになった。

種田らは、アルカリ蒸解条件下での非フェノール性  $\beta$ -O-4 結合開裂速度において、ジアステレオマー間に反応速度の差異が生じる原因を、以下ように説明している<sup>3)</sup>。すなわち、非フェノール性  $\beta$ -O-4 結合の開裂は、 $\alpha$ -位のアルコキシドアニオンが  $\beta$ -位炭素を  $\beta$ -O-4 結合の背面から攻撃することで進行するが、この背面攻撃を可能とするためには、 $\alpha$ -位アルコキシドと  $\beta$ -O-4 結合である  $\beta$ -位アリールエーテル結合とが、お互いにアンチ配座に位置する必要がある (Fig. 3)。*erythro* 体は *threo* 体よりも、このアンチ配座における立体的な混み合いが小さいためこの配座をとり易く (Fig. 3)、その結果として、結合開裂速度が大きくなる。

芳香核構造と  $\beta$ -O-4 結合開裂速度の関係について、同一ジアステレオマー間の  $k$  の値を比較すると、A 環がグアイアシル核の場合には  $k_{GH} < k_{GG} < k_{GS}$ 、A 環がシリングル核の場合には  $k_{SG} < k_{SS}$ 、B 環がグアイアシル核の場合には  $k_{GG} < k_{SG}$ 、そして、B 環がシリングル核の場合には  $k_{GS} < k_{SS}$  であった。したがって、芳香核上に存在するメトキシル基数が多いほど、 $\beta$ -O-4 結合開裂が速く進行することが、さらに、 $k_{SG}/k_{GG} <$

$k_{GS}/k_{GG}$  であったことから、芳香核構造の影響は A 環よりも B 環において強く表れることが、明らかになった。

**3. 側鎖  $\gamma$ 位の存在が及ぼす  $\beta$ -O-4 結合開裂速度への影響** 実験に用いた  $C_6$ - $C_2$  型モデル化合物は、アルカリ水溶液への溶解度が低く、反応初期においては擬一次反応に近似されなかったが、この間を除いては、よく近似された。またこの事実は、反応が擬一次反応に近似された期間においては、 $C_6$ - $C_2$  型モデル化合物が完全に溶解していたことを示す、と考えられる。この擬一次反応速度定数から、上記と同様にアレニウスプロットを作成して、130、140、150、160、および170°C における  $k$  を算出した (Table 2)。モデル化合物を構成する二つの芳香核の構造が同一の、 $C_6$ - $C_2$  型と  $C_6$ - $C_3$  型モデル化合物の  $k$  の値をそれぞれ比較すると、ほとんどの場合、 $C_6$ - $C_3$  型 *threo* 体 <  $C_6$ - $C_2$  型 <  $C_6$ - $C_3$  型 *erythro* 体であった。したがって、上記の種田らの説明に基づけば、 $C_6$ - $C_2$  型を基準とすると、 $C_6$ - $C_3$  型の *erythro* 体は  $\gamma$ 位を持つことによって  $\beta$ -O-4 結合の開裂に有利な配座を、そして、*threo* 体は  $\gamma$ 位を持つことによって開裂に不利な配座を、それぞれとりやすくなる可能性が、考えられる。

モデル化合物の芳香核構造と  $\beta$ -O-4 結合開裂速度の関係については、 $C_6$ - $C_3$  型モデル化合物と同様に、シリリング核が存在すると、 $\beta$ -O-4 結合の開裂が促進されることが、そして、この促進効果は、シリリング核が A 環に存在する場合よりも B 環に存在する場合により強く現れることが、示された。したがって、これらのシリリング核の存在による  $\beta$ -O-4 結合の開裂促進効果は、 $\gamma$ 位の存在の有無にかかわらず発現することが、明らかになった。

**4. 脱離基の脱離能と  $\beta$ -O-4 結合開裂速度との相関** Fig. 3 に示す  $\beta$ -O-4 結合開裂反応の律速段階は、第二段階の分子内求核置換反応であるが、求核置換反応の速度は、脱離基の脱離能に依存する。脱離基の脱離能は、一般的に脱離基の共役酸の  $pK_a$  値が小さい、すなわち、脱離基がアニオンとして安定であるほど、高い。本実験で用いたモデル化合物の反応において、脱離基の共役酸となる phenol、guaiacol、または syringol の  $pK_a$  値はそれぞれ 10.0、9.93、または 9.98 であり、これらの値から予測される脱離能の間には大きな差が無い。したがって、前章で述べた結果を、B 環の共役酸であるフェノール性化合物の水中における解離のし易さを尺度とした脱離能によって、合理的に説明することはできない。

そこで、これらフェノール性化合物のジメチルスルホキシド (DMSO) 中での解離の容易さを、phenol を基準物質として定め、それとの相対値として実験的に求めることにした。DMSO 中で一つのフェノール性化合物と phenol を同量混合し、その総量の半分未満の塩基 (メチルスルフリルカルバニオン) を用いてそれらの一部を塩型へと変換し、ヨードメタンと反応させた。生成物であるフェノール性化合物のメチル化物と

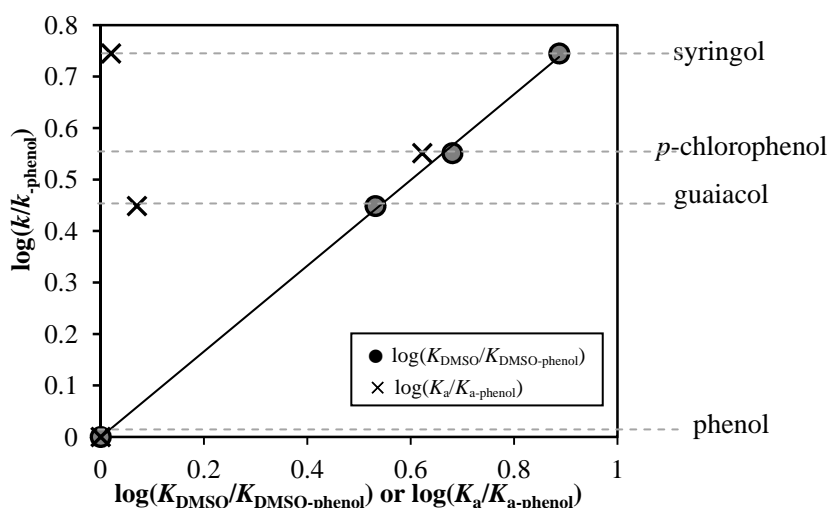


Fig. 4 Correlation between the rate constant  $k$  of G'H, G'G, G'S, G'S, or G'H(Cl) at 150°C and the leaving ability of the conjugated acid of the B-ring (The  $K_a$  and  $K_{a-phenol}$  are the acid dissociation constants in  $H_2O$ , which correspond to  $K_{DMSO}$  and  $K_{DMSO-phenol}$  in DMSO, respectively.)

phenol のメチル化物の生成量を用いて、DMSO 中でのフェノール性化合物の解離定数と phenol の解離定数の比として、解離の容易さを求めた。このように求めた syringol, guaiacol, および *p*-chlorophenol の相対的な解離の容易さの対数と、それらを B 環に持つ C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub> 型モデル化合物の β-O-4 結合開裂反応における速度定数の対数比 (log  $k/k_{\text{phenol}}$ ) との関係調べたところ、Fig. 4 に示すように、非常に良く直線に近似された。

## 5. A 環由来の反応生成物の検討 C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub> 型

モデル化合物のうち、A 環としてグアイアシル核を持つ G'H、G'G、および G'S、そして、A 環としてシリリングル核を持つ S'H、S'G、および S'S の蒸解後の溶液からは、A 環由来の主な生成物として、それぞれ同一の 4 種類の化合物 (Fig. 5) が検出されたが、それらの生成挙動は、出発物質によって異なっていた。

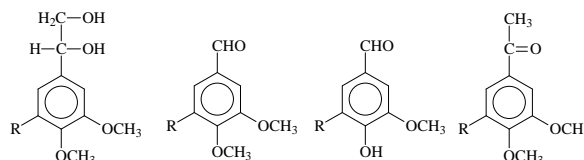


Fig. 5 Identified reaction products from the A-ring of G'H, G'G, or G'S (R=H), and of S'H, S'G, or S'S (R=OCH<sub>3</sub>)

Table 1 List of the rate constants ( $k$ ) and Arrhenius's parameters ( $E_a$  and  $A$ ) of C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> type 10 model compounds under alkaline cooking conditions

	Temp.	GH		GG		GS		SG		SS	
	(°C)	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	<i>erythro</i>	<i>threo</i>	<i>erythro</i>	<i>threo</i>
$k^a$	130	1.34	0.360	4.63	1.07	20.9	3.51	6.80	1.31	34.7	4.37
	140	3.51	0.985	11.8	2.79	45.8	8.42	16.3	3.29	65.8	11.1
	150	8.80	2.58	28.8	6.96	96.7	19.4	37.5	7.90	121	26.9
	160	21.1	6.48	67.4	16.7	197	42.8	82.9	18.2	217	62.6
	170	48.8	15.6	152	38.4	389	91.5	177	40.5	378	140
$E_a^b$		133	140	130	133	108	121	121	129	88.6	129
$A^c$		265	509	294	166	2.33	16.4	30.2	60.5	0.0108	127

<sup>a</sup> unit:  $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , <sup>b</sup> unit:  $\text{kJ mol}^{-1}$ , <sup>c</sup> unit:  $\times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ .

Table 2 List of the rate constants ( $k$ ) and Arrhenius's parameters ( $E_a$  and  $A$ ) of C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub> type 7 model compounds under alkaline cooking conditions

	Temp. (°C)	G'H	G'G	G'S	S'H	S'G	S'S	G'H(Cl)
$k^a$	130	1.75	5.52	10.6	2.14	4.51	12.0	—
	140	3.93	11.4	21.5	5.08	10.4	26.6	—
	150	8.48	22.8	42.1	11.6	22.8	57.0	29.9 <sup>b</sup>
	160	17.7	44.2	80.2	25.4	49.5	118	66.1 <sup>b</sup>
	170	35.5	83.1	148	53.9	100	235	—
$E^c$		112	101	98.2	120	115	107	—
$A^d$		0.553	0.0609	0.0576	6.91	3.93	1.02	—

<sup>a</sup> unit:  $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , <sup>b</sup> These are not calculated from the Arrhenius's plot but the experimental values. <sup>c</sup> unit:  $\text{kJ mol}^{-1}$ , <sup>d</sup> unit:  $\times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ .

【引用文献】 1) G. E. Miksche, *Acta Chem. Scand.*, **26** (8), 3275-3281 (1972), 2) T. Sugimoto, T. Akiyama, Y. Matsumoto, and G. Meshutsuka, *Holzforschung*, **56** (4), 416-421 (2002), 3) H. Taneda, N. Habu, and J. Nakano, *Holzforschung*, **43** (3), 187-190 (1989)