

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻
平成21年度博士課程 進学
氏名 大村 知士
指導教員名 松本 雄二

論文題目 酸素漂白過程における非フェノール性リグニン部位の酸化機構に関する研究

1. 緒言

製紙用化学パルプの漂白過程において、その高経済性と環境低負荷性から、酸素漂白の重要性が高まってきているが、酸素漂白には多糖類の分解が比較的激しいという、大きな問題点がある。酸素漂白の薬剤である分子状酸素は、パルプ構成成分の中で多糖類とは直接は反応せずに、主としてリグニン中のフェノール性芳香核部位と反応するが、この際に活性酸素種 (AOS) が生成し、これらが多糖類を分解することが知られている。

上記の知見に基づいて、酸素漂白過程においては、パルプ残存リグニンの中で主としてフェノール性芳香核部位が酸化分解されると考えられてきた。しかし以前に、童および今井が、酸素漂白過程における様々なリグニンサンプルやリグニンモデル化合物の酸素消費量を測定したところ、その値が非常に大きく、リグニンのフェノール性芳香核部位だけでなく、分子状酸素では分解されない非フェノール性芳香核の部位に対しても、酸化が十分に進行することが示唆された。この結果から、酸素漂白過程において、リグニン中の非フェノール性芳香核がフェノール性芳香核に変換されることが、合理的であると考えられた。この変換機構の一つとして、アリールエーテル (β -O-4) 結合が開裂し、非フェノール性芳香核であったそのアリール部位が、フェノール性芳香核に変換される反応が提案された。

本研究では、酸素漂白過程において、上記のアリールエーテル (β -O-4) 結合の開裂に基づく、非フェノール性のフェノール性芳香核への変換反応が起きるかどうかについて検討すること、そして、酸素漂白過程で重要な役割を果たす AOS の反応に注目し、この変換

過程における AOS の役割について詳しく調べることを、目的とする。

2. 酸素漂白過程における非フェノール性のフェノール性芳香核への変換

上記の目的で、最も一般的な非フェノール性の β -O-4 型リグニンモデル化合物である 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propane-1,3-diol (I in Fig.) を、分子状酸素と反応して AOS の生成源となるフェノール性化合物 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol (II in Fig.) と共に酸素アルカリ処理したところ、化合物 I の分解が確認され、これに伴って非フェノール性であった化合物 I の B 環 (定義は Fig.) 由来となるフェノール性の 2-methoxyphenol (III in Fig.) が、微量ではあるが検出された。この結果から、酸素漂白過程において、AOS が関与することによる非フェノール性のフェノール性芳香核への変換が示唆されたが、遊離した化合物 III が

本実験条件下では分子状酸素によって分解されるため、定量的な検討を行うことができなかった。そこで、 β -O-4 結合が開裂して B 環がフェノール性化合物として遊離した際に、このフェノール性化合物が分子状酸素と AOS によって分解されず、その遊離量が定量的に検出可能であることが必要と考えられた。

このようなフェノール性化合物として 3,5-difluorophenol (IV in Fig.) を候補として考え、化合物 IV を AOS 生成源となる化合物 II と共に酸素アルカリ処理に供した。その結果、化合物 IV はほとんど分解されず、非常に安定であった。そこで、化合物 IV を B 環として持つフェノール性 β -O-4 型リグニンモデル化合物 2-(3,5-difluorophenoxy)-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,3-diol (V in Fig.) を用いて、非フェノール性である B 環のフェノール性化合物 IV への変換について、定量的な検討を行った。なお、化合物 V の A 環はフェノール性であるため、この A 環は分子状酸素と反応して AOS を生成し得る。したがって、化合物 V の酸素アルカリ処理では、AOS 生成源となる化合物 II は添加しなかった。化合物 V は窒素アルカリ処理においてもある程度分解し、これに伴って定量的に化合物 IV が検出された。この結果は、化合物 V の β -O-4 結合がアルカリのみの作用、すなわち、アルカリ条件下における解離で生成した α -位アルコキシドによる β -位炭素への分子内求核置換反応、によって比較的開裂し易いことを示すが、これは化合物 V の B 環が高い脱離基を有することに起因する。酸素アルカリ処理においては、化合物 V の分解と化合物 IV の生成は共に、窒素アルカリ処理の場合よりもかなり速かった。したがって、分子状酸素の存在によって、化合物 V の β -O-4 結合開裂が非常に促進されることが明らかとなり、酸素漂白過程における非フェノール性のフェノール性芳香核への変換反応の進行

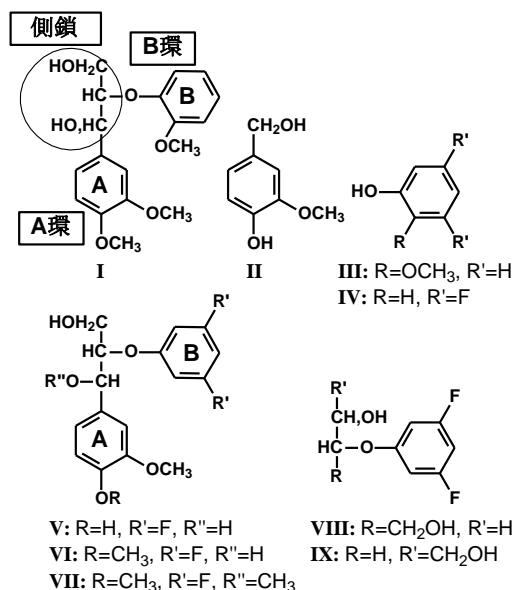


Fig. Structure of the model compounds used in this study

が、示された。しかし、上記のように本研究では、非フェノール性のフェノール性芳香核への変換反応において、AOS が果たす役割について検討することも目的であるが、化合物 V の A 環と分子状酸素との反応を考慮すると、AOS が関与しなくても、分子状酸素による酸化とそれに続くアルカリの作用によって、化合物 V の β -O-4 結合は開裂可能と考えられる。また、化合物 V は A 環がフェノール性であるため、リグニンのごく一部のモデル化合物であるに過ぎない。そこで、A 環も非フェノール性である β -O-4 型リグニンモデル化合物 2-(3,5-difluorophenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propane-1,3-diol (VI in Fig.) を用いて、同様の検討を行った。

化合物 VI は化合物 V と同様に、窒素アルカリ処理によっても相当量分解し、それに伴って定量的に化合物 IV が生成した。AOS の関与のない、化合物 II を添加しない化合物 VI の酸素アルカリ処理では、化合物 VI の分解および化合物 IV の生成は共に、窒素アルカリ処理の場合とほぼ同様であった。したがって、化合物 VI は分子状酸素に対しては、十分な抵抗性を持つことが示された。AOS が関与する、化合物 II を添加した酸素アルカリ処理では、化合物 VI の分解および化合物 IV の生成は共に、化合物 II を添加しない酸素アルカリ処理よりも明らかに多かった。この結果とこれまでの AOS の反応性に関する研究結果を考慮すると、化合物 II と分子状酸素との反応で生成する AOS が、化合物 VI の側鎖を攻撃した結果としてその β -O-4 結合が開裂し、化合物 IV が遊離すると考えられた。これらによって、酸素漂白過程において非フェノール性芳香核がフェノール性芳香核に変換されることが確認され、この変換反応において AOS が重要な役割を果たすことが示唆された。

3. AOS との反応における側鎖水酸基の種類の影響

上記のように、AOS の側鎖への攻撃に起因して β -O-4 結合が開裂し、その結果として、非フェノール性のフェノール性芳香核への変換が起きると推測されることから、AOS の側鎖への反応性が重要と考えられる。そこで、側鎖の水酸基の種類に着目し、この種類がモデル化合物の側鎖と AOS との反応に及ぼす影響について、検討を行った。

まず、化合物 VI のベンジル位水酸基をメチル化した化合物 2-(3,5-difluorophenoxy)-3-methoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-ol (VII in Fig.) を用いて、ベンジル位水酸基がモデル化合物と AOS との反応に及ぼす影響について検討した。AOS の関与がない、化合物 II を添加しない酸素アルカリ処理では、化合物 VII は全く分解されず、本実験条件下における β -O-4 型モデル化合物のアルカリの作用による分解では、ベンジル位水酸基が必要不可欠であること、そして、化合物 VII が分子状酸素に対して抵抗性を持つこと、が示された。AOS が関与する、化合物 II を添加した酸素アルカリ処理では、化合物 VII は微量に分解されたのみで、この分解に伴った化合物 IV の生成は確認されなかった。したがって、AOS との反応において、ベンジル位水酸基の存在が非常に重要であることが明らかになった。従来から、AOS が側鎖を酸化する場合、炭素に結合する水素を引き抜くと考えられており、この場合、ベンジル位が水酸基であってもメトキシル基であっても、反応が起

こり得ることが予想された。しかし上記の結果は、この反応においては、水酸基の存在が不可欠であること、あるいは、炭素ではなく酸素に結合する水素が引き抜かれること、を示唆すると考えられる。

さらに、異なる種類の水酸基を持つ二つの擬似 β -O-4 型モデル化合物である 2-(3,5-difluorophenoxy)propane-1,3-diol (VIII in Fig.) または 3-(3,5-difluorophenoxy)propane-1,2-diol (IX in Fig.) を用いて、モデル化合物と AOS との反応において、側鎖水酸基の種類が及ぼす影響について検討した。窒素アルカリ処理において化合物 VIII は分解したが、その量は化合物 VI の同処理における分解よりもかなり少なかった。この結果は、ベンジル位水酸基が、第一級水酸基よりも解離し易いことに起因すると考えられる。化合物 IX は、窒素アルカリ処理においてほとんど分解しなかったことから、第二級水酸基は第一級水酸基よりも解離し難いと考えられる。AOS の関与のない、化合物 II を添加しない酸素アルカリ処理においては、化合物 VIII および IX の分解は共に、窒素アルカリ処理における分解と同程度であった。したがって、これらの化合物は分子状酸素に抵抗性を持つことが確認された。AOS の関与する、化合物 II を添加した酸素アルカリ処理において、化合物 VIII および IX の両者とも、化合物 II を添加しない酸素アルカリ処理においてよりも多く分解したが、後者の方が前者よりもかなり多く分解された。この結果は、AOS が第一級水酸基を持つヒドロキシメチル基よりも、第二級水酸基を持つヒドロキシメチレン基の方を攻撃し易いことを示唆する。

4. 結論

化合物 V を、AOS の関与する、化合物 II を添加した酸素アルカリ処理に供することによって、化合物 II と分子状酸素との反応で生成する AOS が化合物 V の側鎖を攻撃し、その結果として化合物 IV が遊離すること、すなわち、酸素漂白過程において、リグニンの β -O-4 結合部位では、AOS がその側鎖を攻撃することによって β -O-4 結合が開裂し、その結果として、非フェノール性であった芳香核がフェノール性へ変換されることが示唆された。

化合物 VII、VIII または IX を、化合物 II を添加した酸素アルカリ処理に供することによって、AOS との反応においてベンジル位水酸基の存在が重要であること、そして、AOS が第一級水酸基を持つヒドロキシメチル基よりも、第二級水酸基を持つヒドロキシメチレン基の方を攻撃し易いことが、示唆された。これにより、AOS とモデル化合物の側鎖との反応において、水酸基の種類が重要な役割を果たすことが示された。