

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 大村 知士

アルカリ性酸素漂白過程では、薬剤となる酸素分子がリグニン中のフェノール性部位とのみ反応し、非フェノール性部位とは反応し難いことから、前者のみが分解されると考えられてきた。しかし、木材化学研究室のこれまでの研究によって、非フェノール性部位に対しても酸化反応が十分に進行することが、示唆された。非フェノール性部位の酸化機構の一つとして、フェノール性部位と酸素分子との反応で生成する活性酸素種 (AOS) の攻撃によって、アリールエーテル結合である  $\beta$ -O-4 結合が開裂し、その結果として、非フェノール性芳香核のアリール部位がフェノール性に変換される反応が、考えられた。本研究では、この  $\beta$ -O-4 結合の開裂に伴う非フェノール性芳香核のフェノール性への変換が、酸素漂白過程で実際に起こるかどうかについて確認すること、そして、この変換機構を検討することを、目的とした。

芳香核として非フェノール性のみを持つ最も一般的な  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)propane-1,3-diol (I) を、アルカリ性酸素漂白条件下で処理(酸素アルカリ処理)したところ、これはほとんど分解されなかった。しかし、これをフェノール性化合物 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol (II) と共に酸素アルカリ処理に供し、化合物 (II) と酸素分子との反応で AOS を生成させたところ、化合物 (I) の明瞭な分解と、その  $\beta$ -O-4 結合の開裂に伴う 2-methoxyphenol (III) の微量な生成が、確認された。したがって、AOS によって化合物 (I) が分解されること、そしてその結果として、 $\beta$ -O-4 結合が開裂することが、示唆された。しかし、化合物 (III) が酸素分子によって分解されるため、 $\beta$ -O-4 結合の開裂の程度について、定量的に検討することはできなかった。これを可能にするためには、 $\beta$ -O-4 結合が開裂した場合に生成するフェノール性化合物が、AOS が存在する酸素アルカリ処理において安定でなくてはならないことが、示唆された。

上記の条件を満たし、非フェノール性芳香核のみを持つ  $\beta$ -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 (IV) を単独で、または、化合物 (II) と共に酸素アルカリ処理に供したところ、後者における化合物 (IV) の分解、および、その  $\beta$ -O-4 結合開裂に伴う 3,5-difluorophenol (V) の生成は、前者におけるこれらよりも顕著であった。すなわち、化合物 (II) と酸素分子との反応で生成する AOS の攻撃で化合物 (IV) の  $\beta$ -O-4 結合が開裂し、その結果として、非フェノール性芳香核であった 3,5-difluorophenoxy 基が、フェノール性化合物 (V) として遊離することが、確認された。

化合物 (IV) のベンジル位水酸基をメチルエーテル化した化合物 2-(3,5-difluorophenoxy)-3-methoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-ol を、化合物 (II) と共に酸素アルカリ処理に供した場合、これは微量にしか分解されず、また、化合物 (V) は検出されなかった。したがって、ベンジル位水酸基が存在しない場合、モデル化合物は AOS と反応し難いこと、そ

して、 $\beta$ -O-4 型モデル化合物のアルキル鎖部位が攻撃されることが、示唆された。

$\beta$ -O-4 型モデル化合物のアルキル鎖部位と AOS との反応を詳しく検討するため、アルキル-アリールエーテルを持つアルキル鎖から成る化合物 2-(3,5-difluorophenoxy)propane-1,3-diol または 3-(3,5-difluorophenoxy)propane-1,2-diol を、化合物 (II) と共に酸素アルカリ処理に供したところ、後者の分解が前者よりも顕著であった。したがって、第二級水酸基を持つヒドロキシメチレン基が、AOS によって攻撃されやすい可能性が、示唆された。

このように本研究では、酸素漂白過程において、 $\beta$ -O-4 結合が AOS の攻撃によって開裂し、その結果として、 $\beta$ -O-4 結合を構成する非フェノール性芳香核がフェノール性化合物として遊離することが確認され、これを酸素漂白過程における非フェノール性芳香核の酸化機構の一つとして、提案した。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。