

【審査結果の要旨】

本論文は、リグニンからのバニリンの生成機構解明に向け、リグニン中の主要結合様式である β -O-4 結合を含む中間ユニット (β -O-4 中間ユニット) に着目し、アルカリ酸化条件下におけるバニリン生成機構の分子レベルでの解明とその制御指針の提示について研究・考察したものである。

第 1 章では、リグニンの構造的特徴および工業的利用の現状が概説され、特にアルカリ性条件下での分子状酸素による酸化分解法が工業的に重要なバニリン製造法であることが整理されていた。その一方で、当該反応の分子機構が未だ十分に理解されていない点が指摘され、 β -O-4 中間ユニットからのバニリン生成機構を解明することが本研究の目的として明確に位置付けられていた。

第 2 章では、 β -O-4 中間ユニット由来のグリセロール末端からバニリン末端が生成する酸化過程について、モデル化合物 VGL を用いた実験的検討および理論計算による解析が行われていた。その結果、側鎖 α 位の酸化による $C\alpha=O$ 構造の形成を初発段階とし、ケト-エノール互変異性を経て $C\gamma=O$ 構造へ異性化し、最終的にレトロアルドール反応により α -アルデヒド型のバニリン末端が生成する機構が提案されていた。この機構は SCS-MP2//DFT (M06-2X) レベルの理論計算により支持されており、酸化段階および炭素骨格開裂過程の妥当性が示されていた。

第 3 章では、バニリン末端からのバニリン脱離機構について、モデル化合物 VE_{β} を用いた非酸化的アルカリ条件下での検討がなされていた。 VE_{β} はアセタール型中間体を経由して構造転位を起こした後にバニリンを脱離することが示されるとともに、重合反応などの副反応が競争的に進行し、選択性を低下させることが明らかにされていた。その中で、15-クラウン-5 と Na^{+} からなる包摂カチオンの存在が副反応経路を抑制し、バニリン生成選択性を向上させる効果を有することが示されていた。一方、木材リグニン系で有効であった他の包摂カチオンが本モデル系では同様の効果を示さなかったことから、実系では β -O-4 結合以外の結合様式も生成挙動に関与している可能性が示唆されていた。

第 4 章では、 VE_{β} の分解反応について速度論解析と DFT 計算を統合した検討が行われていた。反応初期に形成される平衡混合物が、バニリン脱離経路と重合を伴う副反応経路の二経路で消費されることが、擬一次競争反応モデルにより明らかにされていた。実験的に求められたバニリン脱離の活性化エネルギー ($17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) は、 α -オキシアニオンを経由する $S_{\text{N}}\text{icB}$ 型脱離機構に基づく理論計算値 ($20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) と概ね一致しており、提案機構の妥当性が支持されていた。また、副反応は二分子的過程を含むにもかかわらず擬一次的挙動を示すことから、律速段階が単分子的過程である可能性が示唆されていた。

第 5 章では、バニリン末端における副反応機構の詳細解明を目的として、単純化モデル HEV を用いた検討が行われていた。HEV はアルカリ条件下でバニリンおよび不均化生成物を低収率で与える一方、芳香環の破壊を伴う α,β -不飽和アルデヒド構造

を有する生成物群を主生成物として与えることが示されていた。NMR 解析によりその構造的特徴が明らかにされ、さらに反応時間の延長により高分子量成分へと転化することが確認されていた。これらの結果から、アセタール型中間体への OH-付加とそれに続くレトロアルドール反応を起点とする芳香核分解および鎖状共役アルデヒドの重合反応という副反応機構が提案されていた。

以上、本論文は、 β -O-4 中間ユニットからのバニリン生成反応を、酸化段階・脱離段階・副反応段階の各過程に分け、モデル化合物実験、速度論解析、および理論計算を統合することにより体系的に解明したものである。特に、酸化段階が全体の律速段階であること、レトロアルドール段階が選択性を左右する分岐点であること、さらにアセタール型中間体を介する不可逆的副反応が収率を制限する主要因であることを明らかにし、その抑制因子として包摂カチオンの有効性を示した点は、リグニンの高付加価値化に向けた分子機構に基づく反応制御指針を与えるものであると評価できる。

6 最終試験の結果の要旨

本論文の内容は、令和 8 年 2 月 18 日午前 10 時 30 分より、稲盛記念会館 101 室において非公開の博士学位論文発表会で発表された。口頭発表後に質疑応答を行い、リグニンのモデル化合物における諸反応、モデル系を実系に生かすうえでの課題及び見解、研究者として重要視する視点、研究遂行の中で最も学んだ内容など、多岐にわたる質問に対して適切に回答した。以上を踏まえ、最終試験の結果としては、審査委員全員一致で合格と判断した。

以上