

## H105

## 核交換反応系によるリグノフェノールの芳香族原料

(三重大院生物資源) (正)三亀啓吾\* (正)船岡正光

## 【緒言】

当研究室で開発された相分離系変換システムにおいて天然リグニンは 1,1 - ビスアリールプロパン構造を持つリグノフェノールへと変換される。まず、この過程で天然リグニンに存在するベンジルアリールエーテルが開裂し、さらに、ベンシル位にフェノールがグラフティングされる。このリグノフェノールはアルカリ処理を行うと導入フェノール核のフェノレートアニオンがリグニン側鎖位を求核攻撃することによりリグニン主要単位間結合であるエーテル結合が開裂し容易に低分子化する。

本研究では、芳香族石油代替原料としての有用性をさらに向上させるため、リグノフェノールのアルカリ二次機能変換体主要化合物の芳香族原料化を行っている。これまで二次機能変換体 2 量体主要化合物の BBr<sub>3</sub> 処理によりメトキシル基の脱メチル化を行い、フェノール活性化を行ってきた。

今回は、当研究室で開発された BF<sub>3</sub> を用いたリグニンの側鎖 - 芳香核間結合を選択的かつ定量的に解裂させる手法である核交換法によりリグノフェノール 2 次機能変換体低分子画分主要化合物グアイアシルアリールクマランのモノフェノール化を行なった。

## 【実験】

## Lignocresol 二次機能変換体アリールクマラン 2 量体の調製

Lignocresol は、導入フェノール核として *p*-cresol を用いた相分離変換 2step 法 processII により spruce 木粉から調製した。この Lignocresol をそれぞれ 1.0 N NaOH に溶解し、ステンレス製オートクレーブにて 170 で 90min 処理した。反応液は 1.0 N HCl で酸性化し、水不溶区分として二次機能変換体を回収した。続いて蒸留水で中性になるまで洗浄し、凍結乾燥した。この二次機能変換体をリサイクル式分取 GPC にて分取した。分取したフラクション中、分子量 200 ~ 500 程度を含むフラクションを回収した。

## 針葉樹 Lignocresol 二次機能変換体の核交換処理

核交換試薬は Phenol / Xylene / BF<sub>3</sub>-phenol complex = 19 / 10 / 2.5(v/v)の比率とした。spruce lignocresol 2 次機能変換体または LCspr170CFr-2 5.6mg を 1ml 試験管に採り、核交換試薬 0.2ml を加え、110 のオイルバスで 4 時間処理した。4 時間後、冷却し、これを飽和食塩水、ジエチルエーテルで分液し、ジエチルエーテル層を LC/MS にて分析した。

## 【結果】

## 針葉樹 Lignocresol 二次機能変換体の核交換処理

今回は spruce lignocresol 170 2 次機能変換体およびその低分子画分を核交換処理したので、catechol, guaiacol, *p*-cresol, *o*-cresol, 4,4'-biphenol (内部標準物質)を分析対象物とした(Fig.1)。まず、spruce lignocresol 170 2 次機能変換体を 110 で 4 時間核交換処理した結果、spruce lignocresol 170 2 次機能変換体あたりの収率は catechol: 1.05%, guaiacol: 28.89%, *p*-cresol: 28.84%, *o*-cresol: 1.95% となった。spruce lignocresol 170 2 次機能変換体に含まれる *p*-cresol 量は過去の分析結果ら 25 ~ 27% であることから、核交換処理によりほぼ定量的に *p*-cresol が回収されていることがわかる。またリグニン核由来の guaiacol も高収率で回収された。また核交換処理過程で生じるメトキシル基の脱メチル化により生成する catechol は少なく、今回の核交換処理条件では、メトキシル基の脱メチル化はあまり生じなかった。

また、グアイアシルアリールクマランが主成分である LCspr170CFr-2 を同条件で核交換処理した結果、LCspr170CFr-2 あたりの収率は、catechol: 3.31%, guaiacol: 27.53%, *p*-cresol: 23.31%, *o*-cresol: 2.10% となった。LC/MS 分析の結果から LCspr170CFr-2 の大部分がグアイアシルアリールクマランであることから、spruce lignocresol 170 2 次機能変換体よりもモノフェノールの収率は少し高くなると予想されたが、若干低い値となった。これは、LCspr170CFr-2 が低分子であるため核交換処理条件が強すぎた可能性と spruce lignocresol 170 2 次機能変換体が粉体で得られるのに対し、LCspr170CFr-2 は油状となっているため、実際の基質重量がもう少し少ない可能性が考えられた。

これらの結果、リグノフェノールのアルカリ 2 次機能変換処理体の核交換処理により、定量的に構成フェノール核を回収することが可能であった。

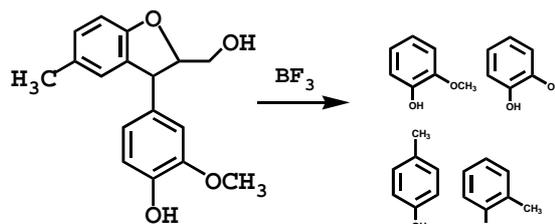


Fig. 1 Conversion to monophenols of guaiacyl aryl coumaran by BF<sub>3</sub>

\*E-mail: mikame@bio.mie-u.ac.jp