

第2回(2022年度)リグニン学会奨励賞

細谷 隆史(京都府立大学大学院生命環境科学研究科)

「リグニン関連物質の酸化分解機構の解明と反応制御法の開発」

The Lignin Society Progress Award for 2022

Takashi HOSOYA

Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University

Mechanistic studies on oxidative degradation of lignin-related substances

and development of reaction control methods

2003年3月京都大学農学部生物機能科学科卒業, 2005年3月京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻修士課程修了, 2008年5月同博士課程修了, 2008年6月京都大学大学院工学研究科 JSPS 特別研究員(PD), 2011年4月ウィーン農科大学博士研究員, 2014年4月同 JSPS 海外特別研究員, 2016年4月京都府立大学大学院生命環境科学研究科特任講師, 2018年4月同助教, 2019年10月同准教授



研究の概要

針葉樹リグニンをアルカリ条件で O₂ 酸化(AO 酸化)することでバニリンを生産する手法は、すでに工業レベルにある有望なリグニン変換法である。受賞者は、各種有機カチオンを AO 酸化における反応制御のための新規媒体として提案した。例えば針葉樹木粉を、テトラブチルアンモニウムイオン¹⁾や環状ポリエーテルと Na⁺の包摂カチオン類²⁾の存在下で AO 酸化すると、20 wt% 前後(リグニンベース)という高収率でバニリンが生成することが見いだした。

受賞者は、AO 酸化反応系におけるバニリン生成機構の解明も進めており、β-エーテル中間ユニットからのバニリン生成反応が、β-エーテルの加水分解、加水分解により生成したグリセロール側鎖のα-アルデヒドへの酸化、バニリンの脱離の3段階で進行することを提案した¹⁻³⁾。ここで上記の有機カチオン類は、α-アルデヒド構造の不均化を抑制し、バニリン生成への選択性を高めることでバニリン増収に寄与していると示唆されている³⁾。また受賞者は、グリセロール側鎖の酸化過程について、本経路が OH 基の C=O への酸化過程と、逆アルドールなどの複数の非酸化過程を含む複合的プロセスであることを提案した。以上の反応論的知見は、さらに効率的な AO 酸化制御法を開発する上で有用である。

さらに受賞者は、未漂白パルプに含まれる発色団のパルプ漂白剤による酸化分解機構の解明研究も行っており。代表的な発色団である 2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノンの過酸化水素による分解機構の提案も行っている⁴⁾。

- 1) Hosoya, T., Yamamoto, K., Miyafuji, H., Yamada, T., Selective production of bio-based aromatics by aerobic oxidation of native soft wood lignin in tetrabutylammonium hydroxide, *RSC Advances*, **10**, 19199-19210 (2020).
- 2) Hosoya, T., Kawase, K., Hirano, Y., Ikeuchi, M., Miyafuji, H., Alkaline aerobic oxidation of native softwood lignin in the presence of Na⁺-cyclic polyether complexes. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **42**, 1-14 (2022).
- 3) Hirano, Y., Izawa, A., Hosoya, T., Miyafuji, H., Degradation mechanism of a lignin model compound during alkaline aerobic oxidation: formation of the vanillin precursor from the β-O-4 middle unit of softwood lignin, *Reaction Chemistry & Engineering*, **7**, 1603-1616 (2022).
- 4) Hosoya, T., Rosenau, T., Degradation of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone by hydrogen peroxide under moderately alkaline conditions resembling pulp bleaching: a combined kinetic and computational study. *The Journal of Organic Chemistry*, **78**, 11194-11203 (2013).