

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	謝 冰
論文題目	Studies on electrolytic mediator system (EMS) oxidation of lignin model compounds (リグニンモデル化合物の電解メディエーターシステム (EMS) 酸化に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>現在、リグニンの工業的な利用は、クラフトパルプ化のサーマルリサイクルが大部分を占めており、リグニンのマテリアル利用は、あまり進んでいない。その利用を促進する方策の一つが、リグニンを有用芳香族低分子化合物に変換し利用することである。そのために、環境に優しく、かつ温和な条件で行えるリグニンの分解反応の開発が強く望まれている。天然では、リグニンは、常温常圧の温和な条件下、白色腐朽菌による酵素分解で効率よく分解されている。この天然のリグニン分解反応を模倣した反応が、単離した酵素を用いる方法 (Laccase mediator system (LMS) 酸化と Manganese peroxidase/ lipid peroxidation system (MLS) 酸化など) と電極反応を用いる方法 (Electrolytic mediator system (EMS)酸化) である。前者は、長年、研究されてきたものの、酵素に由来する欠点のため、実用化に至っていない。これに対し、後者は、前者の欠点を克服する方法であり、その基礎的知見は乏しい状況にあるものの、最近、注目を集めている方法である。このような背景のもと、本論文では、リグニンの有用芳香族低分子化合物への変換用EMS酸化反応の開発を最終目標に、リグニンのモデル化合物のEMS酸化の基礎的知見の収集、特に、リグニンモデル化合物のEMS酸化におけるメディエーターの反応効率と反応選択性の評価を行い、その研究成果を全6章にまとめている。</p> <p>最初に、General Introductionで、本研究の背景と意義が述べられている。</p> <p>第1章では、リグニンモデル化合物のEMS酸化の検討に先立ち、サイクリックボルタモメトリー (CV) を用いて、EMS酸化の反応因子 (電極、メディエーター、電解質、溶媒、基質) の予備検討が行われている。その結果、EMS酸化が電解質の影響はあまり受けないものの、溶媒の影響を強く受けること、NaOH水溶液中のサイクリックボルタモグラムのパターンが電解反応の標準的な電解液 (LiClO₄/ CH₃CN/ H₂O系など) のサイクリックボルタモグラムのパターンと大きく異なることを明らかにしている。また、フェノール性と非フェノール性リグニン二量体モデル化合物の合成とそれらの酸化電位の測定も行われている。</p> <p>第2章では、EMS酸化 (間接電解) の際、同時に進行する可能性がある電極による直接酸化の検討が行われている。フェノール性リグニン二量体モデル化合物の直接酸化では、β-O-4、β-5型の化合物が、非フェノール性モデル化合物の直接酸化では、β-β型の化合物が効率的に酸化されることを述べている。一方、リグニン高分子モデル化合物 (G-DHP) の直接電解では、G-DHPの酸化はあまり進行せず、反応生成物の主要結合様式の比率にもほぼ変化がないことを明らかにしている。このことは、G-DHPのEMS酸化では、直接酸化の影響は非常に限定的であることを示唆している。</p> <p>第3章では、LMS酸化で研究が行われてきたメディエーター (PZH、NHPI、ABTS) によるリグニンモデル化合物のEMS酸化の検討が行われている。PZH、NHPI、ABTSは、非フェノール性リグニン二量体モデル化合物とG-DHPの効率的な酸化が促進すること、および、三者のリグニン主要結合に対する反応性が異なること、すなわ</p>			

ち、PZHは β -O-4結合と β - β 結合を、NHPIは β -O-4結合を、ABTSは β -O-4結合と β - β 結合を優先的に酸化する反応選択性を明らかにしている。

第4章では、MLS酸化で検討されてきたメディエーター（リノール酸：LA）によるリグニンモデル化合物のEMS酸化の検討が行われている。LA単独系のEMS酸化では、フェノール性・非フェノール性リグニン二量体モデル化合物の酸化は進行するものの、G-DHPの酸化はあまり進行しないことを述べている。これは、LAがメディエーターとして機能せず、第2章で述べた直接電解によるものとしている。次いで、他のメディエーターとの併用系のEMS酸化を検討し、LAとHBTの併用が、G-DHPの効率的な酸化を促進することを見出している。また、LA過酸化ラジカル生成を促進するとされている酸素パージは、この系では有効に作用しないことも明らかにしている。

第5章では、酸化電位が高くLMS酸化では使用されていない金属錯体メディエーター（鉄ビピリジル錯体（ $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ ）、マンガンビピリジル錯体（ $\text{Mn}(\text{bpy})_3$ ）など）によるリグニンモデル化合物のEMS酸化の検討が行われている。結果的に、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ によるEMS酸化は、電解液の影響を大きく受けるものの、適切な電解液を選択すれば、非フェノール性リグニン二量体モデル化合物やG-DHPの効率的な酸化が進行することを明らかにしている。

第6章では、第1章で標準的な電解液と異なるサイクリックボルタモグラムのパターンを示したNaOH水溶液を電解液として、LMS用メディエーター（NHPI, ABTS, TEMPO）によるリグニンモデル化合物のEMS酸化の検討が行われている。その結果、TEMPOが、適用電位0.2Vでも、非フェノール性リグニン二量体モデル化合物やG-DHPの効率的な酸化を促進し、単量体レベルの電解生成物の取得にも成功している。

最後に、Conclusionで、各章のまとめ、および、全体の結論として、リグニンのEMS酸化に有望なメディエーターについて述べている。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

リグニンのマテリアル利用を促進する上で、環境に優しく、かつ温和な条件で行えるリグニンの分解反応の開発が強く望まれている。本論文では、そのようなリグニン分解反応として、天然の白色腐朽菌のリグニン分解反応を模倣したEMS酸化を選択し、リグニンモデル化合物のEMS酸化の基礎的知見の収集、とくに、リグニンモデル化合物のEMS酸化におけるメディエーターの反応効率と反応選択性の評価を行い、リグニンのEMS酸化に有望なメディエーターを提案している。

本論文の研究成果の中で、特に評価すべき点は以下の通りである。

- (1) リグニンのEMS酸化の予備評価系と2D-NMRスペクトルなどを用いた電解生成物の評価系を構築した。
- (2) リグニンのEMS酸化用メディエーターとして、LMS酸化用メディエーターから、PZH、NHPI、ABTSを選択し、それらの反応効率や反応選択性を明らかにした。
- (3) リグニンのEMS酸化用メディエーターとして、MLS酸化用メディエーターから、LA/HBT併用系のメディエーターを新たに見出した。
- (4) リグニンのEMS酸化用メディエーターとして、LMS酸化には不向きな金属錯体メディエーターから、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ が、適切な電解液を選択することにより、使用可能であることを示した。
- (5) NaOH水溶液中のリグニンEMS用酸化メディエーターとして、TEMPOが有効であることを明らかにした。

以上のように本論文は、これまで知見の少なかったリグニンのEMS酸化に関する基礎的知見、特に、リグニンのEMS酸化におけるメディエーターの反応効率や反応選択性に関する知見を提供すると共に、リグニンの酸化反応、ラジカル分解反応、および反応性などに関する新たな知見を提供するものであり、生物材料化学、木材化学、リグニン化学などの発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、令和5年7月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）