

電気化学的 Borrowing Hydrogen 法に基づくリグニンモデル化合物の β -O-4 結合開裂反応の開発

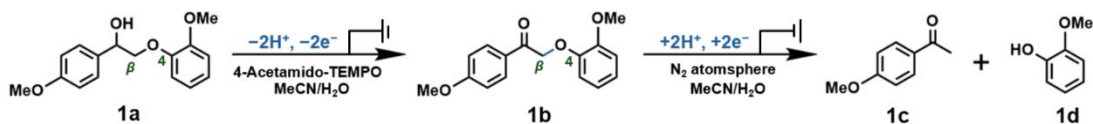
(横国大院工¹・JST さきがけ²) ○山本花生¹・長屋 亮¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹
 (¹Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, ²JST PRESTO) ○
 Kai Yamamoto,¹ Ryo Nagaya,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Atobe¹

Lignin, the second most abundant biomass resource after cellulose, is a promising renewable source of aromatic compounds, offering an alternative to petroleum-derived chemicals. Since β -O-4 aryl ether bonds constitute the majority of ether linkages in lignin,¹⁾ selective cleavage of these bonds is crucial for effective lignin depolymerization. This study aimed to achieve selective β -O-4 bond cleavage in a lignin model compound (**1a**) using a formal Borrowing Hydrogen approach involving sequential electrolytic oxidation and reduction. Optimized electrochemical oxidation of **1a** in a mixed solvent of acetonitrile and water, with 4-acetamido-TEMPO as a mediator, provided the ketone intermediate (**1b**) in high yield. Subsequent direct electrolysis of **1b** under nitrogen produced the desired cleavage products **1c** and **1d**. In a continuous two-step process, oxidation followed by reduction without post-treatment also resulted in efficient β -O-4 cleavage, enabling borrowing hydrogen-type reactivity.

Keywords : Organic Electrosynthesis; Biomass; Lignin

リグニンはセルロースに次いで豊富に存在する木質バイオマス資源である。これを適切に分解し含芳香族低分子化合物を得ることができれば、様々な化成品の原料を石油資源に依存せずに入手可能となる。リグニン中に多数存在するエーテル結合の 2/3 は β -O-4 結合と呼ばれるアリールエーテル結合であるため¹⁾、 β -O-4 結合の選択的開裂手法は、リグニンの低分子化における最も重要な課題といえる。本研究では、低分子リグニンモデル (**1a**) を対象とし、電解酸化と電解還元を連続で行う形式的な Borrowing Hydrogen 法により、 β -O-4 結合の選択的な開裂を目指した。

1a の電解酸化、およびケトン体 (**1b**) の電解還元をそれぞれ条件最適化した。電解酸化では、アセトニトリルと水の混合溶媒を用い、4-acetamido-TEMPO 存在下で間接電解を行うことで、所望の **1b** が高収率で得られた。電解還元では、窒素雰囲気下で **1b** の直接電解を行い、所望の分解生成物 **1c**, **1d** がそれぞれ得られた。さらに、連続的な電解合成では、二室セルにおいて 4-acetamido-TEMPO と塩基を添加して **1a** の電解酸化を行った後、後処理することなく電解還元を行うことで **1c**, **1d** の生成を確認し、電気化学的 Borrowing Hydrogen 法による β -O-4 結合の開裂を達成した。



1) T. Vangeel, W. Schutyser, T. Renders, B. F. Sels, *Top. Cur. Chem.* **2018**, 376, 30.