陽極酸化によるリグニンモデル物質の正孔触媒型ベンジル位選択 的 C-C 結合形成反応

(横国大院¹) ○泉谷 留美¹・信田 尚毅¹・跡部 真人¹

Hole-catalyzed selective C-C bond formation at benzylic position in lignin model materials by anodic oxidation (¹*Graduate School of Science Engineering, Yokohama National University*) ORumi Izumiya, ¹ Naoki Shida, ¹ Mahito Atobe ¹

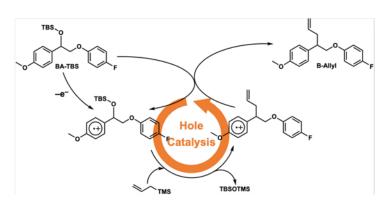
Lignin is one of the main components of woody tissue. Lignin is regarded as a sustainable source of chemical materials because it is the most abundant aromatic polymer on earth. However, the use of lignin is still limited due to its complexity of the structure, thus the selective and reliable methodology for the modification of lignin is highly desirable. In this study, we investigated the electrochemical modification of benzylic C-O bonds to chemically robust C-C bonds lignin model compound, envisioning the establishment of an environmentally benign strategy for the modification of lignin. When a weakly-donating supporting electrolyte was used, an extremely efficient hole-catalyzed bond conversion reaction was achieved. Moreover, we clarify that the structure of the lignin model compound is suitable for this reaction from the perspective of the stability of the radical cation.

Keywords: Electrosynthesis, Lignin valorization, Polymer reaction, Hole-catalysis

近年、再生可能な資源である木質バイオマスの利用が重要視されている。その構成成分のうち、リグニンは唯一の含芳香族高分子であるため化成品の優れた原材料になると期待されており、選択的に改質する手法の開発が盛んに行われている¹⁾。

本研究では、リグニンの環境調和型改質法の開発を目的とし、熱的・力学的耐性の

向上を指向した陽極酸化 による化学選択的な結合 変換を検討した(Scheme 1)。1電子酸化をトリガ ーとする本反応は、全体 的にレドックスニュート ラルであることから正 触媒的に進行し、中間体 のラジカルカチオンの安 定性を高める条件下にお いて極めて高効率な反応 の設計を達成した。



Scheme 1. Hole-catalyzed benzylic allylation of BA-TBS

発表では、低分子化合物をモデルとして用いた反応条件の最適化と反応機構考察に 関する詳細に加え、高分子を用いた反応についても報告する。

1) B. M. Upton, A. M. Kasko, Chem. Rev. 2016, 116, 2275-2306.