

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 農 学 )	氏名	安藤 大将
論文題目	Studies on the novel selective $\beta$ -O-4 cleavage method of lignins by E1cB type elimination reaction assisted by the sulfone group $\gamma$ -TTSA method- (スルホン基のE1cB型脱離反応を用いたリグニンの $\beta$ -O-4結合選択的開裂法の研究 - $\gamma$ -TTSA法-)		
(論文内容の要旨)			
<p>木材中の一部のリグニンは、セルロースあるいはヘミセルロースとリグニン多糖複合体 (Lignin-Carbohydrate-Complex: LCC) を形成していることが、様々な研究結果から示唆されている。LCCの存在は、木材の成分分離の障害となりうる化学構造であり、その化学構造の把握は、バイオリファインリー、パルプ高収率化などの観点から重要な課題である。しかしながら、LCCの化学構造は、ある程度推定されているものの、実験的な証明は未了である。その要因の一つとして、LCCの化学構造を保持可能なリグニンの選択的分解法がないことが挙げられる。そのような背景のもと、本論文では、リグニンの主要結合である<math>\beta</math>-O-4結合の分解に焦点を絞り、LCC構造解析用の<math>\beta</math>-O-4結合の選択的分解法 (<math>\gamma</math>-TTSA法) の開発およびその応用展開を行い、その研究結果を全5章に取りまとめている。</p> <p>第1章では、リグニンの<math>\alpha</math>位にスルホン基を導入して、温和な条件でリグニンの<math>\beta</math>-O-4結合を選択的に開裂させる新規分解法 (<math>\alpha</math>-TSA法) を提案している。すなわち、<math>\beta</math>-O-4結合の隣接炭素 (<math>\alpha</math>位) にスルホン基を導入し、そのE1cB型の<math>\beta</math>脱離反応を利用することにより、<math>\beta</math>-O-4結合が温和な条件下で開裂することを<math>\beta</math>-O-4型二量体モデル化合物による実験から明らかにし、最終的に、3段階の反応から構成される新規な<math>\beta</math>-O-4結合選択的分解法 (<math>\alpha</math>-TSA法) を開発している。</p> <p>第2章では、リグニンの<math>\gamma</math>位にスルホン基を導入して、温和な条件でリグニンの<math>\beta</math>-O-4結合を選択的に開裂させる新規分解法 (<math>\gamma</math>-TTSA法) を提案している。ここでは、第1章の結果を受けて、<math>\beta</math>-O-4結合のもう一つの隣接炭素 (<math>\gamma</math>位) にスルホン基を導入し、そのE1cB型の<math>\beta</math>脱離反応を利用することにより、<math>\beta</math>-O-4結合が温和な条件下で開裂することを<math>\beta</math>-O-4型二量体モデル化合物による実験から明らかにしている。最終的に、4段階の反応から構成される新規な<math>\beta</math>-O-4結合選択的分解法 (<math>\gamma</math>-TTSA法) を開発している。<math>\gamma</math>-TTSA法は、既存の分解法、あるいは上述の<math>\alpha</math>-TSA法と比較して、LCCの<math>\alpha</math>位の化学構造が保持できる点で優位な方法であると述べている。</p> <p>第3章では、第2章で開発した<math>\gamma</math>-TTSA法がリグニン高分子モデル化合物 (人工リグニン (DHP) ) でも適用可能であることを述べている。すなわち、<math>\gamma</math>-TTSA法を</p>			

DHPに適用し、その4段階の反応の反応生成物をHSQC-NMR分析したところ、各反応の定量的な進行を確認すると共に、最終生成物では、 $\beta$ -O-4結合以外の結合は保持され、 $\beta$ -O-4結合は選択的に開裂していることを明らかにしている。

次に、第4章および第5章では、第2章および第3章のモデル化合物による実験により $\gamma$ -TTSA法が確立したことを受け、 $\gamma$ -TTSA法の応用展開として、パルプ用の早生樹と知られるユーカリ材 (*Eucalyptus globulus*) 由来の天然リグニン試料への適用が試みられている。

第4章では、 $\gamma$ -TTSA法を*E. globulus*由来の精製磨砕リグニン(pMWL) (ほぼリグニンのみから成る試料) に適用し、 $\gamma$ -TTSA法の有効性を確認している。すなわち、 $\gamma$ -TTSA法をpMWLに適用し、その4段階の反応の反応生成物をHSQC-NMR分析したところ、第3章のDHPの場合と同様に、 $\beta$ -O-4結合以外の結合を保持しながら、 $\beta$ -O-4結合のみを選択的かつ定量的に開裂できることを示している。

第5章では、 $\gamma$ -TTSA法を*E. globulus*由来の粗磨砕リグニン(cMWL) (主に、リグニンとキシランから構成されLCCを含む試料) に適用し、次いで、 $\gamma$ -TTSA法の最終生成物の溶媒抽出により新規なLCC画分を得ている。すなわち、 $\gamma$ -TTSA法をcMWLに適用し、cMWL中のリグニンの $\beta$ -O-4結合の選択的な開裂に成功しており、次いで、溶媒抽出による新規なLCC画分の構造解析により、この画分では、キシランとリグニンがリグニンの $\beta$ - $\beta$ 結合を介してLCCを形成している可能性を示唆する新規な知見を得ている。このことは、 $\gamma$ -TTSA法がLCC構造解析のための有効な手段となりうることを示唆している。

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)

木材中の一部のリグニンは、セルロースあるいはヘミセルロースとリグニン多糖複合体 (Lignin-Carbohydrate-Complex: LCC) を形成していることが知られている。しかしながら、その化学構造は、ある程度推定されているものの、実験的な証明は未了である。そこで、本論文では、LCCの化学構造解明の基礎技術となるLCC分析用のリグニン $\beta$ -O-4結合の選択的分解法 ( $\alpha$ -TSA法および $\gamma$ -TTSA法) を新たに開発すると共に、その有効性を天然試料においても実証している。

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 $\beta$ -O-4結合の隣接炭素 ( $\gamma$ 位) を起点とする新規な $\beta$ -O-4結合の選択的分解法 ( $\gamma$ -TTSA法) を開発している。なお、この方法は、従来のリグニン分解法と比較して、LCCの $\alpha$ 位の化学構造を保持出来る点で、LCCの構造解析上、大きな利点を有している。
- (2)  $\gamma$ -TTSA法を実際の天然試料に適用することにより、キシランとリグニンがリグニンの $\beta$ - $\beta$ 結合を介してLCCを形成している可能性を示唆する新たな知見を見出している。
- (3) HSQC-NMR分析が、DHPあるいはMWLの各結合様式の分析に有効であることを示している。
- (4) リグニンの $\beta$ -O-4結合の隣接炭素 ( $\alpha$ 位) を起点とする新規な $\beta$ -O-4結合の選択的分解法 ( $\alpha$ -TSA法) を開発している。この方法も、 $\gamma$ -TTSA法とは別のリグニン分解法として、その応用展開が期待される。

以上のように、本論文は、LCC構造解析用のリグニンの $\beta$ -O-4結合の新規分解法を提供すると共に、今後のバイオリファイナリー技術の構築、リグニンの新規な利用法の開拓などに対するリグニンの反応性、分析法などに関する新たな基礎的知見も提供するものであり、木材化学、リグニン化学、天然高分子学、および環境材料科学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、平成 26 年 2 月 10 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)