

氏名	中村吉紀 なかむらよしき
学位の種類	農学博士
学位記番号	論農博第781号
学位授与の日付	昭和54年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<i>p</i> -HYDROXYCINNAMIC ACIDS AS PRECURSORS OF LIGNIN MONOMERS AND OF ESTER COMPONENTS IN LIGNINS (リグニンモノマーおよびリグニン中のエステル成分の前駆体としての <i>p</i> -ヒドロキシケイ皮酸類)
論文調査委員	(主査) 教授 樋口隆昌 教授 越島哲夫 教授 横田徳郎

## 論文内容の要旨

*p*-ヒドロキシケイ皮酸類がリグニンの前駆物質として、その生合成に重要な役割を果たしていることは従来よく知られているが、本研究ではこれらの酸の代謝において *p*-ヒドロキシケイ皮アルデヒド類を経るアルコール類への還元と、酸が活性化されてからリグニンに取り込まれて生成するタケやポプラリグニン中のエステル構造について研究をおこない以下の知見を得ている。最近 *p*-ヒドロキシケイ皮アルデヒド類が、リグニン生合成の中間体であることが酵素反的に証明されたにもかかわらず、これを高収率に合成する方法は知られていなかった。第一章ではこのアルデヒド類を二つの方法で合成している。一つは *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド類のカルボニル炭素に2-メチルオキサジンの2位の炭素とメチル基を導入し炭素2単位の伸長反応をおこなうことによって合成し、他の方法は相当する酸塩化物を選択的な還元剤、水素化トリ-*t*-ブトキシアルミニウムリチウムで還元して目的物を得ている。さらにコニフェリルアルデヒドとコニフェリルアルコールをイソオノゲノールより誘導する方法を開発している。第二章では合成したアルデヒド類を用い高等植物中での代謝を調べるため針葉樹と広葉樹によるコニフェリルアルデヒドとシナップアルデヒドの還元を *in vivo* と *in vitro* でおこなった結果、主にグアニアシル骨格からなるリグニンを含有する針葉樹においても広葉樹同様、両アルデヒドをともにアルコールに還元できることを認めている。また両植物から調製した酵素液は NADH より NADPH を補酵素とする芳香族アルコール脱水素酵素であることを明らかにしている。さらにシナップアルデヒドやシナピルアルコールを針葉樹に投与すると、本来針葉樹にはほとんど存在しないシリングルリグニンが生成することを認め、針葉樹でもこれらのシリングル系化合物を代謝する能力をもっていることを明らかにしている。従来タケリグニン中には *p*-クマール酸が、またポプラリグニンでは *p*-ヒドロキシ安息香酸が5~10%含まれていることが知られているが、これらの酸のリグニン中でのエステル結合の部位については側鎖の  $\alpha$  位と  $\gamma$  位が報告されている。第三章では  $\alpha$ -エステルと  $\gamma$ -エステルのモデル化合物を合成しそれらの酸に対する安定性を詳細に検討した結果、タケおよびポプラのエステルの約80%は  $\gamma$ -エステルで残りの大部分は  $\alpha$ -エステルであ

ることを明らかにしている。第四章では  $\gamma$ -エステル構造のモデル実験としてコニフェリル  $p$ -ヒドロキシベンゾエートとコニフェリル  $p$ -クマレートとの脱水素重合を試み、両エステルともコニフェリルアルコールと容易に共重合し、UV, IR およびアルカリ加水分解で、タケおよびポプラのリグニンと同じ挙動を示すエステル構造を含む DHP (脱水素重合体) を生成することを認めている。またこの DHP は両リグニンの良いモデルであることも明らかにされた。第五章ではコニフェリル  $p$ -ヒドロキシベンゾエートとコニフェリル  $p$ -クマレートの合成法について述べ、これらは共役二重結合と二つのフェノール基を含み、高収率に合成することが非常に困難であったが、フェノール基の保護基として2,4-ジニトロフェニル基を用いることによりその合成に成功している。

### 論文審査の結果の要旨

リグニン生合成の経路において、一般の針・広葉樹では  $p$ -ヒドロキシケイ皮酸類が  $p$ -ヒドロキシケイ皮アルデヒドを経て相当するアルコールに還元されるが、イネ科植物およびポプラでは5~10%の  $p$ -クマール酸あるいは  $p$ -ヒドロキシ安息香酸がリグニン側鎖にエステル結合していることが知られている。しかし針・広葉樹による  $p$ -ヒドロキシケイ皮酸類の代謝の差異およびエステル結合生成の機構については不明である。

本論文ではこれらの点を解明するため、従来高収率で合成する方法が知られていなかった  $p$ -ヒドロキシケイ皮アルデヒド類を高収率で合成する方法を開発し、合成したアルデヒド類の針・広葉樹による還元を *in vivo* と *in vitro* で検討し、主としてグアニアシルリグニンから構成されている針葉樹においてもコニフェリルアルデヒドとともにシナップアルデヒドが相当するアルコールに還元され、この還元に関与する酵素がNADPHを補酵素とする芳香族アルコール脱水素酵素であることを明らかにしている。さらにシナップアルデヒドおよびシナピルアルコールを針葉樹組織に投与するとシリングリグニンが生成し、針葉樹は広葉樹と異なり  $p$ -ヒドロキシケイ皮酸のアルデヒドへの還元段階でシナップ酸を還元できないが、アルデヒドからリグニンにいたる反応では針・広葉樹間には代謝上の差異はないことを明らかにしている。

一方、タケおよびポプラリグニン中の芳香族酸エステル構造について解明するため、 $p$ -クマール酸と  $p$ -ヒドロキシ安息香酸の  $\alpha$  および  $\gamma$ -エステルを合成してタケおよびポプラリグニンの化学的性質と比較しながら詳細に検討している。その結果、これらの芳香族酸の約80%はリグニン側鎖の  $\gamma$  位にエステル結合しており、残りの大部分は  $\alpha$  位にエステル結合していることを明らかにしている。

また、これらの酸のエステルを含むリグニン生合成のモデル実験としてコニフェリル  $p$ -ヒドロキシベンゾエートとコニフェリル  $p$ -クマレートを合成し、これらをコニフェリルアルコールの存在下で西洋ワサビペルオキシダーゼによって脱水素重合させ、生成した脱水素重合体 (DHP) の化学的性質についてタケおよびポプラのリグニンと比較しながら詳細に検討している。その結果、これらの DHP は両リグニンの性質ときわめてよく似ていて、両リグニンエステル構造のよいモデルであることが明らかにされた。

以上のように、本論文は  $p$ -ヒドロキシケイ皮酸類からのリグニン生合成経路における針・広葉樹による差異およびタケ、ポプラリグニンの芳香族酸エステル構造についてこれまで不明であった部分を明確にしたもので、木材化学および林産工学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。