

氏名	釜谷保志 かま や やす し
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第410号
学位授与の日付	昭和59年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科林産工学専攻
学位論文題目	MICROBIAL DEGRADATION OF LIGNIN SUB- STRUCTURE MODEL COMPOUNDS, <i>d, l</i> -SYRIN- GARESINOL AND RELATED DERIVATIVES (リグニンサブストラクチャーモデル化合物 <i>d, l</i> -シリングレジ ノール及び関連誘導体の微生物分解)
論文調査委員	(主査) 教授 樋口隆昌 教授 村上浩二 教授 越島哲夫

論文内容の要旨

本論文はリグニン中の主要なサブストラクチャーの一つである β - β' 結合モデル化合物, シリングレジノールおよび β - β' とアリールエーテル結合を含む3量体, アリールグリセロール- β -シリングレジノールエーテルの合成と, これら2,3量体の *Fusarium solani* M-13-1 と *Phanerochaete chrysosporium* Burds. による分解経路について解明したもので, 主な内容は次のとおりである。

1. シリングレジノールはシナピルアルコールの脱水素重合により高収量で得られるが, これまで報告されているシナピルアルコールの合成法は収量が低いのでこれを改良し, 目的化合物シリングレジノールを高収率で得ることに成功した。
2. シリングレジノールを出発物質として, 初めて β -アリールエーテル結合を含む3量体グアイアシルグリセロール- β -シリングレジノールエーテルの合成に成功した。
3. シリングレジノールは, 土壌より単離されたリグニン資化性菌 *F. solani* により, 側鎖 α 位の酸化を経て, 核と側鎖間で酸化開裂されることが明らかになった。
4. アリールグリセロール- β -シリングレジノールエーテルも, シリングレジノール部は同様な経路で分解され, アリールグリセロール部 α 位のケトンへの酸化, 核と側鎖間の酸化開裂, さらに β -エーテルの開裂が認められた。
5. 代表的なリグニン分解菌 *P. chrysosporium* はシリングレジノールを *F. solani* と同じような経路で分解したが, さらに *F. solani* では認められなかった中間分解化合物 γ -ラクトン誘導体の側鎖 C α -C β 間での開裂, 3位の脱メチルによるカテコール核の生成が見出された。
6. 両菌とも, フェノール性水酸基を持たないシリングレジノールジメチルエーテルは分解することができず, この構造は両菌に対して難分解性であることを示した。

論文審査の結果の要旨

リグニンの微生物分解機構の解明は、地球上の炭素の循環、木質系バイオマス変換の基礎的知見をうるためにもきわめて重要であるが、リグニンは C-C 結合、エーテル結合を含む規則性のない芳香族高分子であるため微生物による分解機構はほとんど不明であった。そこで著者は、リグニン中の主要な結合様式の微生物による分解経路を解明するため、 β - β' 結合の開裂機構の解明をめざし、 β - β' 結合を含む基質としてシリングレジノールおよび β - β' 結合とアリールエーテル結合からなる 3 量体アリールグリセロール- β -シリングレジノールエーテルを合成している。このうち、アリールグリセロール- β -シリングレジノールエーテルは著者によって初めて合成されたもので、微生物分解の基質としてばかりでなく、リグニンの反応性解明のためのモデル化合物としても重要である。ついで、これらの 2,3 量体を基質として、土壤中より分離されたリグニン資化性菌 *Fusarium solani* M-13-1 と、代表的リグニン分解菌である *Phanerochaete chrysosporium* による分解経路を培養液の UV スペクトルと TLC によって追跡し、分解生成物の単離、NMR、Mass スペクトルによる構造解明によって明らかにしている。その結果、シリングレジノールは α 位炭素の水酸化を経て、芳香環と側鎖 α 位炭素間で開裂し、2,6-ジメトキシベンゾキノンと γ -ラクトン誘導体を生じ、さらに γ -ラクトン誘導体は同様な反応を経て、ジラクトンと 2,6-ジメトキシベンゾキノンを生じることを明らかにしている。一方、アリールグリセロール- β -シリングレジノールエーテルもシリングレジノール部は上記と同様の経路で分解するが、アリールグリセロール部は芳香核と α 位炭素間で開裂して、2,6-ジメトキシベンゾキノンとグリセロール-2-シリングレジノールエーテルを生じることを明らかにしている。さらに *P. chrysosporium* は、*F. solani* の場合と同様に芳香環と α 位炭素間を開裂するが、その他に中間分解生成物の γ -ラクトン誘導体を C α -C β 間で開裂し、3 位のメトキシル基をカテコール核に脱メチルすること、フェノール性水酸基を含まないシリングレジノールのジメチルエーテルは両菌によって分解されないことを見出している。

以上のように、本論文はこれまで不明であったリグニン中の主要な構造因子の一つである β - β' 結合および β - β' 結合とアリールエーテル結合の開裂反応機構について解明したもので、リグニン化学、林産工学の発展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。

なお、昭和59年2月17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、農学博士の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。