

氏 名	かた 平 るい 片 平 類
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1509 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Cleavage of β -O-4 Linkages in Lignins —— TIZ and Modified Nitrobenzene Oxidation Methods —— (リグニンの β -O-4 結合開裂に関する研究——TIZ 法と改良ニトロベンゼ ン酸化法——)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 坪 文 明 教 授 西 尾 嘉 之 教 授 松 本 孝 芳

論 文 内 容 の 要 旨

リグニンの化学構造を解明するためには、その結合様式の中で最も多く含まれる β -O-4 結合を開裂させる事が重要である。本論文は、 β -O-4 結合の還元的および酸化的開裂法について検討したものであり、前者では中性条件下で行う新規な還元的開裂法を考案し、各種 β -O-4 型リグニンモデル化合物と天然リグニンの分解実験から、その有用性を証明し、また後者では既往の酸化的開裂法に改良を加え、オリゴマーモデル化合物での検証に基づき、その定量法としての有用性を提唱した研究成果を六章にとりまとめたものである。

第一章では、リグニンの第一級水酸基のトシル化(T)、ヨード化(I)、そして亜鉛処理(Z)から成る TIZ 法と命名した β -O-4 結合の新規な還元的分解法について述べている。グアイアシル型およびシリンギル型二量体 β -O-4 型リグニンモデル化合物に TIZ 法を適用したところ、副反応を惹起せず β -O-4 結合が定量的に開裂した。一方、 β -1 型リグニンモデル化合物では分解しなかった。これらの結果から、既往の酸性またはアルカリ性条件下で行われる二次的縮合反応を伴う β -O-4 結合開裂法とは異なり、温和な条件下で行う TIZ 法は副反応無しに β -O-4 結合のみを選択的に開裂することが判明した。

第二章では、TIZ 法は分解後にリグニンの α -エーテル構造が保持されるという特性について述べている。既往の β -O-4 結合開裂法では、 α 位のベンジルカチオンの生成が反応の起点となるため、リグニンの α 位の構造の情報は得られない。しかしながら、TIZ 法では側鎖の β - γ 位間で反応が進行するので、その構造の解明に有用であると考えられる。そこで主要な α -エーテル構造を持つ三種類の β -O-4 型リグニンモデル化合物を用いて TIZ 法における α -エーテル構造の安定性を検討した。その結果、 β -O-4 結合は定量的に開裂し、且つ、 α -O-4 型では56%、 α -O-alkyl 型と α -O-sugar 型では76%の α -エーテル構造が保持されることが判明した。これらの結果より、既往の分解法では得られなかったリグニン中の α 位の構造に関する情報が得られる TIZ 法は、リグニン—糖複合体 (LCC) の解明に有用であることが判明した。

第三章では、 β -O-4 リグニンオリゴマーモデル化合物の新規合成法について述べている。前章で二量体への TIZ 法の有用性が検証されたので、 β -O-4 型リグニンオリゴマーへの適用を検討することは重要である。そこで、合成法が未知である β -O-4 型リグニンオリゴマーの合成法を検討した。lithium diisopropylamide により生成させたエステル α -カルボアニオンをアルデヒド基へ付加させ、リグニンの $C\alpha$ - $C\beta$ 結合を合成する方法を活用し、一つの分子内にエステル基とアルデヒド基を持つモノマー (4-O-^tbutoxycarbonylmethyl vanillin) を付加重合させた。得られた重合物を還元することで、バニリンより三段階で β -O-4 型リグニンオリゴマーモデル化合物 (数平均重合度: 約7.0, 多分散度: 1.42) の合成に成功した。

第四章では、TIZ 法を、合成した β -O-4 型リグニンオリゴマーとユーカリ (*Eucalyptus globulus*) およびアカマツ (*Pinus densiflora*) 単離リグニン (MWL) へ適用した結果について述べている。TIZ 法により β -O-4 型リグニンオリゴマーからも二量体と同様に予想された分解生成物が得られ、その UV 分析結果から、ほぼ全ての β -O-4 結合が開裂することが示された。しかしながら、分解物の単離収率が低いことから、亜鉛処理で生成する β 、 γ -不飽和化合物が不安定であり、

再重合している可能性が示唆された。一方, MWL でも TIZ 分解により著しい低分子化が起こり, 予想された分解生成物が得られた。またその定量値とオリゴマーの結果より, ユーカリ MWL 中の β -O-4 結合量は約64%と算出された。この値は既往の定量値とほぼ一致していることから, TIZ 法が β -O-4 結合の定量的分解のみならず定量分析にも適用できる可能性が示唆された。

第五章では, β -O-4 結合の酸化的開裂法としてアルカリ性ニトロベンゼン酸化 (AN 酸化) 法を取り上げ, その分解方法の改良について述べている。内部標準として 5-iodovanillin を用いることで, GC のみならず $^1\text{H-NMR}$ でも分解生成物の定量が可能となり, さらに縮合型構造についての知見が得られることも判明した。

第六章では, 9 種類のフェノール性および非フェノール性 β -O-4 型リグニンモデル化合物の AN 酸化生成物 (バニリン) の収率の比較に基づき, AN 酸化における β -O-4 結合の開裂について考察している。低分子リグニンモデルでは, フェノール性水酸基を起点とする酸化開裂の寄与率が側鎖のアルカリ加水分解の寄与率よりも大きい, 重合度の増加に伴い, 後者の寄与率が増大するという新しい知見が得られた。

また, オリゴマーモデル化合物のバニリン収率は, 重合度の増加に伴いフェノール性および非フェノール性共に約 $0.7\text{mol/C}_9\text{-unit}$ に収束すると予想される結果が得られた。その収束値とユーカリ MWL からのバニリン収率を基に, MWL 中の β -O-4 結合量は約67%と算出され, 第四章で述べた TIZ 法から得られた定量値とほぼ一致した。すなわち, AN 酸化が β -O-4 結合の定量法として適用し得る可能性が示唆された。

以上の結果, 新規に開発した TIZ 法と改良アルカリ性ニトロベンゼン酸化法は, それぞれリグニン中の β -O-4 結合を還元的小および酸化的に開裂させ, β -O-4 定量法としても活用し得る可能性が提示された。これらの成果は, LCC や MWL 抽出残渣などの, 今だに未解決なリグニンの化学構造を解明するための突破口になると思われる。

論文審査の結果の要旨

リグニンの化学構造を解明する上で, その結合様式の過半数を占める β -O-4 結合の開裂は極めて重要であるが, 二次的副反応を抑制した β -O-4 結合の定量的分解法は未だ確立されていない。

本論文は, β -O-4 結合の還元的小および酸化的開裂法の開発を目的に, 前者では二次的縮合反応を抑制した新規な還元的小開裂法すなわち TIZ 法を確立し, また後者では既往の酸化的開裂法であるアルカリ性ニトロベンゼン酸化法に改良を加え, さらに β -O-4 結合の定量法としての両者の有用性を提唱した研究成果をまとめたものである。

内容のうち, 特に高く評価できる点は次の通りである。

1. TIZ 法と命名した中性条件下での β -O-4 結合の新規な分解法を考案し, 二量体モデル実験により TIZ 法が二次的縮合反応を抑制しつつ β -O-4 結合を定量的に分解することを実証している。
2. リグニンの α -エーテル構造を持つ三種類の β -O-4 型二量体モデル化合物の TIZ 法による分解実験の結果から, これまでの分解法とは異なり, TIZ 法は, 約50%以上の α -エーテル結合が分解後にも保持されるというもう一つの特性を持つことを見出している。
3. β -O-4 型高分子モデル化合物を用いた TIZ 法の分解実験を行うために, β -O-4 型リグニンオリゴマーの簡便な高収率合成法の確立に初めて成功している。この合成リグニンオリゴマーは, 他のリグニン研究でも広く用いられる化合物であり, 極めて有用である。
4. 新規に合成した β -O-4 型リグニンオリゴマーの TIZ 法による分解実験の結果, ほぼ全ての β -O-4 結合が開裂することから, TIZ 法は高分子モデルに対しても有効であることを実証している。また, 天然リグニンにおいても, オリゴマーモデルと同様に β -O-4 結合が開裂し低分子化することを見出している。さらにオリゴマーの結果を合わせて考慮すると, TIZ 法が β -O-4 結合の定量法としても活用し得る可能性を示している。
5. β -O-4 結合の酸化的分解法として, 既往のアルカリ性ニトロベンゼン酸化法を取り上げ, 新規な内部標準を選択することによりその分解生成物の GC および $^1\text{H-NMR}$ による分析法の確立に成功している。
6. 二, 三量体およびオリゴマーの β -O-4 型リグニンモデル化合物を用いたニトロベンゼン酸化によって, その β -O-4 結合の開裂機構は, 分子量の増加に伴い, フェノール性末端からの酸化開裂の寄与率が低下し側鎖のアルカリ性加水

分解の寄与率が増大することを見出している。また、オリゴマーの結果を考慮すると、天然リグニンからのアルデヒド収率から、そのリグニン中の β -O-4結合が定量し得ることを新たに提唱している。

以上のように本論文は、 β -O-4結合の新規な還元的開裂法と既往の酸化的開裂法の新たな活用法を提示し、両開裂法によるリグニン中の β -O-4結合の定量的把握が可能である事を示したものであり、木材化学はもとより生物材料化学の発展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17年2月14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。