

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 秋山拓也

リグニン¹はフェニルプロパン骨格構造を持つ高分子で、高等植物に広く分布し、樹木の木部では、その20-35%を占めている。既往の研究により、その生合成は前駆物質である桂皮アルコール類のラジカル共鳴体（モノリグノールラジカル）同士のカップリング反応と、生成したキノンメチド中間体の安定化やシクロヘキサジエノン構造からの芳香核構造の再生によって一つの結合ができ、これに続く逐次的なラジカルカップリング反応によって高分子化すると考えられている。その化学構造、特に結合様式(β -O-4, β -5, β - β , β -1,5-5など)の種類や割合については、これまで様々な化学的分解法、NMRを中心としたスペクトル解析によって知見が蓄積され、凡そが明らかとなってきた。しかしながらその立体構造についてはいくつかの部分構造について断片的な結果が得られているのみである。本論文は、以上のような状況のもとで、リグニン中の最も主要な結合様式である β -O-4構造の立体化学について研究したものである。

リグニンの生合成反応においては、前述のラジカルカップリング反応とこれに続くキノンメチド中間体への水酸基付加によって、側鎖に存在する β 位と α 位の二つの不斉炭素の絶対配置がそれぞれ決定されるが、このことは β -O-4構造においても同様である。

本論文は5章からなっている。第1章において関連する既往の研究を概観するとともに、第5章では全体の総括をしている。第2章においては、側鎖立体構造の解析手段としてのオゾン分解法の改良について論じている。オゾン分解法は、リグニンのオゾン分解によって芳香核構造を選択的に酸化分解し、**erythronic acid**と**threonic acid**の生成量から元のリグニン中の β -O-4構造の側鎖立体構造を解析しようとするものであるが、従来、定量性に難があるとされてきた。本研究では、目的分解生成物である**erythronic acid**と**threonic acid**を従来法でのラクトン型での検出から、開環型での検出方法に改めるとともに、オゾン反応後にチオ硫酸ナトリウムによる温和な還元処理を加え残存すると想定される過酸化物を除去することで、本法の定量性を格段に改善することに成功した。

次いで、第3章では β -O-4構造の光学活性— β 位不斉炭素の絶対配置—について論じている。側鎖 β 位不斉炭素の絶対配置は、リグニン生合成中、モノリグノールのラジカルカップリング反応によって決定され、そのR, Sの不斉炭素の存在比は等しい（ラセミ）と考えられてきた。しかしながらリグニン生合成場には多糖類や既に生長したリグニンなどの不斉炭素があるため、ラジカルカップリング反応がこれらの影響を受け、

過剰に一方の絶対配置を持つ不斉炭素が誘導される可能性がある。しかし、最も主要な構造である β -O-4構造についても β -位の R , S の不斉炭素の存在比に関する知見はこれまで示されていない。ウダイカンバ木粉をオゾン分解して得られた分解生成物から *erythronic acid* と *threonic acid* をそれぞれ分取し、HPLCに接続した旋光度検出器によってそれらの光学活性を調べた。その結果、*erythronic acid* がピークを示す保持時間において旋光度を持つ標品 (*D-erythronic acid*) と比較すると、木粉のオゾン分解によって得た *erythronic acid* はほぼフラットとなった。このときクロマト上に *erythronic acid* のトップピークの保持時間と若干ずれた位置に小さな未確認のピークが検出されたが、これを *erythronic acid* であると仮定してもエナンチオマー過剰率(e.e.)は 3%未満であり、ほぼラセミ体として存在することが示された。*threonic acid* のピークを示す保持時間の前後においても、同様のピークが存在しているためこれを加味したが、エナンチオマー過剰率は8%未満となった。これによって *erythro* 型および *threo* 型 β -O-4構造の側鎖構造は両者ともほぼラセミ体として存在することが示された。これと *erythro/threo* 比 2.78 (*erythro:threo* =74:26) の結果を合わせ、4種の β -O-4構造異性体比を $C\alpha$ - $C\beta$, αS - βR (*erythro*): αR - βR (*threo*): αS - βS (*threo*): αR - βS (*erythro*) =37-38%: 13-14%: 12-13%: 36-37% と算出している。これより β -O-4構造の β -位不斉炭素の存在比は βS : βR = 48~50 : 50~52%となると結論している。

第4章では、 β -O-4構造の *erythro* 体、*threo* 体のジアステレオマー比について針葉樹・広葉樹間、樹種間、広葉樹のあて材と対向部間等で比較検討し、リグニン中のメトキシル基量、すなわち芳香核骨格構造が β -O-4構造の *erythro* 体と *threo* 体の異性体比を規定する要因の一つであることを確認している。

以上、本論文は永年にわたり確認の手立てのなかったリグニン中の主要な構造における光学活性の有無について初めて明確な結論を得るとともに、リグニン立体化学構造の解明の道を見出した点で、学術上貢献するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。