

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 27 年度博士課程進学
氏名 平山晴加
指導教員名 松本雄二

論文題目 ビフェニル型構造の定量的分析によるリグニンの分岐構造に関する研究

1章 緒言

リグニンは、非直鎖型の高分子と考えられる。これは、分岐点となり得るビフェニル型(5-5 型)構造等がリグニンに含まれることに基

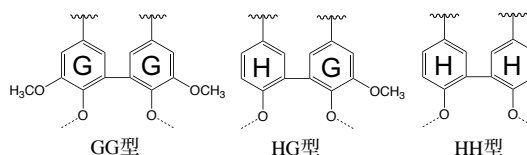


図 1: ビフェニル型構造。

づいて(図 1)。ビフェニル型構造の含有量が、リグニン試料の違いによりどの程度変動し、それらがリグニンの芳香核型とどの程度強い関

連を有するのか、この 2 つを把握することは、リグニンの高分子構造を理解するために必要な基本的な事柄と考えられる。本研究では、リグニン形成時に芳香核型がビフェニル型構造の生成頻度

2章 樹種間における GG 型ビフェニル型構造量の多様性

21 樹種(針葉樹 6 種、広葉樹 15 種)の脱脂木粉¹を、ニトロベンゼン酸化法に 170℃、2 時間の

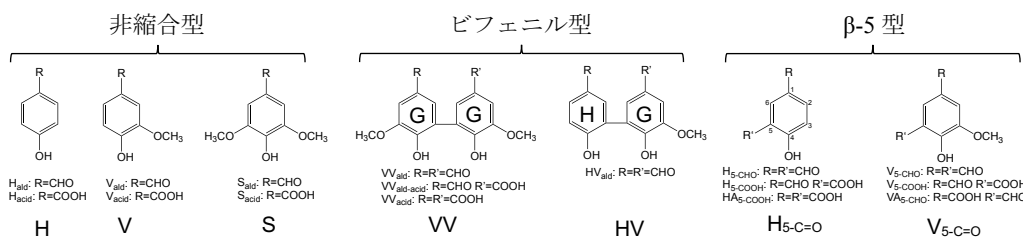


図 2: 定量したニトロベンゼン酸化生成物。

S/G 比の指標として、ニトロベンゼン酸化生成物の全ての芳香核量に対する S 核型生成物の芳香核量の比を示す $S/(V+S+2VV)$ 比を用いた(以下、S 核比と略す)ところ、GG 型ビフェニル型生成物の収率は、S 核比の高い樹種ほど低くなる傾向が明瞭に示された(図 3-a、芳香核量 2VV として表示)。この第一の理由として、G 核の減少に伴い、G 核同士の 5-5 結合が減ったことが挙げられる。一方で、両者の相関は、単純減少を想定して直線に近似した場合($R^2=0.95$)よりも、むしろ二次式に近似した方が僅かに高い R^2 値を示した($R^2=0.98$)。このため、ビフェニル型構造の形成を抑制する要因が他にもあると考えた。G 核から GG 型ビフェニル型構造の形成する頻度の指標として、 $2VV/(V+2VV)$ 比を調べた。もし、今回観察された GG 型ビフェニル型構造の減少が、G 核の減少のみに依存するならば、 $2VV/(V+2VV)$ 比は S 核比によらず一定になると思われる。しかし、同比は S 核比の高い樹種ほど低くなった(図 3-b)。これは、リグニン形成時、G 核の一部が共存する S 核と結合して、ビフェニル型構造を形成できなくなったためと説明できる。

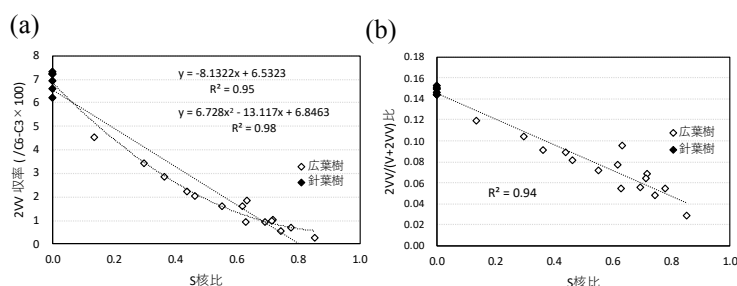


図 3: (a)S/G 比と GG 型ビフェニル型生成物(VV)の収率の関係、および(b)S/G 比とビフェニル形成頻度の指標 { $2VV/(V+2VV)$ 比} の関係。S/G 比の指標として、S 核比 $\{S/(V+S+2VV)\}$ を用いた。

3章 縮合型 H 核のニトロベンゼン酸化による分析法の確立

縮合型 H 核を有するモデル化合物として、図 4-a のデヒドロジ *p*-クマリルアルコール(H 核型 β -5 モデル化合物)をニトロベンゼン酸化法に 170°C、反応 2~48 時間の条件下で供した。反応生成物を TMS 化物として GC-FID で分析した。非縮合型および縮合型生成物(H および $H_5-C=O$)を定量した(図 2)。

H と $H_5-C=O$ の収率は、ともに反応 16 時間で最大となった(図 4-b)。一般的な反応条件 170°C、2 時間における収率は、両者ともに上記の最大収率の半分弱であった(図 4-b)。一方、G 核型 β -5 モデル化合物の場合、縮合型と非縮合型生成物の収率は、反応 2 時間で最大となることが報告されている²。このように、H 核型モデル化合物のニトロベンゼン酸化には、G 核型よりも長い反応時間を要することが明らかとなった。

次に、スギのあて部 0°(360°)から調製した脱脂木粉を、ニトロベンゼン酸化法に 170°C、190°C、210°C、反応 2 時間の条件下で供した(図 6)。反応生成物を TMS 化物として GC-FID で分析した。H 核および G 核型の非縮合型生成物(H と

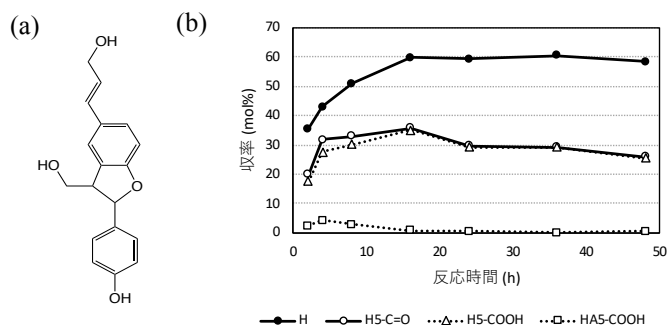


図 4: (a)デヒドロジ *p*-クマリルアルコール、および(b)そのニトロベンゼン酸化生成物の収率に対する反応時間の影響(反応温度は 170°C)。* H_5-CHO は検出限界以下。

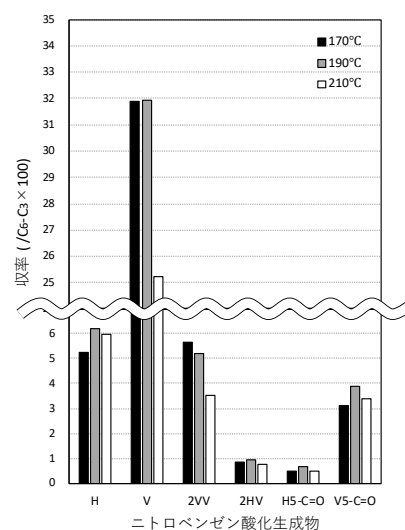


図 5: スギあて部のニトロベンゼン酸化生成物の収率に対する反応温度の影響。反応時間は 2 時間。

V)、GG および HG 型ビフェニル型生成物(VV と HV)、 β -5 型構造に由来する H 核および G 核型の生成物($H_{5-C=O}$ と $V_{5-C=O}$)を定量した(図 2)。HG 型ビフェニル型生成物 HV_{ald} は、GC-MS 分析による合成した標品との比較により、リグニンのニトロベンゼン酸化生成物として初めて同定された(図 2)。

その結果、全生成物において、収率は 210°C のとき 170°C や 190°C よりも低い値を示した(図 5)。H 核を有する縮合型(HV と $H_{5-C=O}$)および非縮合型生成物(H)の収率は、190°C の条件で若干高い値を示したものの、ほとんど変わらなかった(図 5)。このことから、圧縮あて材のニトロベンゼン酸化にも、一般的な反応条件(170°C、2 時間)を用いた。

4章 圧縮あて材における GG 型および HG 型ビフェニル型構造量の分布

3 樹種(スギ、ヒマラヤスギ、およびメルクシマツ³⁾)の圧縮あて材について、円盤試料のあて部を 0°(360°)、対向部を 180°として髓を中心に 6 つに分割し、各区画より脱脂木粉を調製した(図 6)。Klason 残渣のメトキシ基含量をもとに、3 樹種のあて部には 20-27%の H 核が含まれることを確認した。ニトロベンゼン酸化生成物として H、V、VV、HV、 $H_{5-C=O}$ および $V_{5-C=O}$ を定量した(図 2)。HH 型ビフェニル型生成物の生成量は極めて低く定量できなかった。

あて樹幹内における分解生成物の収率の分布として、H 核を有する分解生成物(H、 $H_{5-C=O}$ および HV)の収率は対向部 180°からあて部 0°(360°)に向かって高くなった一方、G 核型生成物(V、 $V_{5-C=O}$ および VV)の収率は低くなった(図 7-a、b、c)。非縮合型生成物の収率(H+V)は、あて部に向かって低くなり過去の知見と一致した(図 7-1)。非縮合型生成物の収率が低くなれば、 β -5 やビフェニル等の縮合型構造の割合が高くなることが予想されよう。しかし、 β -5 型生成物($H_{5-C=O}+V_{5-C=O}$)およびビフェニル型生成物の芳香核量($2VV+2HV$)も、あて部に向かって若干低くなり(図 7-2、3)、結果として全生成物の合計収率もあて部で低くなった。この原因の一つとして、3 章で前述した H 核の反応効率の低さが挙げられる。

次に、あて樹幹内における H/G 比とビフェニル型生成物量との関係を調べた。H/G 比の指標として、ニトロベンゼン酸化生成物の全ての芳香核量に対する H 核型生成物の芳香核量の比である $(H+H_{5-C=O}+HV)/(H+V+H_{5-C=O}+V_{5-C=O}+2HV+2VV)$ 比を用いた(以下、H 核比と略す)。その結果、H 核比が高くなるほど、GG 型ビフェニル型生成物(VV)の収率は低く、HG 型ビフェニル型生成物(HV)の収率は高くなり、互いに反対の傾向を示した(図 8-a)。その結果、これらのビフェニル型芳香核の合計収率($2VV+2HV$)はあて部と対向部で大きな違いはないものの、H 核比が高くなるほどやや低くなる傾向がみられた(図 8-a)。 $2VV+2HV$ が H 核比と負の相関を示したのは、H 核の反応効率が低いためとも考えられる。次に、リグニン量あたりの生成物の収率を比較する代わりに、全生成物($H+V+H_{5-C=O}+V_{5-C=O}+2HV+2VV$)に対するビフェニル型芳香核($2VV+2HV$)の相対収率を比較したところ、H 核比に対しほとんど変化がみられなかった(図 8-b)。

メトキシ基をもたない H 核は、芳香核の 3 位がメトキシ基で置換された G 核よりもビフェニル型構造を形成しやすく、ビフェニル型構造、つまりリグニンの分岐候補の量は H/G 比の増大に伴い高くなると予想していた。しかし、本研究の結果、H/G 比はビフェニル型構造の含有量に大きく影響しないことが示唆された。

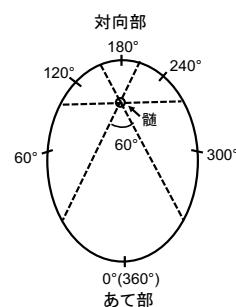


図 6: 円盤試料の分割のイメージ図。

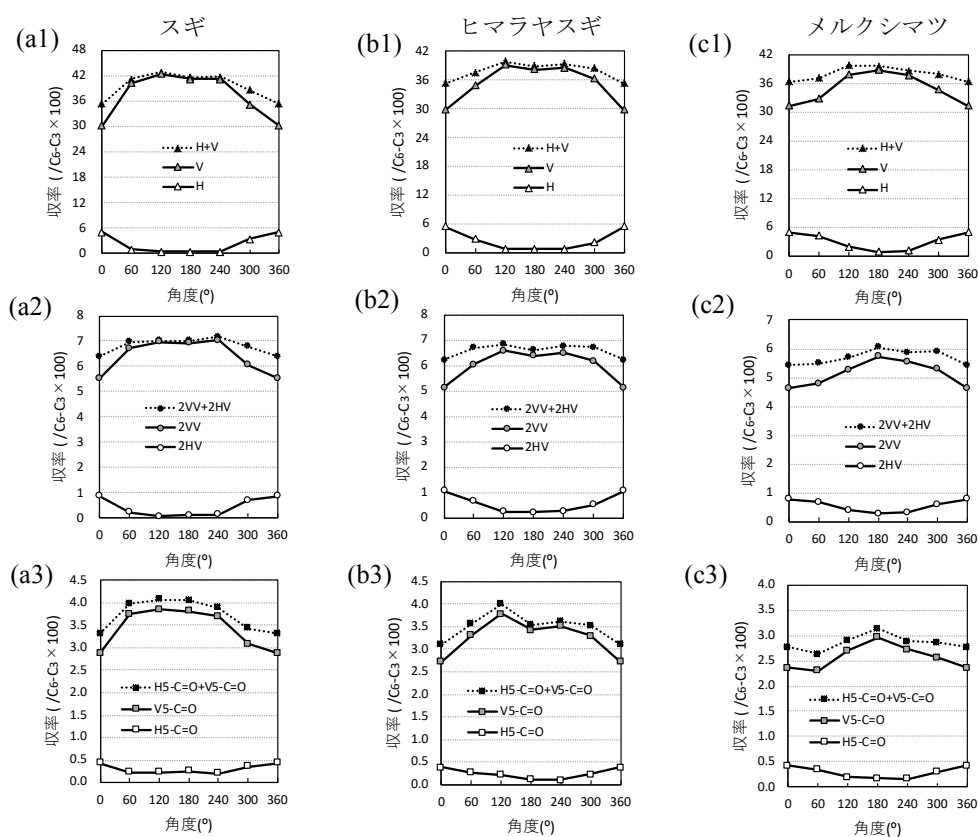


図 7: 針葉樹あて材の樹幹内におけるニトロベンゼン酸化生成物の収率の分布。樹種は、(a)スギ、(b)ヒマラヤスギ、および(c)メルクシマツ。(1)非縮合型、(2)ビフェニル型、および(3)β-5 型生成物。0°(360°): あて部、180°: 対向部。

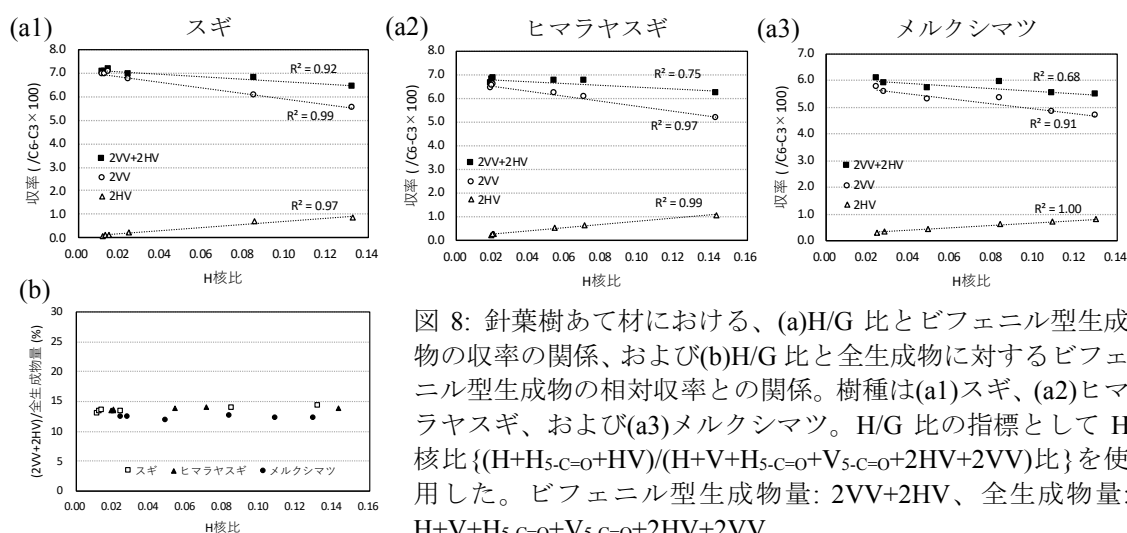


図 8: 針葉樹あて材における、(a)H/G 比とビフェニル型生成物の収率の関係、および(b)H/G 比と全生成物に対するビフェニル型生成物の相対収率との関係。樹種は(a1)スギ、(a2)ヒマラヤスギ、および(a3)メルクシマツ。H/G 比の指標として H 核比 $\{(H+H_5-C=O+HV)/(H+V+H_5-C=O+V_5-C=O+2HV+2VV)\}$ を使用した。ビフェニル型生成物量: $2VV+2HV$ 、全生成物量: $H+V+H_5-C=O+V_5-C=O+2HV+2VV$ 。

引用文献

[1] Akiyama T et al., *Holzforschung*, 59, 276 (2005), [2] 奥野芳樹、卒業論文 (2016), [3] Nawawi SD et al., *Holzforschung*, 71, 11 (2017)