

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 平山 晴加

リグニンは、非直鎖型の高分子と考えられており、これは分岐を体現する構造であるビフェニル型構造等がリグニンに含まれていることに基づいている。本研究では、ビフェニル型構造の含有量を樹種間で比較するとともに、芳香核構造がビフェニル型構造の生成頻度にどう影響するかを明らかにすることを目的とした。

ビフェニル型構造を構成可能な芳香核型は、*p*-ヒドロキシフェニル核(H 核)とグアイアシル核(G 核)の 2 種類であり、これらから GG 型、HG 型および HH 型の 3 種のビフェニル型構造が生成し得る。第 2 章では、GG 型のビフェニルに焦点を絞り、針葉樹 6 種、広葉樹 15 種のビフェニル型構造量をニトロベンゼン酸化法で調べた。針葉樹では GG 型ビフェニル構造に由来する生成物 (VV) の収率は、芳香核量であらわして、リグニンの芳香核 100 単位あたり 6.2-7.3 個 (以下 6.2-7.3%と表示) であり樹種間の差異は小さい。一方、広葉樹では 0.24-4.6%と、樹種の違いにより約 20 倍もの差異があった。VV 収率は、ビフェニル型構造を生じないと考えられる芳香核であるシリリング核 (S 核) の割合が高い樹種ほど低くなる傾向が高い相関で示された。さらに、G 核から GG 型ビフェニル型構造の形成する頻度は一定ではなく、S 核の割合が高い樹種ほど低くなった。これは、G 核が S 核と結合することで、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。

第 3 章では、H 核を有するビフェニル型構造(HH と HG 型)、および、縮合型構造の中でもビフェニル型構造と並んで重要なフェニルクマラン型(β -5 型)構造の分析法として、ニトロベンゼン酸化法の適用を検討した。H 核型 β -5 モデル化合物、G 核型 β -5 モデル化合物、HG 型ビフェニル型モデル化合物を用いたモデル実験により、所定の分解物が生成することが確認されるとともに、G 核と比較して H 核を含む構造の反応性は低く、所定の分解物を最大収率で得るには長時間の反応が必要となることが分かった。そこで、実際の樹木を用いて反応性を検討した。その際、反応時間を長くすることはさまざまな問題を生むので、反応温度を変えることにより反応性を調べることにした。樹木試料として H 核含量の高いことで知られる針葉樹圧縮あて材を用いた。スギのあて部木粉を、170°C、190°C、210°C、反応 2 時間の条件下でニトロベンゼン酸化法に供し、分解生成物として、H 核および G 核型の非縮合型生成物、GG および HG 型ビフェニル型生成物、 β -5 型構造に由来する H 核および G 核型の生成物を定量した。このうち、HG 型ビフェニル型生成物は、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ものである。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。H 核を有する縮合型および非縮合型生

成物の収率は、170°C よりも 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。このことから、第 4 章で行う実際の樹木の分析では、一般的なニトロベンゼン酸化条件である 170°C、2 時間を用いる事とした。

第 4 章では、3 章で確立したニトロベンゼン酸化条件を用いて、針葉樹あて材 3 種(スギ、ヒマラヤスギおよびメルクシマツ)の木口円盤から髓を中心に 6 分割した試料から調製した試料を分析し、GG、HG、HH 型の全てのビフェニル型構造の量が、H 核の含有量にどのように影響されるかを分析した。

H 核型生成物の収率は、対向部からあて部に向かって高くなる一方、G 核型生成物の収率は低くなった。非縮合型生成物に限れば、あて部に向かって収率は低くなった。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は高くなると予想される。しかし、縮合型構造由来の芳香核の収率もあて部に向かって若干低くなり、結果として全生成物の合計収率が低くなった。この原因の一つとして、前述した H 核の反応性の低さが考えられた。H 核の割合とビフェニル型生成物量との関係では、H 核の割合が高くなるほど（対向部からあて部に向かうほど）、GG 型ビフェニル型生成物の収率は低くなり、逆に、HG 型ビフェニル型生成物の収率は高くなった。その結果、これらのビフェニル型芳香核の合計収率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。次に、全生成物に占めるビフェニル型芳香核の割合を比較したところ、同一円盤内でほとんど変化がみられなかった。この事は、リグニン高分子の分岐構造を体現し得る構造であるビフェニル型の量は、H 核の割合が変わってもほとんど影響されないことを示唆する。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与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。