

## 審査の結果の要旨

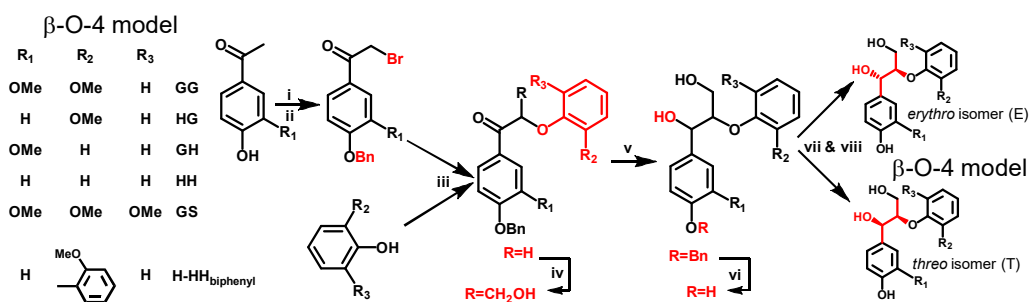
氏名 朱旭海 (Zhu Xuhai)

リグニンは、植物細胞壁の『木化』を体現する物質であり、樹木細胞壁における存在量は、20~30 数%に達する。フェノールに炭素数 3 の側鎖およびメトキシ基が置換したフェニルプロパン単位と呼ばれる基本単位がラジカルカップリングを繰り返して高分子となる。メトキシ基の数によって芳香核構造が区別され、その数が 0、1、2 のものをそれぞれ、*p*-ヒドロキシフェニル核 (H 核)、グアイアシル核 (G 核)、シリングル核 (S 核) と呼ぶ。針葉樹リグニンは G 核と少量の H 核からなり、広葉樹リグニンはそれらに加えて S 核を持つ。

フェニルプロパン単位間をつなぐ結合様式のうちもっとも主要なものが  $\beta$ -O-4 構造である。 $\beta$ -O-4 構造には互いにジアステレオマーの関係にある二つの立体構造がある。二つのフェニルプロパン単位間で、フェノキシラジカル (4-O ラジカル) と側鎖  $\beta$  位ラジカルとがカップリングすると  $\beta$ -O-4 結合を有するキノンメチド (QM) 中間体が生じ、それに対して水付加反応が起きる際の水付加の方向によって *erythro*、*threo* という二つの立体異性体が生じる。

本研究では、芳香核として H 核を持つ  $\beta$ -O-4 構造の生成において、QM 中間体への水付加反応による *erythro*、*threo* の決定にどのような化学的因子がかかわってくるかをモデル的に明らかにすることを目的とした。H 核は、圧縮あて材など特異な力学的環境下で生成するリグニンに正常材よりも多く含まれ、あて材中では、 $\beta$ -O-4 構造はわずかであるが *erythro* が *threo* よりも優先的に生成していることが知られている。

第 1 章の序論に続いて、第 2 章では、QM の生成反応とそれへの水付加反応に用いるための  $\beta$ -O-4 構造モデル化合物の合成に取り組んだ。次図に示すように、芳香核構造の異なる 5 種の  $\beta$ -O-4 モデル化合物を合成した。このうち、HG、GH、HH は H 核を持ち、本研究において念頭に置いた圧縮あて材リグニンにおいて重要な構造である。GG は広葉樹材を含めて広く存在する  $\beta$ -O-4 構造の、GS は広葉樹材のみに存在する  $\beta$ -O-4 構造のモデル化合物である。

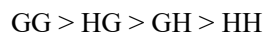


第3章では、上記の5種の $\beta$ -O-4構造モデル化合物からそれぞれに対応するQM中間体を合成し、それらを様々な条件下で水付加反応に供することによって、*erythro*、*threo*のどちらの $\beta$ -O-4構造が優先的に生成するかを調べた。検討した反応条件は、pH、溶媒として用いたジオキサン水溶液のジオキサン/水混合比である。

どのpH、どの反応溶液下でもQMへの水付加反応の速さは、



の順であり、芳香核構造がQMの反応性に決定的に重要な役割を果たすことが示された。H核を含むほど反応性が高くなることは、圧縮あて材のように迅速なリグニン形成が進むところではリグニンの反応性が高いことが必要となることと関係している、と考察した。水付加による立体構造 (*erythro*、*threo*) の決定においては、pHが低い条件ほど *erythro* / *threo* 比が大きくなった。また、その大きさは、どのpHにおいても、



であった。しかし、H核を多く有する圧縮あて材で観測されている *erythro* の優先的生成は、どのpH、どの溶媒比を用いたモデル実験でも再現されなかった。特に、H核を有するQMへの水付加反応では *erythro* / *threo* 比は小さかった。このことから2量体のQMでは、高分子に成長しつつあるリグニン生成過程での水付加反応を十分にモデル化できていない可能性があると考え、 $\beta$ -O-エーテル結合している置換基を大きくしたモデル化合物を合成し（上図のH-HH<sub>biphenyl</sub>）、それから得た3量体のQM中間体への水付加反応を行ったところ、すべてのpHで *erythro* / *threo* 比は1よりも大きくなり、H核のみからなるQMへの水付加反応でも *erythro* の優先的生成が起こり得ることをモデル的に実証できた。

第4章では、リグニンが高分子に成長しつつある過程での *erythro* / *threo* 比を更に追求するために、H核を有する前駆体 (*p*-coumaryl alcohol) のみを用いてDHP (dehydrogenation polymer、合成リグニン) を合成し、前駆体の供給方法や溶媒組成を変えて、*erythro* / *threo* 比と生成したDHPの分子量の関係を調べた。*erythro* / *threo* 比が1よりも高くなることは無かったものの、DHPが高分子であるほどこの比が高いことが示唆され、前章の2量体・3量体QM中間体を用いた実験の結果と合致した。5章では総括を述べた。

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。