

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 中川 明彦 (なかがわ あきひこ)

酸素漂白過程で問題となる多糖類の分解は、酸素分子によってではなく、酸素がリグニン中のフェノール性部位と反応することによって生成する活性酸素種 (AOS) によって、引き起こされる。AOS による多糖類の分解を抑制するためには、酸素漂白過程において AOS が行う反応の解明が必須である。このためには、まずはモデル化合物を用いて基礎的知見を蓄積することが、重要である。そこで本研究では、酸素漂白条件下において、①：糖モデル化合物の立体配置の相違がこれらと AOS との反応に及ぼす影響について、②：AOS が糖モデル化合物を構成する炭素-水素結合の中でどれを優先的に攻撃するかについて、そして、③：AOS として働く化学種について、明らかにすることを、目的とした。なお本研究では、実際の酸素漂白に近い条件下で反応を行うため、糖モデル化合物と共にフェノール性化合物 2,4,6-trimethylphenol (TMPH) あるいは 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol (vanillyl alcohol, VA) を共存させ、これと酸素との反応によって系中で AOS を生成させた。

上記①の目的のため、糖モデル化合物として methyl β -D-glucopyranoside (MGP)、および、MGP とはアノマー位、C-2 位、C-3 位あるいは C-4 位における立体配置が異なる MGP のエピマーを用い、これらと AOS との反応を詳しく調べた。その結果、C-3 位の水酸基がアキシアル位に存在すると、糖モデル化合物と AOS との反応が非常に促進された。MGP と MGP 以外の 2 種類の糖モデル化合物を共に AOS と反応させたところ、C-2 位の水酸基がアキシアル位に存在する糖モデル化合物の共存のみが MGP の分解を促進し、これ以外の共存は MGP の分解を抑制した。また、TMPH 由来と VA 由来の AOS との反応では糖モデル化合物の分解挙動が異なり、TMPH あるいは VA が存在する間は、VA 由来の AOS の方が糖モデル化合物を多く分解した。以上から、糖モデル化合物の立体配置の相違およびその相違の位置が、糖モデル化合物と AOS との反応に影響を及ぼすこと、そして、AOS の生成源となるフェノール性化合物が異なると、生成する AOS の種類や量が異なること、が示唆された。

上記②の目的のため、MGP と MGP のアノマー位、C-2 位、C-3 位、C-4 位、C-5 位あるいは C-6 位に重水素を持つ重水素化 MGP の 2 種類を共に AOS と反応させ、MGP の分解の方が速いかどうか、すなわち、速度論的同位体効果が観測されるかどうか、を調べた。これによって、MGP のどの水素が AOS によって引き抜かれやすいのか、についての検討を試みた。その結果、MGP と重水素化 MGP の分解の差が大きい順にこれを重水素の存在する位置で示すと、TMPH 由来の AOS との反応では、C-2 位 > アノマー位 > C-3 位 \approx C-4 位 > C-5 位 \approx C-6 位、そして、VA 由来の AOS との反応では、C-4 位 > アノマー位 \approx C-2 位 > C-3 位 \approx C-6 位 > C-5 位、であった。上記の結果と同様に、TMPH 由来と VA 由来の AOS では、その種類や量が異なることが示唆された。重水素化 MGP の重水素が引き抜か

れた場合、1回の引き抜き反応で出現するMGPとの分解差が、どの重水素化MGPでも同じ大きさであると仮定すれば、上記の順番はAOSが行う水素引き抜き反応の頻度に対応する。しかし、AOSの反応性および炭素-水素結合のAOSに対する抵抗性によって、1回の引き抜き反応で出現するMGPと重水素化MGPの差は異なる。一方、AOSと各水素との反応の頻度が同じであると仮定すると、MGPの各炭素-水素結合のAOSに対する抵抗性が推定でき、これが大きい順にC-5位 > C-6位 > C-4位 > アノマー位 \approx C-2位 > C-3位、であった。この順番は、既往の知見に比較的近い。

上記③の目的のため、低および高酸素圧下でMGPと重水素化MGPの分解の差を比較した。その結果、TMPh由来のAOSとの反応では、高酸素圧下とは異なり、低酸素圧下ではこれらの分解に差が観測されなかった。一方、VA由来のAOSとの反応では、どちらの圧の下でも、分解の差が異ならなかった。これらの結果から、TMPhの酸素による一電子酸化で生成するフェノキシラジカルが、さらに酸素と結合した場合に生じるTMPh由来のペルオキシラジカルが、TMPh由来のAOSの1候補として、示唆された。一方、既往の知見でも示唆されているが、VA由来のフェノキシラジカルは、酸素と結合しない可能性が考えられた。

このように本研究では、酸素漂白過程における多糖類の分解機構の解明に貢献する多くの基礎的知見を得た。したがって、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。