

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 清水 智子

---

アルカリ性蒸解過程で主として脱リグニンをもたらすのは、非フェノール性  $\beta$ -O-4 結合の開裂であるが、この反応の速度は、側鎖部分の立体構造がエリスロ型であると、ジアステレオマーであるスレオ型である場合の約 4 倍であることが、報告されている。しかし、この報告では、グアイアシル核のみを持つ二量体非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物を用いており、シリングル核を持つモデル化合物は対象となっておらず、その挙動は明らかにされていない。一方、リグニンの芳香核としてシリングル核を有する広葉樹の方が、針葉樹よりも容易に脱リグニンされることが経験的に知られており、シリングル核で構成される  $\beta$ -O-4 部位の方が、グアイアシル核のみで構成される部位よりも、容易に結合開裂が起きると考えることが、一般的である。本研究では、上記のモデル化合物と同類ではあるが、芳香核として様々な組み合わせでグアイアシル核あるいはシリングル核を持つモデル化合物をアルカリ蒸解処理に供し、その  $\beta$ -O-4 結合開裂挙動を速度論的に詳しく解析することによって、 $\beta$ -O-4 結合の開裂速度に及ぼす側鎖立体異性(エリスロ型かスレオ型か)の影響が、 $\beta$ -O-4 結合を構成する芳香核の種類が異なることによって、どのように変化するのかについて、体系的に検討することを目的とした。すなわち、リグニン  $\beta$ -O-4 部位の側鎖立体構造および芳香核構造と、 $\beta$ -O-4 結合の開裂反応における反応性の定量的関係について、さらに、これらの定量的関係をもたらす因子について、詳しく検討することを目的とした。

第 2 章では、モデル化合物にシリングル核が存在すると、 $\beta$ -O-4 結合が速く開裂することを、そして、芳香核の種類によらず、エリスロ型の  $\beta$ -O-4 結合の方が、スレオ型よりも速く開裂することを、明らかにした。さらに、芳香核がグアイアシル核のみから構成される場合、前者の開裂は後者の約 4 倍であるが、シリングル核が存在すると、反応温度の上昇に伴って前者の速度が後者の約 8 倍から約 2 倍へと変化し、芳香核構造の相違と側鎖立体構造の相違が、お互いに従属的に  $\beta$ -O-4 結合の開裂速度に影響することを、明らかにした。また、シリングル核の存在の  $\beta$ -O-4 結合開裂速度増大の効果は、モデル化合物中の二つの芳香核のうち、 $\beta$ -O-4 結合開裂反応で脱離基となる側としてシリングル核が存在する場合に、もう一方として存在する場合よりも、大きく発現することを明らかにした。

第 3 章では、側鎖が炭素二個から構成され、側鎖において立体異性の存在しないモデル化合物を用い、シリングル核の存在の影響が第 2 章と同様であることを示すことによって、芳香核構造の相違が  $\beta$ -O-4 結合の開裂速度に及ぼす影響が、側鎖立体構造の相違が存在しない場合でも、単独で発現することを明らかにした。さらに、通常のリグニンのように側鎖が三個の炭素で構成されると、二個の炭素で構成される場合より、シリングル核の存在による  $\beta$ -O-4 結合開裂速度の増大が顕著となることを、明らかにした。

第4章では、第3章で用いたモデル化合物を用い、これらの DMSO 中における側鎖  $\alpha$  位 (ベンジル位) 水酸基のプロトン解離能を実験的に比較し、 $\beta$ -O-4 結合開裂反応で脱離基となる芳香核が同一の場合には、この解離能と  $\beta$ -O-4 結合開裂速度との間に、正の相関関係が存在することを明らかにした。さらに、これらのモデル化合物の  $\beta$ -O-4 結合開裂反応で脱離基となるフェノキシド類の脱離能を、DMSO 中におけるこれらの共役酸であるフェノール性化合物のフェノール性水酸基プロトンの解離能から推定し、この解離能と  $\beta$ -O-4 結合開裂速度との間に、非常に明確な正の相関関係が存在することを明らかにした。

第5章では、第3章で用いたモデル化合物から生成する分解生成物を同定・定量し、出発物質である二量体モデル化合物の側鎖が結合する芳香核がグアイアシル核の場合には、比較的多くの化合物が生成し、 $\beta$ -O-4 結合開裂反応において初期生成物と類推されるエポキシド側鎖を持つ化合物からの反応が、比較的複雑であることを明らかにした。一方、二量体モデル化合物の側鎖が結合する芳香核がシリングル核の場合には、シリングル核に側鎖としてグリコールが結合した化合物が、出発物質の 90% 程度のモル収率で生成し、非常に定量的な反応となることを、明らかにした。

このように本研究では、アルカリ性蒸解過程におけるリグニン  $\beta$ -O-4 部位の側鎖立体構造および芳香核構造と、 $\beta$ -O-4 結合の開裂反応における反応性の定量的関係について、多くの基礎的知見を得、学術の進展に大きく貢献した。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。