

第1回(2021年度)リグニン学会賞
松本 雄二 (東京大学大学院農学生命科学研究科)
「リグニンの化学構造および反応性に関する研究」

The Lignin Society Prize for 2021

Yuji Matsumoto

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

Study on the quantitative relationships between chemical structure and reactivity of lignin

1978年3月東京大学農学部林産学科卒業, 1980年3月東京大学大学院農学系研究科林産学専攻修士課程修了, 1983年3月同博士課程修了, 1983年4月日本学術振興会奨励研究員, 1984年2月ノースカロライナ州立大学博士研究員, 1985年10月東京大学農学部林産学科助手, 1994年2月東京大学農学部林産学科助教授, 2006年6月東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻教授, 2019年3月定年退職, 4月より東京大学大学院農学生命科学研究科特任教授(環境安全管理室専任)



研究の概要

私の研究の多くは、オゾン分解法によりによってリグニン β -O-4 結合の構造、分布、反応性を立体構造にまで踏み込んで議論できるようになったことによる(図1)。 β -O-4 結合は *erythro*、*threo* と言う二つのジアステレオマーからなり、オゾン分解法によってこの二つから得られる *erythronic acid* と *threonic acid* を定量することにより、二つのジアステレオマーの量的な情報が得られる。*erythronic acid* と *threonic acid* の収率は、モデル化合物からの場合でも70%ほどにとどまることに留意する必要があるが、*erythronic acid* と *threonic acid* の収率に基づいて β -O-4 結合の量が議論できる。本法は木粉などの固体リグニンにも適用可能なのが大きな利点である。また、異なったジアステレオマーは、一般的に、異なった反応性を持つ異なった化合物としてみなすべきであるので、二つのジアステレオマーの量比はリグニンの構造論、反応論の両面から重要な情報となる。

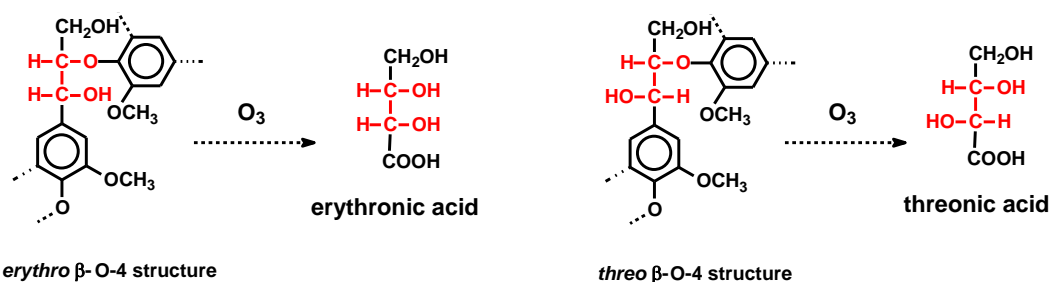


Figure 1 Formation of erythronic and threonic acids from *erythro* and *threo* β -O-4 structures by ozonation

1. リグニン β -O-4 結合の規則性と多様性

オゾン分解法の適用により、リグニン反応論との関係を定量的に結ぶ、構造論上の重要な研究結果が、秋山らによって示されている。リグニンの芳香核構造、 β -O-4 結合のジアステレオマー比、樹木のリグニン量は非常に幅広い多様性を示すものの、これらの間には、極めて明瞭な関係 = 規則性が存在するという事である²⁾(図2)。また、規則性、多様性とは必ずしも関連していないが、オゾン分解法はいくつかのトピック的な研究にも適用されている。秋山らは β -O-4 結合からオゾン分解によって得られる *erythronic acid* と *threonic acid* が旋光度を示さないことを高感度で確認することによって、リグニン中の β -O-4 結合がラセミ体として存在することを証明した³⁾。森

林総研のグループは α 位に糖が結合する形のLCC結合が存在するならば、糖が結合した erythronic acid と threonic acid がオゾン分解法によって得られる可能性があることに着目し、予報的な結果として、そのような構造（LCC結合を直接示す構造）が実際に得られる事を示した⁴⁾。

2. リグニン化学構造と反応性の定量的関係

リグニンの結合型で、化学的反応性を考えるときに最も重要なものは、 β -O-4結合である。それはこの結合が量的に多いというだけでなく、この結合が種々の化学反応によって開裂し、リグニンの低分子化・分解に寄与する結合であることによる。しかし、 β -O-4結合には、多くの種類がある。芳香核構造の一つであるH核を無視したとしても、非共役型（ α 位に水酸基を持つ）の β -O-4結合の場合には、G核、S核と言う芳香核構造の位置の違いによる4種類、側鎖部分のジアステレオマー（*erythro*、*threo*）の違いによる2種類、さらに、フェノール性であるか非フェノール性であるかの違いによる2種類、合計で16種類（ $4 \times 2 \times 2$ ）の β -O-4結合が存在する。共役系（ α 位がカルボニル基） β -O-4結合の場合は、ジアステレオマーによる違いが無いので8種類となる。これら24種の β -O-4結合は全て化学的反応性が異なっていると考えるべきであり、リグニンの反応論を作り上げようとするれば、これら24種の違いに対応したモデル化合物を準備し、塩基性反応場、酸性反応場、酸化反応場などでの実験を積み重ねる必要があり、横山らによって丹念な検討が長年にわたって続けられている。芳香核構造、側鎖ジアステレオマー構造がことなるとどれほど反応性が異なってくるかの例を表1に示す^{5),6)}。

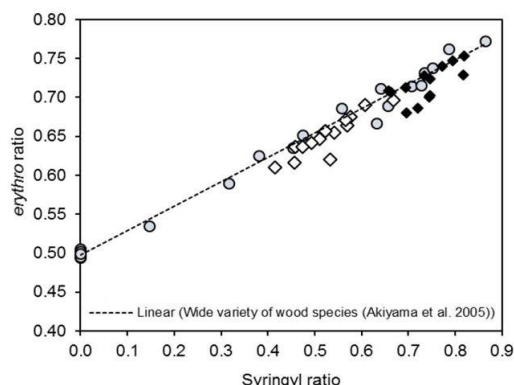


Figure 2 Relationships between syringyl ratio and erythro ratio of β -O-4 structure.
 $erythro\ ratio = erythro / (erythro + threo)$
 $syringyl\ ratio = syringyl / (syringyl + guaiacyl)$

Table 1 Cleavability of 8 different types of β -O-4 model compounds during aqueous alkali cooking
(S: syringyl, G: guaiacyl, numbers show rate constant of each compound at 2 mol/L NaOH, 160°C)

	G-G	G-S	S-G	S-S
<i>erythro</i>	67.4	197	82.9	217
<i>threo</i>	16.7	42.8	18.2	60.6

1. Yuji Matsumoto, Atsushi Ishizu, and Junzo Nakano, "Studies on chemical structure of lignin by ozonation", *Holzforschung*, 40 (Suppl.), 81-85 (1986) (オゾン分解法は現在秋山らによる改良法が使われている: Takuya Akiyama, Tomoko Sugimoto, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka. *J. Wood Sci*, 48, 210-215 (2002))
2. Takuya Akiyama, Hitoshi Goto, Deded S. Nawawi, Wasrin Syafii, Yuji Matsumoto, and Gyosuke Meshitsuka, "Erythro/threo ratio of β -O-4 structures as an important structural characteristic of lignin. Part 4: Variation in the erythro/threo ratio in soft- and hardwood lignins and its relation to syringyl and guaiacyl composition", *Holzforschung*, 59 (3), 276-281 (2005)
3. Takuya Akiyama, Kengo Magara, Yuji Matsumoto, Gyosuke Meshitsuka, Atsushi Ishizu, and Knut Lundquist, "Proof of the presence of racemic forms of arylglycerol- β -aryl ether structure in lignin: Studies on stereo structure of lignin by ozonation", *J. Wood Sci.*, 46 (5), 414-415 (2000) (この問題に関するより詳細なデータが後に発表されている: Takuya Akiyama, Kengo Magara, Gyosuke Meshitsuka, Knut Lundquist, and Yuji Matsumoto, *J. Wood Chem. Technol.*, 35 (1), 8-16 (2015))
4. Olov Karlsson, Tsutomu Ikeda, Takao Kishimoto, Kengo Magara, Yuji Matsumoto, and Shuji Hosoya, "Isolation of a lignin-carbohydrate bond in wood: Model experiments and preliminary application to pine wood", *J. Wood Sci.*, 50 (2), 142-150 (2004)
5. Satoko Shimizu, Tomoya Yokoyama, Takuya Akiyama, and Yuji Matsumoto, "Reactivity of lignin with different composition of aromatic syringyl/guaiacyl structures and erythro/threo side chain structures in β -O-4 type during alkaline delignification: As a basis for the different degradability of hardwood and softwood lignin", *J. Agric. Food Chem.*, 60 (26), 6471-6476 (2012)
6. Satoko Shimizu, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, and Yuji Matsumoto, "Chemical factors underlying the more rapid β -O-4 bond cleavage of syringyl than guaiacyl lignin under alkaline delignification conditions", *J. Wood Chem. Technol.*, 37 (6), 451-466 (2017)