

生物化学最近の進歩

第 5 集

生物化学最近の進歩

第 5 集

生物化学最近の進歩編集委員会編

編 集 委 員

児 玉 桂 三 (委員長)
左 右 田 徳 郎 佐 藤 佳 一
森 高 次 郎 上 代 皓 三

編 集 幹 事

武 藤 聡 雄 三 浦 義 彰 菊 地 吾 郎
佐 伯 誠 道 吉 田 昭 山 下 恭 平

技 報 堂

生物化学最近の進歩
第 5 集

昭和 34 年 6 月 15 日 印 刷

昭和 34 年 6 月 20 日 発 行

編 者 「生物化学最近の進歩」
編 集 委 員 会

発 行 兼 著 大 沼 正 吉
印 刷 所 東京都港区赤坂溜池 5

印 刷 所 株式会社 技 報 堂
東京都港区赤坂溜池 5

発 行 所 株式会社 技 報 堂
東京都港区赤坂溜池 5
電話赤坂(48) { 8 5 8 1
 ~ 5 番
振 替 口 座 東 京 1 0 番

序

生物化学の最近の進歩はいよいよ急ピッチになつてきた。トッドがいつたように20世紀の前半は生理学に大きな進歩がもたらされ新しいエネルギーの発見によつて人類に限りなき希望を抱かしめるに至つたが、後半は化学の進歩によつて生命の本質が解明され、大きな幸福が勝ち得らるるに至るであろう。この機運において日進月歩の生化学の現状を把握していることは自己の研究の発展の上に重要であることはもちろんであるが、また化学殊に生化学の教育にたずさわるものの責任でもある。“生物化学最近の進歩”シリーズが発刊せられ、茲に第5集が生れるに至つた所以も実に上述の意図によるに他ならない。幸い本書がこの目的に沿つて読者諸彦の研究並に教育活動の上に聊かなりとも貢献するを得れば編集者同人の喜びはこれにすぎたものはない。

1959年4月

「生物化学最近の進歩」編集委員会

児 玉 桂 三

目 次

1. リグニンの化学	右田 伸彦 中野 準三 1
2. 五炭糖の代謝	三橋 進 17
3. 脂質のクロマトグラフィー	井上 吉之 33
4. 脂質の栄養価	金田 尙志 55
5. チトクロム系	奥貫 一男 73
6. 結核菌の物質代謝	山村 雄一 102
7. 甲状腺ホルモン, その生成と代謝	山本 清 115
8. ナトリウムの代謝	吉利 和 142
9. 赤外線分析法	平田 義正 松尾 修三 服部 清 156
10. ラジオアイソトープの 臨床診断への利用	宮川 正 柄川 順 191
11. 高等植物種子の窒素代謝	太田 行人 212

1. リグニンの化学

§1. リグニンの組成.....	1	§4. 側鎖部の構造.....	6
§2. リグニンと炭水化物との化学結合.....	3	§5. フェニルプロパン構成基本物質の結合様式.....	9
§3. 芳香核部の構造.....	3	§6. 生化学的合成からの知見.....	12

最近 10 年間に発表されたリグニン関係の報文数は極めて多く、リグニン化学のほとんど全域にわたって様相が一変した感がある。しかしその詳細を述べることは紙数の都合で許されないから、本書ではリグニン研究者の最大の関心の的であるリグニンの化学構造の問題に重点を置き、これに直接に関連のある新しい知見を紹介する。

リグニンは木材やその他の木化した植物体において、セルロースやヘミセルロースとともに 3 大成分の 1 つであり、その大部分は中間層 Middle lamella に存在して細胞と細胞とを膠着する役目をし、またその一部は細胞膜にも沈積して、これを強化するのに役立つ。このようにリグニンは、植物界にどこにでも豊富に存在する極めてありふれた成分であるにもかかわらず、またリグニンという成分の存在はすでに 100 年以上も前にフランスの植物学者 A. Payen によつて注目され、その後世界各国の多数の化学者がこれに興味を抱き、いろいろの面から検討のメスを加えて来たにもかかわらず、その正体は依然として謎に包まれている。このようなことは他の植物成分にほとんど類例がないように思われる。

現在リグニンの化学構造について正確にわかっているのは、フェニルプロパンを骨格とする構成基本物質、すなわち C₆-C₃ 物質が集つてできていることぐらいである。C₆ の部分についてはともかく、C₃ の部分すなわち側鎖部については詳細が不明であるから、これらの構成基本物質がどのように結合して、リグニンの分子をつくっているかははつきりしない。このようにリグニンの化学構造の究明がむずかしいのは次の理由による。

(1) リグニンが無定形の高分子物質であるため、またセルロースやヘミセルロースと堅く結合しているため、これを純粋に単離することが困難である。

(2) リグニン分子の構成基本物質の C₆ の部分が変化を受けやすいため、リグニンを木材中に存在していたままの状態、すなわちプロトリグニンの形で取り出すことが困難である。

(3) リグニンの分子の構造が複雑であるばかりでなく、リグニン分子は不均一で多様性を示す。セルロースは分子量においてはリグニンよりもはるかに大きい、1 種類の構成基本物質、すなわち D-グルコースだけから成つているのに対し、リグニンは基本物質が多種類であり、しかも基本物質間の結合様式も一様でない。それで化

化合物の化学構造の研究法の常道に従つて、適当な方法で分解してその分解物の種類や収量を検討し、化学量論的に構造を的確に定めることが困難である。

しかしながらここ 10 年間のリグニン化学の進歩は目覚ましいものがあり、特にリグニン・モデル化合物を使つての研究（リグニンの化学構造に関連があると思われる構造既知の一連の化合物を使い、リグニンとその反応性を比較して、どのモデル化合物がリグニンと最も似ているかを知り、その結果からリグニンの化学構造を知るやり方）、あるいは最近脚光を浴びるようになったリグニンの生合成の研究などによつて、リグニンの化学構造の外貌がおぼろげながらも帰納できるよつた。

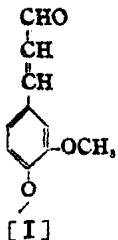
§1. リグニンの組成

種々の原料から得られたリグニンの元素組成の結果は、C=63~67%, H=5.5~6.0%, O=27~34% である。酸素含有量は針葉樹材<広葉樹材<禾本科植物の順であるといわれている¹⁾。後に述べるリグニン分子の核部の構造から考えて、広葉樹材リグニンの方が針葉樹材リグニンよりも酸素含有量が多いことはうなずけるが、広葉樹材リグニンよりも禾本科植物のリグニンの方が酸素含有量が多いのは奇異に思われる。これはおそらく C₆ 部分の構造、ひいては基本物質の結合様式に差異があるためであるろうか。

メトキシル基はリグニンの最も特徴のある成分基の一つであり、その含有量は一般に針葉樹材リグニンでは 14~16%, 広葉樹材リグニンでは 19~21%, 禾本科植物のリグニンではほぼ針葉樹材リグニンに類する。リグニンのメトキシル基は芳香核に直接結合している²⁾。

遊離の水酸基は構成基本物質 1 個当り 1.0~1.25 個存在し、このうちフェノール性水酸基は 0.20~0.25 個と推定される。なお以前にはリグニン分子中には第 1 級アルコール性水酸基は存在しないと考えられたが³⁾、後述するようにこの考えは訂正された。

カルボニル基がリグニンに存在するか否かについても、比較的近年まで活発に論議されたが⁴⁾、現在ではその存在が周知の事実になつた。その含有量はリグニン試料の調製法によつて著しく異なることは当然であるが、同一試料についても定量法によつてかなり相違する。プロトリグニンでは構成基本物質 4~5 個当り 1 個存在するという報告⁵⁾があるが、著者ら⁶⁾が種々の方法で単離したリグニンについて測定した結果では、基本物質 7~20 個当り 1 個ぐらいである。リグニンのカルボニル基としてはケトン基とアルデヒド基の両者ともに存在し、後者としてはコニフェリルアルデヒド型 [I] の存在が Alder⁷⁾によつて確認されたが、その量は基本物質 40~60 個当り 1 個程度に過ぎない。



カルボキシル基はプロトリグニンには存在しない。

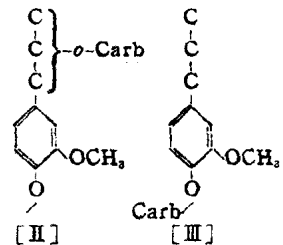
脂肪族性の二重結合すなわちエチレン基がリグニンに存在するか否かも、最近まで論議されたが¹⁾、前述のようにコニフェリルアルデヒド基の存在が明らかになり、少量ではあるが、エチレン基が存在することがわかつた。これ以外にもエチレン基が存在するかどうかは不明である。

ピペロニル基がリグニン分子の末端に存在するという説も以前にあつたが²⁾、その後この説は提唱者の Freudenberg 自身によつて撤回された¹⁰⁾。

§ 2. リグニンと炭水化物との化学結合

リグニンと炭水化物との結合が物理的のものであるか化学的のものであるかについては、A. Payen と J. Erdmann の間に対立があつて以来、100 年近くの長い年月にわたつて論戦が続けられたが、最近になつて少くともリグニンの一部はヘミセルロースと化学的に結合することが積極的に証明され、この論戦に終止符が打たれた。川村・樋口¹¹⁾はブナ材から単離したジオキサン・リグニン、醗化リグニン（醗化した木粉からクロロホルムで抽出したもの）および醗酸リグニンをクロマトグラフィを応用して遊離の糖を含まぬ状態に精製し、これを酸で分解し、D-キシロースおよびキシロピオースを得た。その後林・鎔¹²⁾は小麦葉のリグニンについて追試して川村・樋口の結果を確認し、さらに重合度が 10 以上のキシラン鎖がリグニンと結合したものを得ている。リグニンと結合する糖の種類には、キシロースのほか L-アラビノース、D-グルコース、D-ガラクトースなどがあることもわかつた^{13), 14)}。

リグニンとキシロースまたはキシロピオースと結合したものは、キシロースはその第 1 炭素原子でリグニンとグルコシド結合しているが、一方相手のリグニン分子のどの場所がこの結合にあづかっているかは未だはつきりしない。この結合には [II] で示したように側鎖部で起きる場合が考えられるが、[III] で示すようにフェノール・グルコシド結合を考ふる説もある^{14), 15)}。



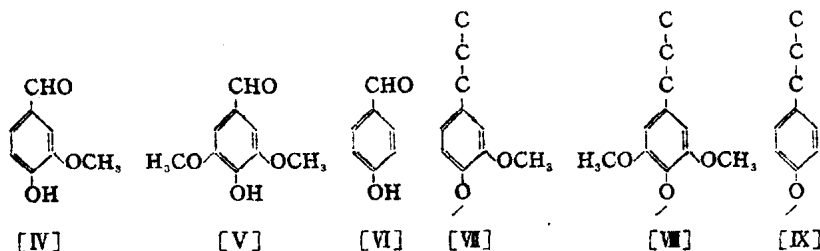
§ 3. 芳香核部の構造

リグニンのアルカリ性ニトロベンゼン酸化や過マンガン酸カリウム酸化で得られる分解生成物を検索することにより、リグニン芳香核部分の構造はほぼ明らかになつた。

Freudenberg¹⁶⁾ はアルカリ性ニトロベンゼン酸化法をリグニンに適用し、トウヒ材および単離リグニンから 20~25% の収率（材の場合は含有するリグニンに対し）でバニリン [IV] を得た。ついで Hibbert ら¹⁷⁾ もこの方法を採用してさらに詳細に研究し、針葉樹材リグニンの酸化では 15~24% のバニリンが得られるのに対し、広葉

樹材リグニンからは 30~50% の収率でバニリンとシリングアルデヒド [V] が得られ、また禾本科植物のリグニンからは 17~37% の収率でバニリン、シリングアルデヒドおよび *o*-ヒドロキシベンズアルデヒド [VI] が得られることを知つた。なお八浜¹⁸⁾ も禾本科植物のリグニンにメトキシル基を含まぬ核があることを、バガスの硝酸パルプ製造廃液中に *o*-ニトロフェノール類が存在することから推定している。

このような研究の結果一般に針葉樹材リグニンでは [VII] 型、広葉樹材リグニンではほぼ等量の [VII] 型と [VIII] 型、禾本科植物のリグニンでは [VII] 型、[VIII] 型および [IX] 型から成ると考えられていた。ところがその後に行われた Bland¹⁹⁾ や Leopold²⁰⁾ の研究により、針葉樹材リグニンにも少量ながら [VIII] 型と [IX] 型の構造が存在すること、また広葉樹材リグニンにも少量の [IX] 型の構造が存在することが確認された。結局針葉樹材リグニン、広葉樹材リグニンおよび禾本科植物のリグニンの区別なく、存在する量の割合は異なるが [VII]、[VIII] および [IX] の型の構造が存在することになる。リグニンの芳香核の構造としては、[VII]~[IX] に示したような非縮合型のほかに、後述するような縮合型の構造も存在し、しかもリグニンおよびリグニン・モデル化合物のニトロベンゼン酸化によつて得られるバニリンの収率を比較した結果から、針葉樹材リグニンの核構造の約 50% が [VII] のような非縮合型と考えられる²¹⁾。なお、この数値は次に述べるリグニンをメチル化後過マンガン酸カリウムで分解した結果からの推定ともほぼ一致する。



リグニンのアルカリ性ニトロベンゼン酸化では、前記のバニリン [IV]、シリングアルデヒド [V] および *o*-ヒドロキシベンズアルデヒド [VI] のほかに、表 I に示すような多種類の分解生成物が得られる²⁰⁾。これらのうち 5-フォルミルバニリン [X]、5-カルボキシバニリン [XI] および 5-フォルミルバニリン酸 [XVI] が得られたことは、リグニンの芳香核として縮合型の [XX] の構造があること、またデヒドロジバニリン [XII] やデヒドロジバニリン酸 [XVII] が得られることは、リグニンの分子内にジフェニル型 [XXI] の構造も存在し得ることを示している²²⁾。

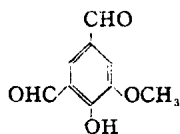
これより以前に Freudenberg²³⁾ はトウヒ材を 70% の水酸化カリウムで加熱処理した後、メチル化して過マンガン酸カリウムで酸化し、材に含まれるリグニン量に対して 20~21% のベラトルム酸 [XXII]、6~12% のイソヘミピン酸 [XXIII] および 2~4% のデヒドロジベラトルム酸 [XXIV] を得た。[XXII] および [XXIII] が得られ

たことは、リグニンに〔VII〕の非縮合型と〔XX〕の縮合型の構造が存在することを物語っている。

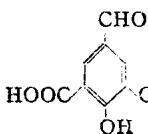
Freudenberg²⁴⁾がモデル化合物にエルトマン酸〔XXV〕を使つての実験や、Richtzenhain²⁵⁾の研究の結果などを考慮すると、〔XX〕の縮合型はリグニンの芳香核の約1/2量を占めるものと推定され、この数値は従来莫然と考えられていたよりもかなり大きい。またFreudenberg²⁴⁾は分解生成物中にデヒドロジベラトルム酸が得られた事実を、酸化処理時に分解生成物が二次的に結合してジフェニ

表 I トウヒ材のニトロベンゼン酸化生成物

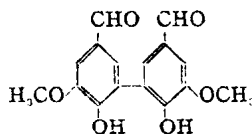
分解生成物	収率%
バニリン	〔IV〕 27.5
シリングアルデヒド	〔V〕 0.06
か-ヒドロキシベンズアルデヒド	〔VI〕 0.25
5-フォルミルバニリン	〔X〕 0.23
5-カルボキシバニリン	〔XI〕 0.80
デヒドロジバニリン	〔XII〕 4.8
バニリン酸	〔XIII〕 0.02
シリング酸	〔XIV〕 痕跡
か-ヒドロキシ安息香酸	〔XV〕 0.1
5-フォルミルバニリン酸	〔XVI〕 1.2
デヒドロジバニリン酸	〔XVII〕 0.03
ゲアヤコール	〔XVIII〕 痕跡
アセトバニロン	〔XIX〕 0.05



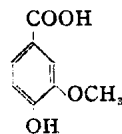
〔X〕



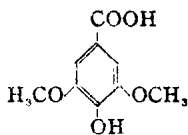
〔XI〕



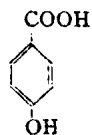
〔XII〕



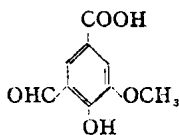
〔XIII〕



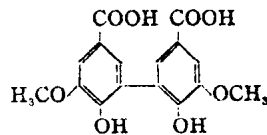
〔XIV〕



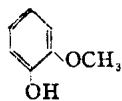
〔XV〕



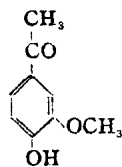
〔XVI〕



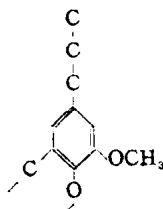
〔XVII〕



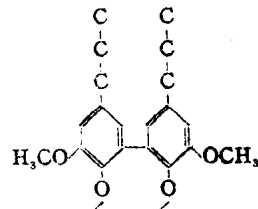
〔XVIII〕



〔XIX〕



〔XX〕

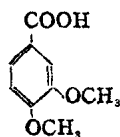


〔XXI〕

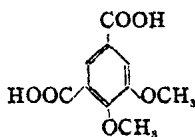
ル型のもが生じたと解し、プロトリグニン中にはこの型の構造は存在しないと述べている。しかしながら前記のようにリグニンのアルカリ性ニトロベンゼンの酸化でも少量ではあるが、ジフェニル型の分解物が得られており、リグニンの生成過程で脱水素的カプリングが起こり、ジフェニル型の構造が生ずることも考えられるから、プロ

トリグニンにシフェニル構造が存在しないとはいえない。事実シフェニル構造の存在を支持するような結果も報告されている^{22), 26)}。

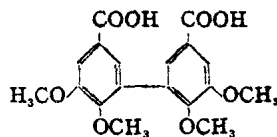
なお Richtzenhain²⁵⁾ は単離リグニンの過マンガン酸カリウムによる分解生成物中に、前記のペラトルム酸 [XXII], イソヘミピン酸 [XXIII], デヒドロジペラトルム酸 [XXIV] のほかに、メタヘミピン酸 [XXVI] を得ているが、これはリグニンにも6の位置で縮合した核構造 [XXVII] が存在することを示すものである。しかしながら [XXVI] は塩酸リグニン、リグノスルホン酸、アルコール・リグニンなど酸性で処



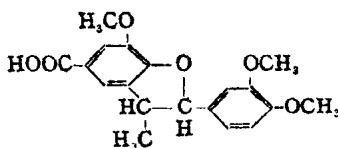
[XXII]



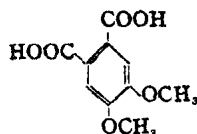
[XXIII]



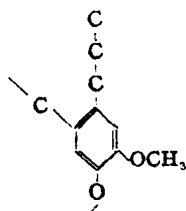
[XXIV]



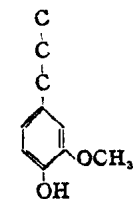
[XXV]



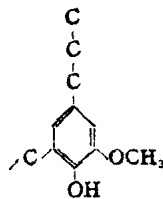
[XXVI]



[XXVII]



[XXVIII]



[XXIX]

理して単離したリグニンだけから見出され、木材とかチオリグニンを分解しても得られない。したがって [XXVII] の構造は単離の操作中に生じたもので、プロトリグニンには存在しないと考えられている。

これを要するに針葉樹材 リグニンの構成基本物質の核構造としては、[VII], [VIII], [IX], [XX] および [XXI] の5種類が存在するが、大部分は [VII] と [XX] から成っている。またフェノール性水酸基が遊離した [XXVIII] および [XXIX] の構造も存在し、これら両者の割合もほぼ等しい²⁷⁾。

§ 4. 側鎖部の構造

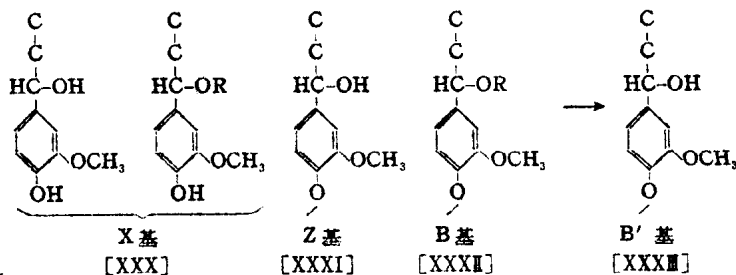
リグニンのアルカリ性ニトロベンゼンや過マンガン酸カリウムなどによる分解は、上述したようにその芳香核部の構造に対して貴重な知見を与えたが、これらの方法で

は側鎖部が破壊されるため、側鎖構造の研究には適用しがたい。

Harris²⁹⁾ の水素添加分解の研究, Hibbert²⁹⁾ のエタノリスの研究, Shorygina³⁰⁾ の液体アンモニア中で金属ナトリウムを使つてこの還元分解の研究などによつて、多数のフェニルプロパン系化合物が得られたことが報告されているが、リグニンの側鎖は極めて転位しやすいため、これらの分解によつて得られたフェニルプロパン系化合物から、プロトリグニンの側鎖構造を窺うことはできない。結局リグニンの側鎖構造を明らかにする手段としては、モデル化合物とリグニンとの諸種の反応性を比較検討する方法が、多くの研究者によつて採用されることとなり、この方面からかなりの成果を挙げるようになった。

さきに Holmberg³¹⁾ はある種のベンジルアルコール誘導体の重亜硫酸塩に対する反応が、リグニンのそれに類似していることを見出し、リグニンのスルホン化にあずかる基は、構成基本物質の側鎖の α 位に存在する水酸基であることを報告した。この Holmberg の見解は、最近とみに活発に行われたモデル化合物を使つての研究によつて支持され、かつリグニンとフェノール、チオグリコール酸、硫化水素、塩酸酸性アルコールなどとの反応においても、側鎖 α 位の水酸基またはそのエーテルが重要な役割を演ずることが明らかになった。

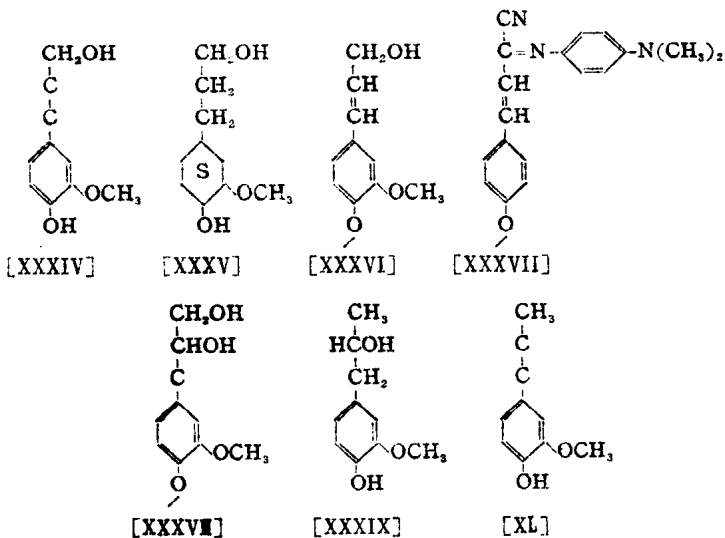
H. Erdtman³²⁾ はスルホン化に關与する側鎖 α 位の反応基が1種類ではなく、反応性を異にした2種類の基から成ることを認め、反応性が強い基をA基、他をB基と呼んだ。すなわちA基は中性または弱アルカリ性の時でもスルホン化される基であり、B基は酸性の時だけ反応する基である。このB基は炭水化物または他のリグニン構成基本物質と結合しており、これが加水分解されて生じたB'基が実際にはスルホン化されることになる。その後 Lindgren³³⁾ および三川³⁴⁾ は、Erdtman のいうA基は中性亜硫酸塩液で速かにスルホン化されるX基と、緩慢にスルホン化されるZ基に分けられるべきことを示した。これらX, Z, B およびB'基の構造は、リグニンとモデル化合物との反応性の比較から、それぞれ [XXX], [XXXI], [XXXII] および [XXXIII] のように考えられる。この式ではZ基とB'基と同じになるが、B'基については現在までのところあまりよく研究されていないので、両基が本質的に同一であるかどうかはわからない。なお芳香核がグアヤシル型でなく、[VIII]型や[IX]型の構成基本物質の場合については、まだほとんど知見が得られていない。



針葉樹材リグニンにおけるこれらの各種反応基の量は、基本物質当り X基および Z基はともに 0.12~0.15 個³⁷⁾、B基は 0.30~0.35 個といわれる³⁸⁾。広葉樹材リグニンの(X+Z)基は基本物質当り 0.14~0.20 個で、針葉樹材リグニンのそれよりも少ない³⁹⁾。

リグニンに第1級アルコール性水酸基 [XXXIV] が存在することは、過マンガン酸カリウムによる酸化分解でメトキシ酢酸が²⁵⁾、また接触水素添加によつて 3-(4-ヒドロキシヘキシル)-プロパノール [XXXV]²⁶⁾ が得られることから推定されたが、Freudenberg²⁷⁾ は多数のモデル化合物を使つての実験から、リグニンを酸処理した時に生ずるフォルムアルデヒドは、第1級アルコール性水酸基に基づくことを明らかにした。第1級アルコール性水酸基として存在が確認されているのはコニフェリルアルコール型 [XXXVI] であるが³⁸⁾、この量は基本物質 40~60 個当り 1 個程度に過ぎない。なおコニフェリルアルコール型の構造の存在は、木粉をトシルクロリドとピリジンで処理した後、ニトロソジメチルアニリンとシアン化カリウムを反応させて得られる赤色化合物 [XXXVII] から推定されたものである。

Alder²⁹⁾ らが提唱するグリセロール型の側鎖構造に関連して、側鎖末端位の α -グリコール構造 [XXVIII] が存在することは、Lindgren によるリグニンの過ヨウ素酸酸化分解の結果から明らかにされたが、その量は基本物質 100 個当り 1 個程度に過ぎない⁴⁰⁾。リグニンの側鎖の β 位に第2級のアルコール性水酸基またはそのエーテルが存在することは、Hibbert⁴¹⁾ のエタノリシスの分解生成物の検索の結果からも推定されるが、Shorygina⁴²⁾ もトウヒ材を液体アンモニア中で金属ナトリウムで分解し、1-グアヤシルプロパノール-2 [XXXIX] を 13% の収率で得て、側鎖の β 位に第2級水酸基

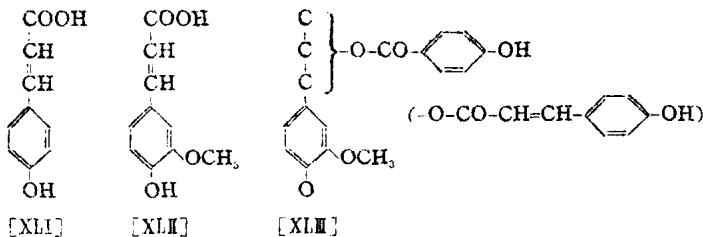


が存在すること、またはリグニンの分子がフェニルプロパン構成基本物質の β 位のエーテル結合によつて構成されていることを明らかにした。

そのほかの側鎖構造として、構成基本物質 40~60 個に 1 個程度の割合でコニフェリルアルデヒド型 [I] が存在することは⁷⁾、既に述べた通りである。現在のところ末端にメチル基を持つ側鎖構造 [XL] が存在するか否かは明らかでない⁴³⁾。

最近リグニンの側鎖部に *p*-ヒドロキシ安息香酸 [XV], バニリン酸 [XIII], シリング酸 [XIV], *p*-ヒドロキシ桂皮酸 [XLI], フェルル酸 [XLII] などが、エステル型 [XLIII] で結合していることがわかつた⁴⁴⁾。特にポプラ材を水酸化ナトリウムで鹼化して得られる *p*-ヒドロキシ桂皮酸の収量は約 1.5% に達し、構成基本物質 10 個当り約 1 個の割合で [XLIII] 型の構造が存在することになる。側鎖部のエステル型結合は β 位で起きるらしい⁴⁵⁾。

結局フェニルプロパン構成基本物質の側鎖部の α , β および γ 位の大部分は、水酸基またはエーテル結合から成ることがわかる。特に α 位はリグニンの諸反応において重要な役割を演じ、 β 位は他の構成基本体とのエーテル結合によつてリグニンの巨大分子構成にあずかっている。

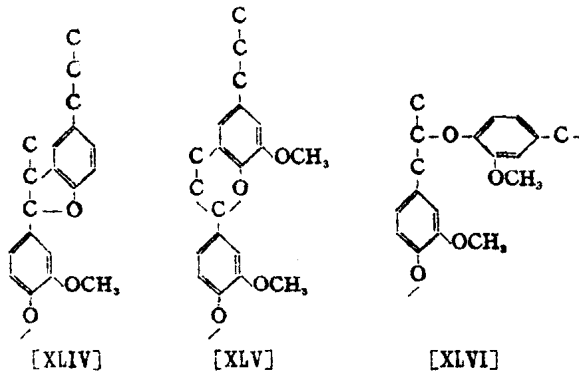


§ 5. フェニルプロパン構成基本物質の結合様式

フェニルプロパン構成基本物質がどのように結合してリグニンの分子をつくり上げるかについては、多数の研究者によつていろいろの見解が述べられているが、現在までのところほとんど推測の域を脱しない。

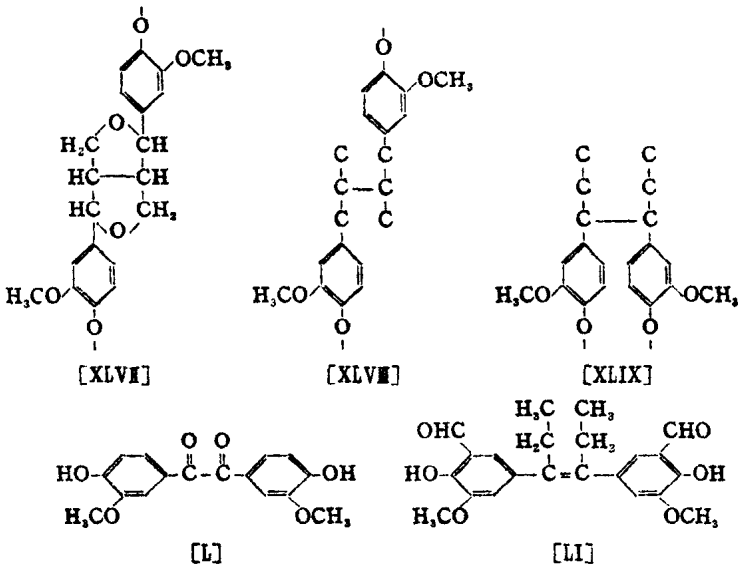
Freudenberg²³⁾が 1937 年提唱し、かつては一世を風靡した感があつたフェニルクマラン型 [XLIV] やフェニルクロマン型 [XLV] の構造のうち、リグニンに実在するのはフェニルクマラン型 [XLIV] の環構造であることが、近年に行われたフォルムアルデヒド生成反応の研究³²⁾ や環裂開反応⁴⁶⁾ の研究結果から明らかになつた。このクマラン型構造の存在量は、クマラン構造を持つたモデル化合物のチオグリコール酸に対する反応性と比較した結果から推定すると、フェニルプロパン構成基本物質当り多くても 0.16~0.20 個と考えられる^{47), 48)}。

一方リグニンとモデル化合物との反応性の比較から、構成基本物質の側鎖部の β 位におけるアリルエーテル結合 [XLVI] の存在が帰納されるが³⁹⁾、この結合型の存在は



すでに述べた Hibbert⁽⁴¹⁾ や Shorygina⁽⁴²⁾ の実験結果からも支持される。この β -アリアルエーテル型の結合は、フェニルプロパン構成基本物質間の結合様式の最も重要なものの一つである。

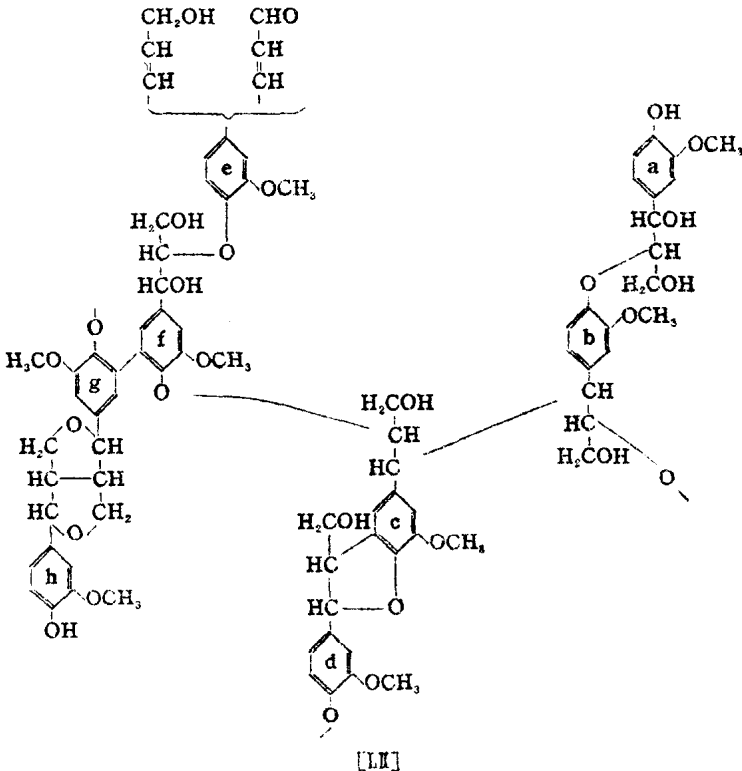
ピノレジノール型 [XLVII] の構造がリグニンの一部に存在するという H. Erdtman⁽⁴³⁾ の知見は一般に受け入れられているが、これを裏書きする確証はない。リグニンと近縁関係にある植物成分リグナンに、見られるような 2,3-ジベンジルブタン [XLVIII] 型の構造は、リグニンにも存在するように思われる。なお後述するように、前記のクマラン型 [XLIV]、アリアルエーテル型 [XLVI] およびピノレジノール型 [XLVII] の構造が、いずれもリグニンの生合成における中間生成物として著量に得られていることは注目すべきである。



このほかフェニルプロパン構成基本物質の結合様式としては、ジフェニル型の結合や側鎖 α 位のC-C結合型 [XLIX] も存在するらしい。 α 位のC-C型の結合が存在することは、リグニンを水酸化ナトリウム水溶液で加熱すると3,3'-ジメトキシ-,4,4'-ジオキシステルベン [L] を生じ²⁰⁾, アルカリ性酸化銅で酸化すると, 3,3'-ジメトキシ-5,5'-ジフォルミルジエチルステルベストロール [LI] を生じること²¹⁾ が, 根拠になつている。

上に挙げた各構造をまとめて, グアヤシル核から成る針葉樹材リグニンの化学構造を概念的に示すと [LI] のようになる。この式は通常の構造式とは異なり, リグニンに存在が一応確認されている構造を, その存在割合を無視して全部羅列したものであつて, 元素組成や活性基の数などの点でリグニンのそれと相違している。例えば第1級アルコール性水酸基の数が著しく多いが, この部分は実際には他の構成基本物質や炭水化物などとエーテル状またはエステル状に結合している。

このようにリグニンの分子は, フェニルプロパン構成基本物質同志がエーテル状に



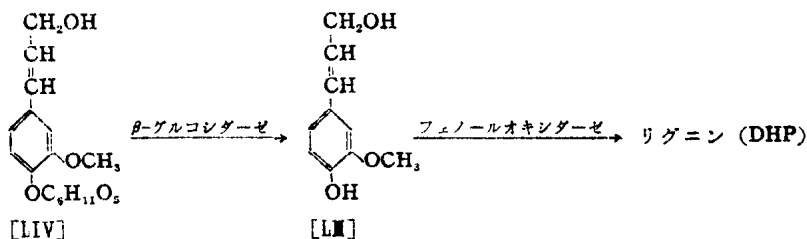
β -グアヤシルエーテル型結合 (a-b, c-f, e-f); フェニルクマラン型結合 (c-d);
 ビノリジノール型結合 (g-h); ジフェニル型結合 (f-g); α 位のc-c型結合 (b-c)。

結合し、または炭素原子間で結合して構成された（エステル状結合もあるが極めて少量）三次元的網状の構造を持つ巨大分子であり、さらにこのリグニンの一部は、共存する炭水化物となんらかの形で化学的に結合しているものと考えられる。

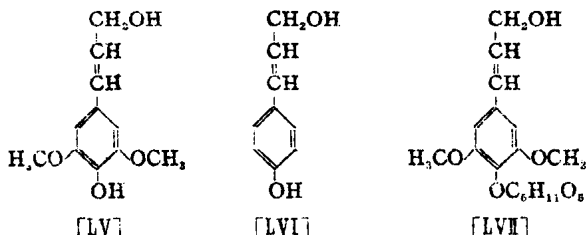
§ 6. 生化学的合成からの知見

リグニンの本質をその生成機構の面から追究しようとする試みが、最近脚光を浴びるようになった。この分野の研究は Freudenberg⁵²⁾ らに負うところが多いが、ここでは紙面の都合で化学構造に直接関連があることだけを述べよう。

Freudenberg⁵³⁾ らはコニフェリルアルコール [LIV] の 0.2~0.5% 水溶液に、マッシュルームから抽出したフェノールオキシダーゼ溶液を混合して得られる脱水素重合物（混合 DHP. DHP は Dehydrierungspolymerisat の略）の性質が、トウヒ材リグニンのそれとよく似ていることを認め、一方植物体内にフェノールオキシダーゼおよび β -グルコシダーゼが存在することを確認し、植物体内でコニフェリンからリグニンが生成する機構を次のように考えた。因みにコニフェリン [LIV] は針葉樹材の形成層ならびにその附近の組織に存在する。



また Freudenberg らはシンナピナルアルコール [LV] とクマールアルコール [LVI] の等量の混合物にフェノールオキシダーゼを作用させて、広葉樹材リグニンに似た DHP を得ている。この場合注目すべきことは、シンナピナルアルコール単独でフェノールオキシダーゼを作用させても DHP がほとんど得られない。なおコニフェリン [LIV] に対応するシリンギン [LVII] は広葉樹材の皮層に見出される。



上記の混合法で得られる DHP とトウヒ材リグニンとはよく似ているが、重要な相違点もある。例えば DHP はトウヒ材リグニンよりもジフェニル型 [XXI], フェニル