

## 第 58 回 日本木材学会賞 (2017 年度)

### 「リグニンの化学構造とその多様性に関する研究」

秋山 拓也 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

このたびは、栄えある第 58 回日本木材学会賞受賞の栄誉を賜り心から感謝申し上げます。ご推薦いただきました東京大学 松本雄二教授をはじめ、選考にご尽力頂きました木材学会関係者の皆様に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

20 年前に諸星紀幸先生に御指導いただき東京農工大学を卒業した後、大学院から東京大学木材化学研究室に移り、リグニンの研究に取り組んで参りました。そこでは生合成機構や化学反応性を理解することを目的に化学構造の詳細を調べてきました。例えば、リグニンの  $\beta$ -O-4 構造には、生合成過程の履歴が立体化学構造として残されていますが、同構造がラセミの関係にあることが判明し、従来からのリグニン生合成機構に関する仮説を支持する構造的証拠となりました。「化学構造に残されている生成履歴を読み取る」というアプローチは天然化学の常套手段ですが、これを積極的にリグニン研究に取り入れることにしました。

しかし、リグニン試料は、構造の異なる高分子の混合物であるため、明瞭な解析結果が得られることは稀で、単一試料から得られる情報は限られます。このため自然界におけるリグニン構造の多様性や遺伝子組換えによる構造変化を利用して、化学構造の多様性の中から規則性、パターンや相関関係を抽出して化学的特徴を捉えることとなります。合成高分子の実験に例えると、モノマー A と B の混合比を 1:1、2:1、3:1 と様々に変えて反応し、その重合物を解析・比較すると反応性や反応機構を推定できることがありますが、その情報量は、混合比 1:1 の単独の場合と比べて遥かに多いはずで

一口にリグニンの化学構造と言っても、樹種が異なればその構造は異なり、また樹幹内、さらには細胞壁内においてもその化学構造は均一ではありません。それらはまず、リグニン量やシリングル核/グアイアシル核/p-ヒドロキシフェニル核の割合 (S/G/H 比) の違いとして検出可能です。組織間・細胞壁内などマイクロオーダーでの解析となると、顕微 UV、顕微 IR または TOF-SIMS 等が有効な手段として候補に挙がります。一方で、そのような空間的分解能を犠牲にしても、もう少し詳しい情報が欲しい場合には、現在のところ、化学分解法や NMR 法が一般的な選択肢となります。

リグニンの立体化学構造という狭い範疇の研究課題に取り組みましたが、ねらいとしては、S 核を持たない針葉樹リグニン (S/G 比=0) と広葉樹を S/G 比でシームレスにつないで、針葉樹と広葉樹を問わず全ての木本植物に共通する規則性を捉えたいと考えました。そのためにはできる限り広範囲に様々な S/G 比を示す広葉樹を集める必要がありました。学部生の演習林実習に便乗して材を採取し、また、大学構内での大木の伐採や街路樹の切り倒しの情報が入ると鋸や扱い慣れないチェーンソーを持って駆けつけ、試料を採取し続けました。しかし残念ながら S/G 比は偏った値を示し、リグニン構造の多様性は期待できませんでした。

試料の収集に私が右往左往しているとの話を聞きつけ、常日頃からお指導頂いていた森林総合研究所の細谷修二先生、眞柄謙吾先生、杉元倫子先生から、丁度所内で相当数の伐採作業があるので各種

の円盤試料を確保して頂けるとの連絡をいただきました。また、飯山賢治先生と松本先生の計らいでインドネシアへ赴き、ボゴール農科大学の Wasrin Syafii 先生から貴重な試料を分与頂き、その試料から探し求めていた極めて低い S/G 比を得ることができました。さらに Deded Nawawi 先生の協力で現地の政府の許可を得てマングローブ林に入り、広葉樹の特徴を色濃く持つ、高い S/G 比を示す樹種が得られました。こうして分析試料として針葉樹 6 種 (S/V 比=0) と様々な S/G 比を持った広葉樹 15 種 (S/V 比=0.2~6.3) が揃ったと安堵すると共に、研究テーマが多くの方々に支えられて成立することを実感することができました。これらを分析の結果、芳香核の S/G 比と側鎖の立体化学構造の間に予想を遙かに超えた高い相関関係が得られ、これを針葉樹と広葉樹を貫く一般法則、と松本先生に呼んで頂きました。

修士・博士課程で東京大学木材化学研究室に在籍中、立体化学構造の研究を通して、飯塚堯介先生、飯山先生、松本先生にご指導いただき、特に当時、先輩学生であった横山朝哉先生、岡本哲明先生には、親身に、忍耐強くご指導・議論していただき、リグニンの化学の基礎と概念を学びました。そこで得た新たな構想を構造研究の形にし、次に具体的な実験へと落とし込む必要がありますが、そのための実験技術が私には不足していました。リグニン NMR スペクトルの解釈と合成技術の基本を身につけることを課題に、当時、米国農務省 DFRC に所属していた John Ralph 先生の研究室で雇っていただきました。私を含めて構成員 5 名の小さなグループです。月に多くて一回、1 時間のミーティングには配付資料はなく、各々が進捗をホワイトボード上で説明します。実験で起きた反応を私がボードに化学構造で書き始めると、何の説明も無しに瞬時に全員がその結果の意外性を理解し、誰かが打開策を議論し始める否や、また別の誰かが電子移動の矢印でボード上に問題点を指摘します。アイデアは尽きることなく、この時間をもっと楽しみたいと思っても、15 分もすると Ralph 先生が切り上げてベスト案を選んで方針が定まります。真のポストドク集団の実力を思い知らされました。Paul Schatz 先生のベンチで合成実験を覗いては質問して学び、Fachuang Lu 先生と立ち話しながら新しい実験のアイデアを練り、Hoon Kim 先生とリグニンの NMR スペクトルの解釈を議論して理解を深め、先生方のおかげで充実した 4 年間を過ごしました。遺伝子組み換え体のリグニンの NMR 構造解析では、ほぼ S 核のみで構成されたリグニンや、H 核含有量を 6 割にまで高めたリグニンなど、上述の天然樹種の多様性の範囲を逸脱したリグニンに触れることができました。そこで得られた研究成果を発展させて、現在、リグニン高分子構造を理解することを目的に分岐点の研究に取り組んでいます。

菊地淳先生に帰国のきっかけを頂き、理化学研究所に在籍し植物領域の様々な研究分野の方々に囲まれることで自分の研究の立ち位置を再認識しました。研究テーマの設定の際に重要な助言をいただき、その時のテーマの一つを発展させて、現在、ジエノン構造の研究に取り組んでいます。

今回受賞の対象となった研究は、基礎研究の色が極めて濃く、研究室に自由な研究を推進する体制があつてこそ設定できるテーマあり、また研究の価値観を共有してくださる研究員の方々や学生の方々の協力があつて初めて取り組むことが可能となりました。最後になりましたが、学会発表でいつも貴重な言葉をくださる寺島典二先生、片山建至先生、梅澤俊明先生、福島和彦先生、岸本崇生先生をはじめとする諸先生方、そして、木材化学研究室の皆様がこの場を借りて心より御礼申し上げます。