

キラルな $\beta$ -O-4型リグニンモデル化合物の合成研究

応用生物科学専攻 生命分子化学講座

木質生命化学 鈴木 薫平

## 1. 背景・目的

天然リグニンは光学活性を示さない。これは殆どの天然有機化合物が立体特異的に生成されている中、リグニン特有の極めて特異な性質と言える。天然リグニンが光学活性を示さない「原因」は、生合成におけるランダムなラジカル重合過程をもって説明されるが、一方で光学不活性であることによって得られる「結果」についてはほとんど知見がない。そこで、天然リグニンが光学不活性であることによってもたらされる生物学的意義の理解を目的とし、光学活性なリグニン分子の構築を検討した。リグニンは複雑な結合様式によって形成される高分子であるが、その約50%は $\beta$ -O-4結合である。したがって、本研究では岸本らによって2008年になされた $\beta$ -O-4結合のみからなるリグニンオリゴマーの合成法(Fig. 1a)を基に、立体に偏りを持つリグニン分子のモデルとしてキラルな $\beta$ -O-4型オリゴマーの合成を目的とした(Fig. 1b)。

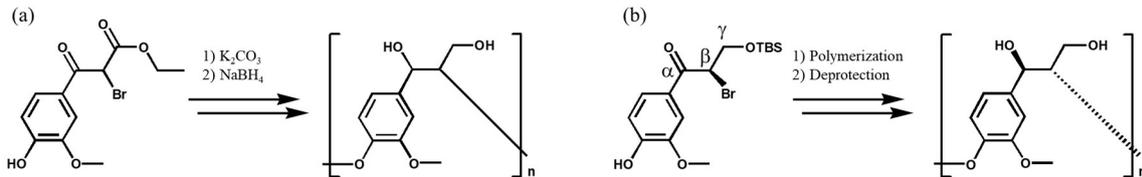


Fig. 1 (a) 岸本らの合成法 (b) キラルリグニンの合成戦略

## 2. 方法・結果

$\beta$ 位に立体中心を持たせる鍵反応として、シャープレス不斉ジヒドロキシ化反応(SAD)を用いた。SADはアルケンの二重結合に対して、エナンチオ選択的に二つの水酸基を $syn$ の立体配置で導入する反応である。バニリンを出発物質として、鍵反応を含む9段階の反応を経て $\alpha$ 位をカルボニル、 $\gamma$ 位をTBSで保護し、脱離基をBr基としたモノマーの合成に成功した。また、SADの代わりに四酸化オスmiumによる一般的なジヒドロキシ化反応を用いたモデル反応系にて合成したラセミ体モノマーを使用して、 $K_2CO_3$ による求核置換反応を行った。生成物をMALDI-TOFMS(Reflectron Mode)で測定したところ、Fig. 2に示す周期的なスペクトルが得られた。 $m/z$  308.5/unitであることとOTBSが $m/z$  131.3であることから、観測されたシグナルは2-9量体のイオンとその各々からOTBS基が脱離したフラグメントイオンであると推定された。

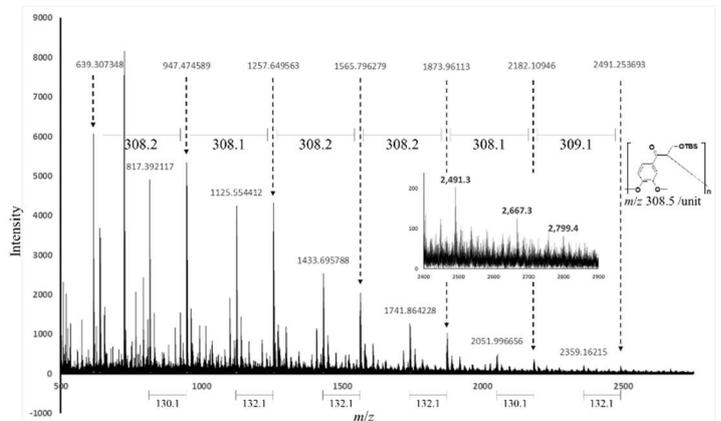


Fig. 2 合成したオリゴマーのMALDI-TOFMS

## 3. 結論

$\beta$ 位に立体中心を持つモノマーのエナンチオ選択的な合成と同構造のラセミモノマーを用いた多量体反応によって9量体レベルのリグニンオリゴマーの合成に成功した。キラルモノマーによる多量体とオリゴマーの立体構造解析、続くTBS基の脱保護とカルボニルの還元については現在検討中である。