



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

リグニン形成過程のコンピュータシミュレーション

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 重松, 幹二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/748

1. 緒言

本研究は、計算化学の手法を用いて細胞壁中でのリグニンの形成過程を明らかにすることを目的とする。そのため、量子化学に基づいた分子軌道法を用い、リグニン前駆体の最適コンフォメーション、電子密度、ラジカル電子の分子内局在性を考慮した化学反応性を検討する。さらには、多分子系分子動力学法を用い、ヘミセルロースマトリックス中でのリグニン前駆体の拡散現象を考慮した重合反応の検討を行なう。そして、顕微鏡や化学実験では観察不可能な、生体内でのリグニン重合反応の新しいモデルの提唱を目標とする。

樹木中のリグニンの形成は、大きく次の3つのステップで進行する。

- ①生体内におけるリグニン前駆体の合成プロセス
- ②酵素によるリグニン前駆体のラジカル分子化
- ③ラジカル化されたリグニン前駆体の非酵素的カップリング反応

①については、遺伝子学の面から研究が盛んに行われており、合成プロセスに携わる酵素の解明を含めておよそ明らかにされつつある。一方リグニンの重合過程に関しては、これを対象とする研究者が少ないために研究が遅れており、現在でも未解明な点が多い。特に広葉樹リグニンにおいて重合反応に関する未解明部分が多く、②についてはシナピルアルコールの脱水素重合がペルオキシダーゼで進行しにくいこと、③については β -O-4結合を主体とした高分子量リグニンの生成が再現できないことがあげられる。これらを明らかにするには、リグニン前駆体の物理化学的性質と反応性にさかのぼり、数段階に及ぶ反応過程を個々に分割して詳細に解析する必要がある。そこで、近年実用レベルに達した計算化学の手法を駆使し、検討を開始した。

本研究の目的として、②に関してはペルオキシダーゼの活性部位へのリグニン前駆体の侵入過程をシミュレートし、メトキシル基の立体障害の影響を明らかにする。また、ポルフィリン近傍での一電子酸化に対するコニフェリルアルコールとシナピルアルコールの差異を明らかにする。③に関してはラジカル化されたリグニン前駆体の拡散速度および会合状況を明らかにし、続いてラジカルカップリング反応における遷移状態での分子間相互作用を明らかにする。そして、ヘミセルロースマトリックスの存在を考慮した反応場の影響を明らかにする。最後に、これら個々の結果を統合した大規模シミュレーションによる新しいリグニン重合モデルを提唱し、リグニン結合様式の生成比率などの実測値と比較してその妥当性を評価する。

分子軌道法を始めとする計算化学の手法をリグニン化学に取り入れた例は少なく、針葉樹リグニンの β -O-4結合の最適構造などを熱力学的に取り扱っているに過ぎない。また、広葉樹リグニンを扱ったものや、どのような遷移状態を経て2つのリグニン前駆体分子が接近してカップリングするのかなど、動力学的に反応機構を扱ったものは全くない。これらは実験化学では解析が非常に困難であり、逆に計算化学の最も得意とする研究対象である。

これまでの予備計算で、種々のリグニン前駆体の酵素活性やラジカルカップリング反応

による結合様式の生成比率に対して、定性的に実験結果と良く一致する結果が得られている。これを高レベルでの計算で定量的に議論することができれば、実験化学では証明することが難しい「カップリング反応における2分子の接近」「ヘミセルロースゲル中でのリグニン前駆体の拡散」「リグニン前駆体と酵素との衝突」などの議論が可能となるであろう。その成果は、リグニン生成過程に対するこれまでの実験結果を詳細に説明できるだけでなく、実行不可能な実験系の結果を予測する手法としても重要であるといえる。さらには、結果をコンピュータ画面に視覚的に表現できるため立体化学的に考察することが可能となり、これまで考えられなかった新しい論議が生み出される可能性も高い。

合衆国の Elder のグループおよび Simon のグループとスウェーデンの Eriksson のグループは、分子軌道解析によって得られるリグニンの最適コンフォメーションから、熱力学的解釈によりリグニン結合様式を議論している。日本でも以前、飯山らのグループによるコンフォメーション解析が報告されていたが、それ以降研究は進められなかった。しかもこれらの研究では、リグニン前駆体の酵素による一電子酸化および非酵素的ラジカルカップリング反応に関する動力学的解析は行なわれていない。また、合衆国の Atalla のグループがリグニン前駆体の拡散状況を分子動力学の手法を用いて検討しているが、逆にこれは電子の移動を伴う化学反応の情報は得られていない。さらには、これら全ての研究は針葉樹リグニンを対象としたものであり、広葉樹リグニンとの比較を考慮した解析は行なわれていない。

リグニン化学に量子化学の手法を取り入れることは重要であるにも関わらずこのような状況であることから、研究手法としての早期の確立を進める必要がある。

なお、本研究で用いた計算化学プログラムを以下に列挙する。

1. WinMOPAC Pro 3.9 (半経験的分子軌道法)
2. Gaussian03 rev.C02 (非経験的分子軌道法)
3. Materials Explorer 3 (分子動力学法)
4. Bio Med CAChe 6.1 (分子力学法)
5. Chem Office Ultra 8.0 (分子力学法)
6. Hyper Chem 7.0 (半経験的、非経験的分子軌道法)
7. Spartan 04 Win (半経験的、非経験的分子軌道法)
8. Amber 8 (分子動力学法)