

리그린의 생합성과 그化學構造^{*2}

黃 炳 浩^{*3}

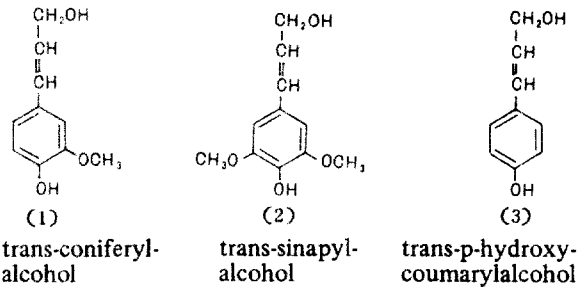
Lignin Biosynthesis and Chemical Structure^{*2}

Byung-Ho Hwang^{*3}

1. 緒 論

리그린은 炭水化合物 다음으로 多量 存在하는 天然 高分子化合物이다. 木材中에는 20~30%, 草本類 에는 15~20%에 達하며, 또한 潤葉樹材에는 20~25%, 針葉樹材에는 20~30%程度 含有되어 있는 매우 重要한 有機資源物質이다. 리그린은 라틴어로 木材를 意味하는 「Lignum」에서 有來하였으며, 酸 에 依하여 加水分解하기 어려운 高分子無定形物質로 서 주로 木質化(Lignification)한 植物의 細胞膜上 에 存在하는 phenol性 物質을 말한다. 이는 서로 纏着되어 分解困難한 強固한 結合을 하고 있으며, 그 結合樣式도 多種多樣하다. 化學的으로는 phenylpropane (C₆-C₃) 單位가 炭素-炭素, 또는 에테르 結合等으로 縮合된 複雜한 phenol性 物質로서 메톡실(methoxyl) 基를 반드시 含有하고 있는 天然高分子 物質로 說明할 수 있고, 生化學的으로는 植物組織內에 있어서 3種의 一次前 驅物質(primary precursors)인 trans-coniferyl(1), trans-sinapyl(2)과 trans-p-coumaryl alcohol (3) 등이 酵素的으로 脫水素重合(dehydropolymerization)되어 生成된 網狀의 天然重合物質로 理解되고 있다.

이러한 리그린의 研究는 우선, 리그린의 各種 官能基 및 元素分析, 化學構造解明, 反應性 및 分解性 調査等の 基礎的인 것과, 木材化學工業과 關連하여



펄프의 蒸解 및 漂白等에 關한 리그린의 舉動, 廢液 으로부터의 各種 有用한 化學藥品製造, 水素化 分解 等에 依한 低分子 phenol類製造, 濃縮燃料等 에너 지化에로의 變換等の 應用的인 것이라 하겠다. 特히, 環境汚染과 關聯한 펄프工程中的 廢液處理問題는 現在 重要한 問題中的의 하나이며, 이 펄프産業廢液中的 의 리그린은 全世界에 年間 5,100 萬톤 以上 推算되고 있다. 이러한 莫大한 炭素資源을 有用하게 利用 開發하기 爲해서는 우선 그 基礎的 研究와 應用的 研究가 시급하다고 생각된다.

이러한 時點에서 本稿에서는 리그린의 基礎的 研究動向中 리그린의 生合成 및 脫水素反應機構와 그 化學構造等에 關하여 論하고져 한다.

2. 리그린의 生合成 經路

리그린이 植物生體內에서 生合成되는 過程을 살펴 보면, 우선 리그린이 高等植物에 널리 分布하고 있는 shikimic acid (4)를 中間體로 하는 소위 shikimic 酸經路(shikimic acid pathway)를 거쳐서 생긴 L-phenylalanine (7), cinnamic acid(8) 으로부터 合成되는 것으로 잘 알려져 있다. 이 shi-

* 1 Received August 15, 1982

* 2 本報는 木材科學國際學術심포지움(1982, 春川, 韓國)에서 發表.

* 3 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon Nati. Univ. Chuncheon, Korea.

shikimic acid pathway는 Davis¹⁾ 등이 최초로發表한 것인데, 微生物에 의한 芳香族 아미노酸 生成 뿐만 아니라 植物界에도 널리 分布되어 있는 것을 알게 되었다.

最近, 이 經路에 關하여는 酵素 5-dehydroquinic acid hydrolase(D.H.Qase), shikimate hydrogenase(SH. ORase), prephenate dehydrogenase 등의 細胞內存在部位와 代謝機能의 關係에 對한 研究가 始作되었다. Boudet²⁾ 등은 高等植物(裸子, 被子, 羊齒植物)에서는 SH. ORase와 DHQase가 複合體를 만든다는 것을 밝혔다. 또 옥수수芽에서 發見되는 2種類의 DHQase가 있는데, 그 中 하나는 shikimic acid에서 活性化되어 遊離型으로서 C₆-C₁化合物의 合成에 關與하고, 다른 것은 SH. QRase를 結合하고 있는 C₆-C₃化合物

合成에 關與하고 있는데, 이들 2組의 酵素에 의하여 C₆-C₁, C₆-C₃化合物 合成經路上의 dehydroquinase의 利用이 效果적으로 制御되고 있는 것을 報告하고 있다. Shikimic acid 經路를 經유하여 生成된 L-phenylalanine은 Fig. 1에서 보는 것 같이 phenylalanine ammonia-lyase(PAL)에 의하여 trans-cinnamic acid으로 되고, 이 酵素는 cinnamic acid 誘導體를 生成하는데 lignin, flavonoid類를 生成하는 高等植物에만 보인다고 한다. 따라서 植物에 의한 PAL의 獲得이 藻類로부터 陸上植物에 걸쳐서 確實히 重要한 역할을 하고 있는 것으로 생각되어 지며, 이 酵素에 의하여 必須아미노酸인 L-phenylalanine으로부터 lignin 合成의 進行이 끊어지고, 維管束植物이 生成되어 가는 것이라고 생각된다.

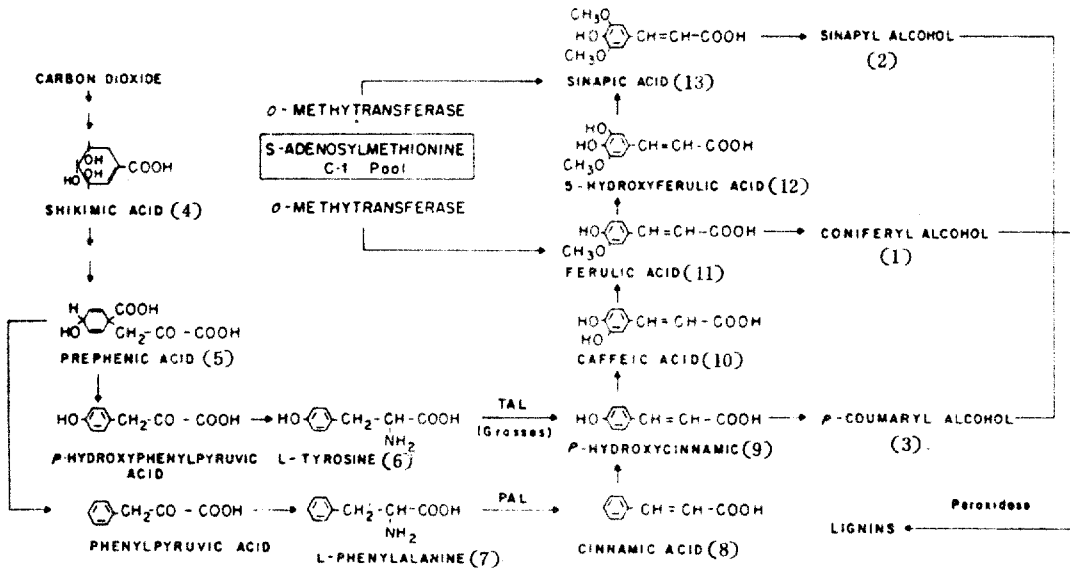


Fig. 1 Biosynthetic pathway from Co₂ to lignin [from Higuchi et al. (1977)].

一般的으로 PAL은 大部分 可溶性으로 알려져 있으며, 一部分은 mitochondria, microbody, mirdosome, chloroplast 등에 分布하고 있다고 한다.

最近, Boudet³⁾ 등은 어린 참나무의 幼根으로부터 2개의 PAL isozyme을 分離하고 microbody와 結合한 PAL I은 安息香酸에 의하여 feedback control을 받아 microbody 中에 共存하는 benzoate나 synthetase(trans cinnamic acid으로부터 安息香酸의 反應을 觸媒하는 酵素)와 함께 C₆-C₁化合物의 合成에 寄與하고 있다. 또한 microsome 中의 PAL II는 cinnamate-4-hydroxylase와

強하게 結合하고 있는데 C₆-C₃化合物의 生成에 關與하고 있다. 이 2種의 PAL isozyme의 convertment에 의하여 C₆-C₁, C₆-C₃化合物의 代謝가 制御된다고 推定하고 있다. 또 PAL I, II는 서로 沒食子酸(gallic acid)에 의하여 活性化되어, 過剩의 沒食子酸은 L-phenylalanine의 利用을 促進하고 L-phenylalanine 혹은 dehydroxys-hikimic acid으로부터 合成되는 phenol酸類의 均衡에 寄與하고 있는 것이라고 推定하고 있다. 現在에는 PAL 및 shikimic acid系 酵素에 의한 phenol化合物의 代謝制御機構와 植物系統 發生과의 關係에 對해서 아직 充分히 解明되어 있지 않지만, 대개 陸上

植物에서는 5-dehydroxycinnamic 酸(12) 으로부터 C₆-C₁ phenol 의 생합성경로와 L-phenylalanine 으로부터 C₆-C₃ phenol 의 생합성계가 基本的으로 確立되고, 다음에 C₆-C₃ 로부터 C₆-C₁ 化合物 合成의 酵素系가 새로이 加해진 것이 라고 推定되며, 이 代謝의 複雜化에 따라서 細胞 및 機能이 分化된 것이 아닌가 생각된다. 따라서, 高等植物일수록 isozyme, convertmentation 等에 의한 代謝制御가 效率 높게 行하여 진 것이라고 생각된다. 더우기 p-hydroxyphenyllignin 을 含有하는 草本科 植物에서는 PAL 과 함께 L-tyrosine 으로부터 直接 p-coumaric 酸(9)을 생기기 하는 反應을 觸媒하는 tyrosine ammonia-lyase(TAL)가 發見되었고 이 TAL의 分布는 거의 草本科 植物에 限하고 있다고 한다. 따라서, 實際로 L-tyrosine (6)은 針葉樹, 潤葉樹 리그닌 中에는 들어 가지 않지만 草本科 植物리그닌의 p-hydroxyphenyl, guaiacyl, syringyl 核 및 p-coumaric acid ester 中에는 效率 높게 들어가기 때문에, 草本科 植物에서는 PAL 과 함께 TAL이 리그닌 合成에 直接 關與하고 있는 것이 證明되고 있다.

이상과 같이, PAL 및 TAL 은 L-phenylalanine, L-tyrosine 으로부터 리그닌을 主體로 하는 cinnamic 酸 誘導體에의 生合成에 關與하고 있고, 高等植物에 있어서 一次代謝와 二次代謝의 關係를 制御하는 重要한 酵素이다.

Fig. 1의 L-phenylalanine에서 생긴 trans-cinnamic 酸은 p-coumaric 酸(9), caffeic 酸(CA, 10)을 經유하여 ferulic 酸(FA, 11)으로 變化하는 것이라고 알려져 있는데, CA로부터 FA 에로의 反應을 觸媒하는 o-methyltransferase(OMT)는 Finkle^{4, 5)} 等에 의하여 사과나무 形成層 및 檜새나무로부터 얻어졌다. ¹⁴C-furulic 酸을 植物에 주면, 裸子植物의 guaiacyl lignin 만이 아니고, 被子植物의 guaiacyl, syringyl lignin 의 guaiacyl 및 syringyl 核에 쉽게 들어간다. 따라서 FA의 生合成까지의 反應系는 裸子, 被子 兩植物에서 共通이라고 생각되는 것이 一般的 見解이다. 이것은 被子植物만이지만 왜 FA로부터 syringyl lignin 을 合成 可能한 것인가? 이 問題는 Higuchi⁶⁾ 等에 의하여 解明되었는데 竹筍(죽순), 포프라 등의 被子植物에서 抽出한 OMT는 CA와 s-adenosylmethionine 으로부터 FA의 生長을 觸媒할 뿐만 아니라, 5-hydroxyferulic 酸(5HFA, 12) 으로부터는 sinapic 酸(SA, 13)을 生成한다.

生成한 FA와 SA의 比는 竹筍에서는 1:1, 포프라에서는 3:1 이었고 竹筍의 OMT의 基質에 對한 Km은 CA에서 5×10^{-5} M, 5HFA에서는 1×10^{-5} M으로, 5HFA → SA의 反應에 應하고 있다. 그러나 CA, 5HFA의 共存下에서 反應을 進行시키면 5HFA가 CA → FA 反應을 拮抗的으로 阻害하며 feedback control 하고 있는 것이 Fig. 2 와 3에서와 같이 밝혀지게 되었다.

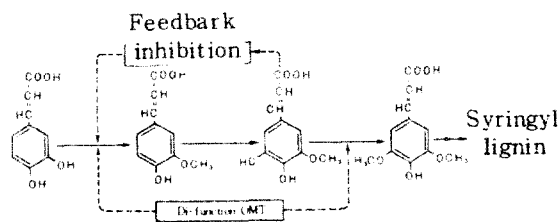


Fig. 2 The possible function of feedback control in biosynthesis of angiosperm lignin [from Higuchi et al. (1975)].

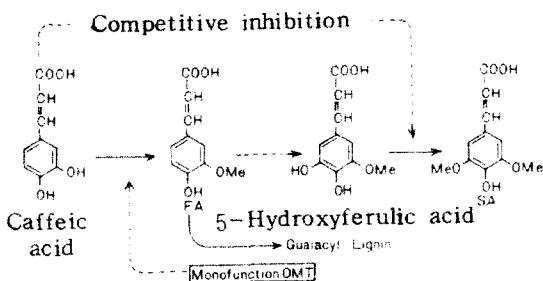


Fig. 3 Preferential formation of guaiacyl lignin in conifers [from Higuchi et al. (1975)].

한편, 海松芽生에서 抽出精製한 OMT는 CA에서 FA에로의 生成反應만을 觸媒하고, 5HFA에서 SA에의 反應은 거의 觸媒하지 않으며 被子植物 OMT와 顯著하게 基質特異性이 다르다. 그러나, CA 및 5HFA에 對한 Km 值도 각각 5×10^{-5} M, 2.77×10^{-4} M으로서 이 Vmax도 5HFA 그것의 약 25 배로 CA → CF 反應에 適合하며, CA, 5HFA의 共存下의 反應에서는 CA가 5HFA → SA의 反應(原來부터 약간 存在할 뿐이지만)을 拮抗的으로 阻害하였다. 이와 같이 被子植物 OMT는 syringyl-lignin 의 生合成에 適合하다. 單一酵素 蛋白質인데, CA, 5HFA와 함께 methyl化하는 di-function이다. 한편, 裸子植物 OMT는 事實上 CA → FA 反應만을 觸媒하는 mono-function으로서 guaiacyl lignin 의 生合成에 適合하다는 것은 興味 깊은 事實이다. Higuchi⁶⁾ 等은 tracer 實驗에 의한

ferulic酸은 coniferyl aldehyde를 거쳐서 coniferyl alcohol로 되는 것이라고推定하고 있다. 또한, Higuchi⁷⁾ 등은 若枝의 伸張이 始作할 時期에, 코프라, 벗나무의 木化가 일어나는 組織片에서는 ¹⁴C-furulic酸, ¹⁴C-sinapic酸과 함께 環應하는 aldehyde를 거쳐서 alcohol로 環元하는데 未分化 혹은 脫分化組織은 furulic酸을, coniferylalcohol로 還元可能하지만, sinapic酸의 sinapylalcohol으로 還元은 可能치 않다는 것이 밝혀지게 되었다.

3. 리그닌 前驅物質의 脫水素重合反應

Freudenberg와 그 共同研究者⁸⁾는 1950年頃부터 coniferylalcohol을 *Psalliota campestris* (mushroom)의 酵素에 依한 脫水素重合反應을 體系的으로 研究하였다. Fig. 4는 coniferylalcohol

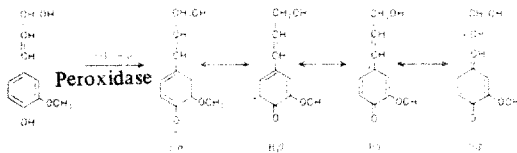


Fig. 4 Dehydrogenation of coniferylalcohol by enzyme [from Freudenberg (1950)].

이 脫水素化되어 생긴 radical α , β , γ 및 δ 이며, 이들의 radical coupling(라디칼 反應)에 依하여 生成되는 重合물을 소위 人工리그닌(DHP, Dehydrierungs polymerisat)라 하는데, Freudenberg 등에 의하여 얻어진 化合物을 總整理하면 Fig. 6과 같다. 즉 coniferylalcohol의 phenol性水酸基의 H가 脫離되어 phenoxy radical이 生成되고 이들이 結合하여 2量體를 생기게 하고, 繼續하여 이들은 다음에 열거하는 5개의 反應形式을 통하여 重合되고 DHP를 生成해 간다는 理論이다.

이 DHP들은 天然리그닌과 매우 유사하다는 것을 알게 되었으며, 40種以上の 中間體를 單離하여 그 構造를 確立한 것은 리그닌의 構造解明 研究에 크게 貢獻하게 되었다. 이에 리그닌 및 中間生成물이 光學的으로 不活性인 것은 酵素作用이 phenol의 OH 脫水素만으로 그치고, 생긴 radical의 重合에는 作用하지 않는다고 說明하는 것이다. 即, pinoresinol(32)은 같은 radical δ 로부터, dehydrobisconiferyl alcohol(23)은 같은 β 로부터, 또 guaiacylglycerol- β -coniferyl ether(19)은 α 와 δ 의 結合에서 生成된다. 이와 같이 生成된 2

量體는 繼續 脫水素되어 radical이 生成된다. 이와 같이 生成되는 것을 좀더 체계적으로 說明하면,

1) Radical끼리 結合하여 생긴 quinonemethide에 水가 添加되는 反應

例) guaiacylglycerol- β -pinoresinol ether(31)의 生成

2) Radical의 結合에 依하여 생긴 quinonemethide에 coniferyl alcohol이 結合하는 反應, 이 경우는 脫水素反應이 아니다.

例) guaiacylglycerol- α , β -bisconiferylalcohol ether(35)의 生成

3) Quinonemethide의 重合, 이 反應은 쉽게 進行하며 benzylaryl ether 鎖를 生成한다.

4) Benzylaryl ether의 diphenyl methane에의 轉移, 및 α 炭素와 phenyl의 結合이 α 炭素의 C₅ 및 C₆, C₂位의 結合에 轉移한다.

5) Quinonemethide에의 糖의 結合이 어느 反應을 通해서든 間에 차례로 高分子化되어 가는 것이라고 생각되어 진다. (Fig. 5)

이들의 反應을 通해서 確實하게 된 것은 coniferyl alcohol의 脫水素에 依한 free radical의 生成에서 水素1原子가 減少하며, 2)反應에서는 脫水素이 일어나지 않으며 또 1)에 나타난 것 같이 quinonemethide와 水와의 結合이 反應의 主要한 部分을 나타내고 있다는 것이다.

Freudenberg는 DHP 및 spruce lignin의 分子組成이 coniferyl alcohol에 比하여 C₉單位當 H가 1.7-2.0적으며, H₂O는 0.4-0.9 많은 것은 上記의 5번의 反應을 通하여 리그닌이 形成되기 때문이라고 說明하고 있다.

또, Freudenberg는 實際로 electron spin resonance를 使用하여 酵素作用에 依한 coniferyl alcohol의 free radical을 確認함과 同時에, p- 혹은 o-quinonemethide의 存在에 對해서도 確認하였고, 그 半減期가 dioxane-water(1:1)中, 20℃에서 約 1時間인 것을 밝혀 내게 되었다. 또한 Freudenberg 등은 DHP와 spruce lignin의 比較研究에서 兩物質을 같은 條件에서 methylation, permanganate oxidation하여 20以上の 分解生成物, 主로 methoxy benzene carbonic acid를 얻었고 이들의 分解生成物中에서 lignin中の 結合樣式의 推定, 官能基 分析, IR分析, 核磁氣共鳴, 炭水素分析等の 分析結果를 總合하여 spruce lignin 構造樣式圖를 提案하였다.

Fig. 7은 Adler⁹⁾가 提案한 coniferylalcohol

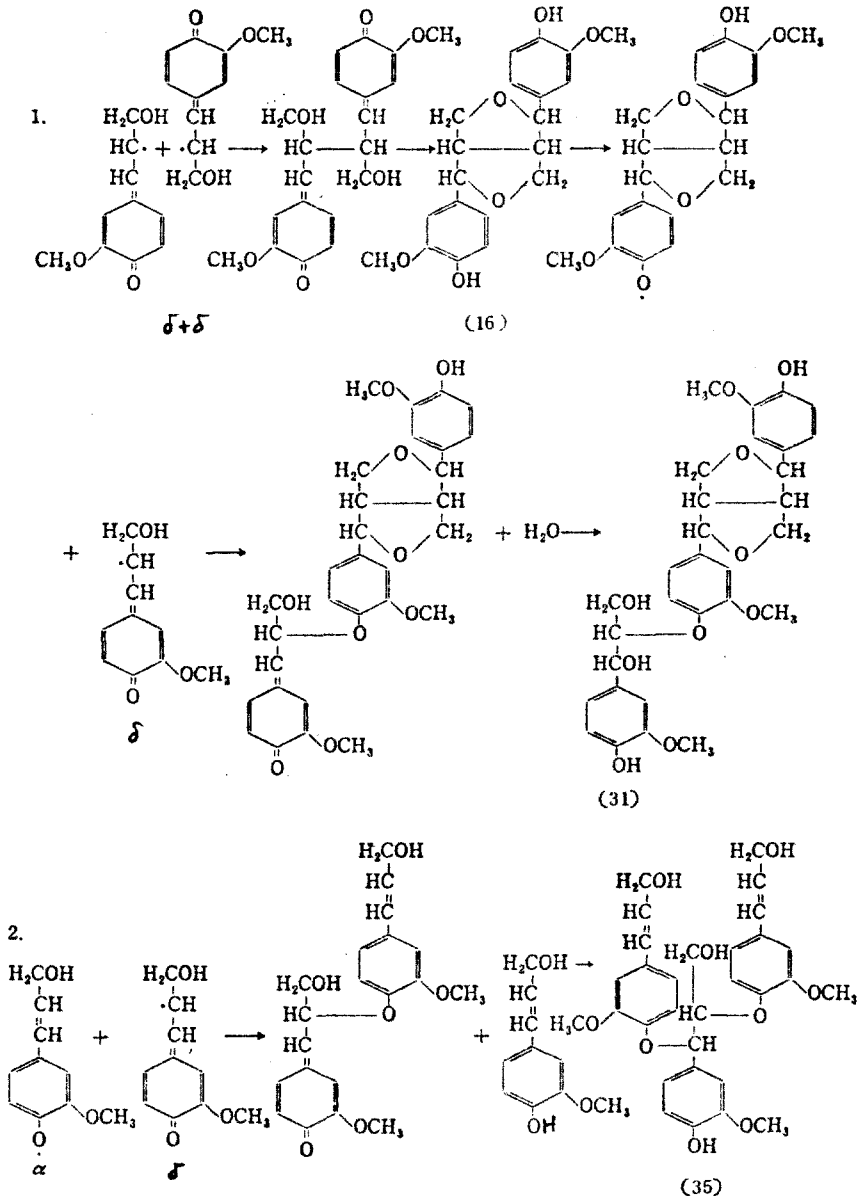


Fig. 5. Radical coupling of coniferylalcohol [from Freudenberg (1950)].

cation의 共鳴機構이다. 生體內에서의 生合成은 radical coupling 뿐만 아니라, 이러한 cation에 의해서도 이루어진다는 理論으로서 받아들여지고 있다. 즉, radical이 우선 形成되고 이어서 非共有電子雙이 떨어져 나가서 cation이 된다는 것이며, Freudenberg의 radical $\alpha \sim \delta$ 와 同種類의 cation $\alpha \sim \delta$ 가 生成된다는 것이다. 예로서 Fig. 8의 $\beta - 0 - 4$ 型 化合物의 中間體가 形成되었다가 다시 水의 附加에 의하여 化合物(19)가 되는 것으로

說明할 수 있다.

4. Lignin의 生成機構

Lignin은 많은 研究者들에 의하여 各種 樹木으로부터 數拾種의 lignin의 化學構造가 決定되었으며, 各 單離方法에 따라서 얻어진 lignin의 結合樣式 또한 多種多様하다. 本項에서는 現在까지 單離同定된 化合物中 Freudenberg의 生合成 理論을 中心

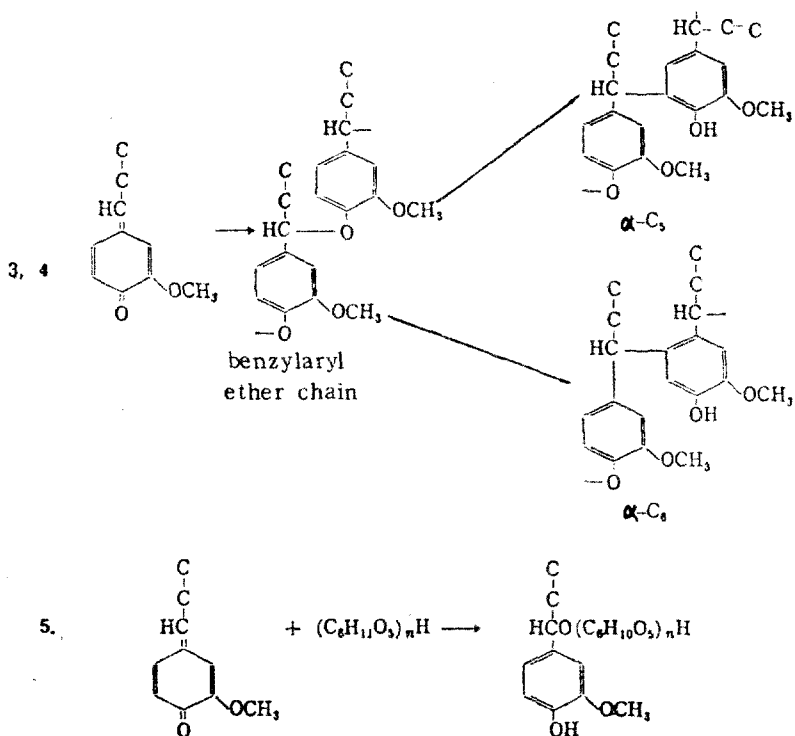
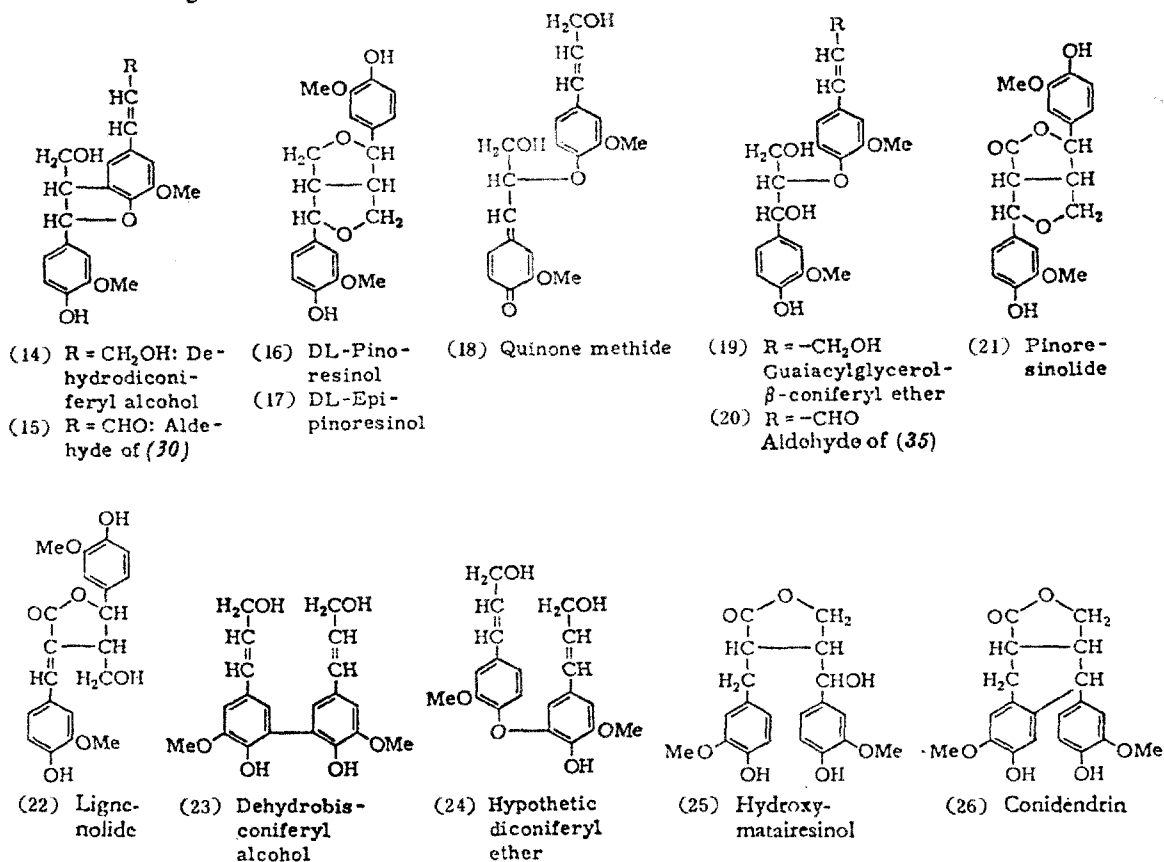


Fig. 5 Continued



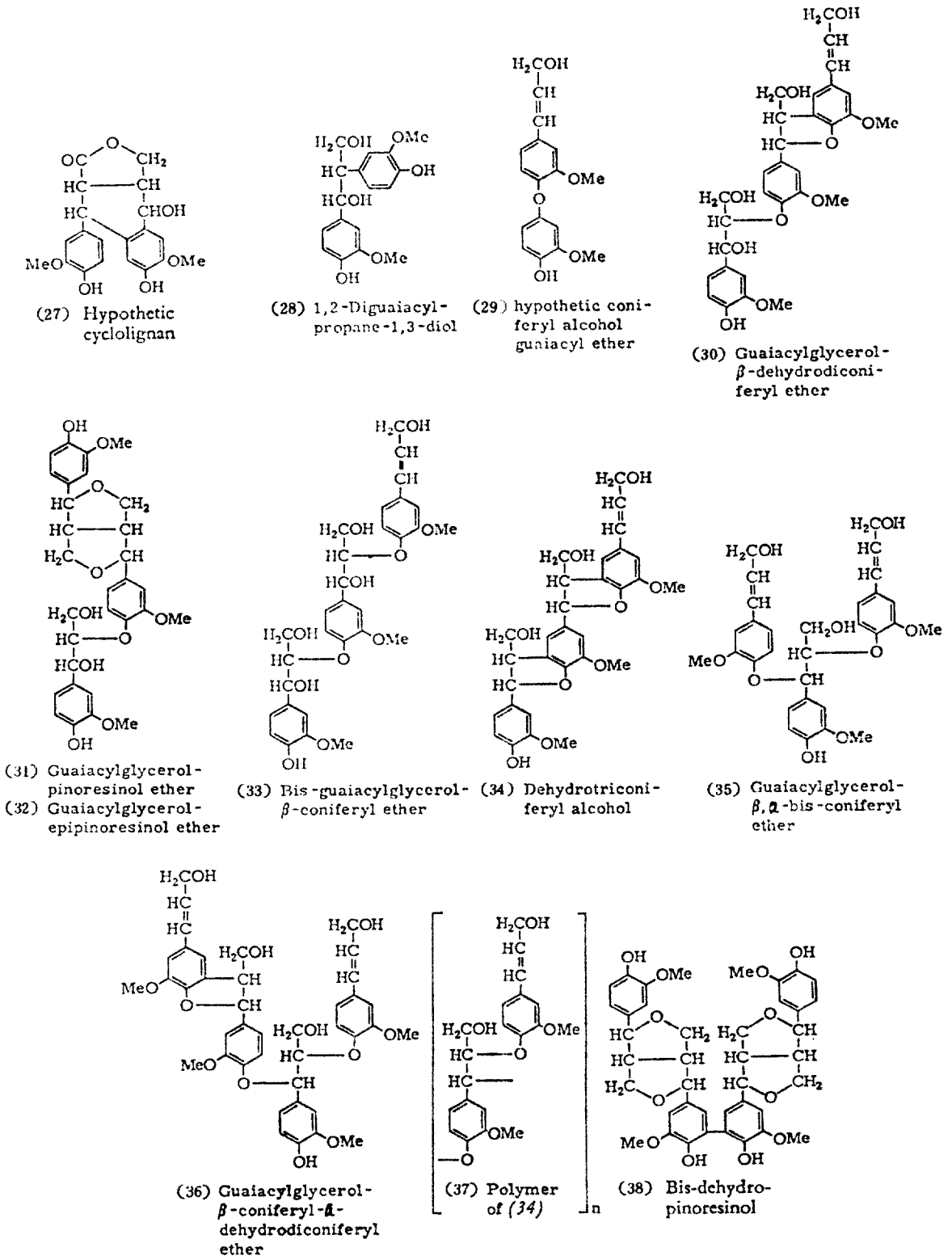


Fig. 6 Dehydrogenation polymerizates of coniferylalcohol [from Freudenberg (1950)].

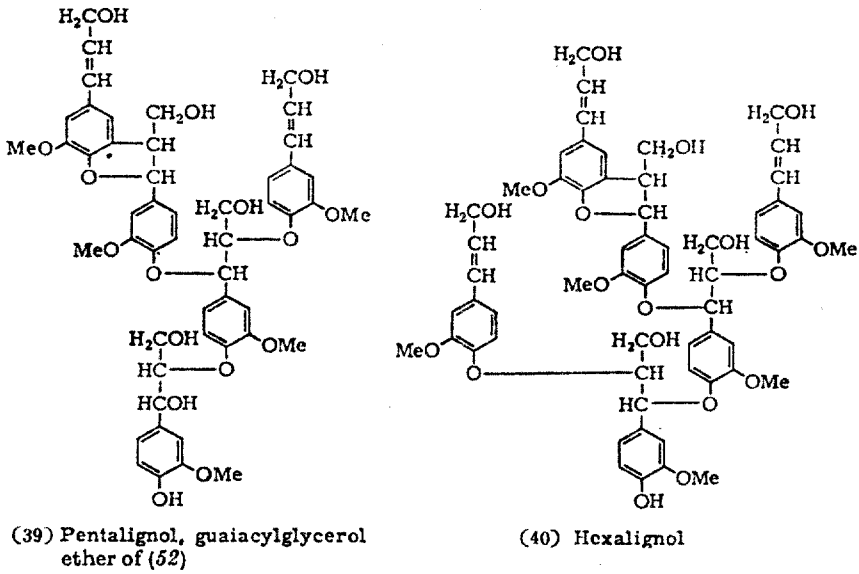
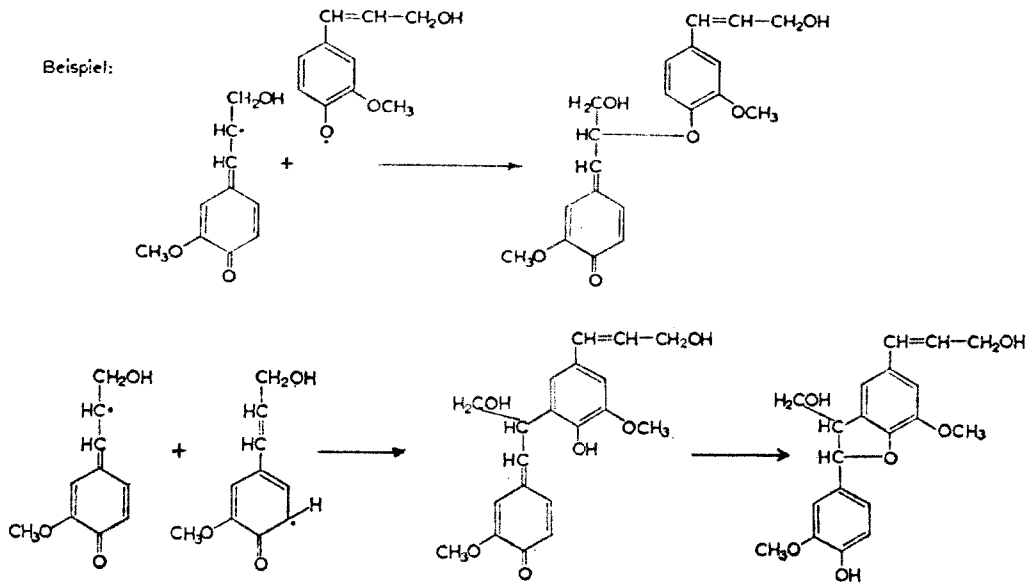
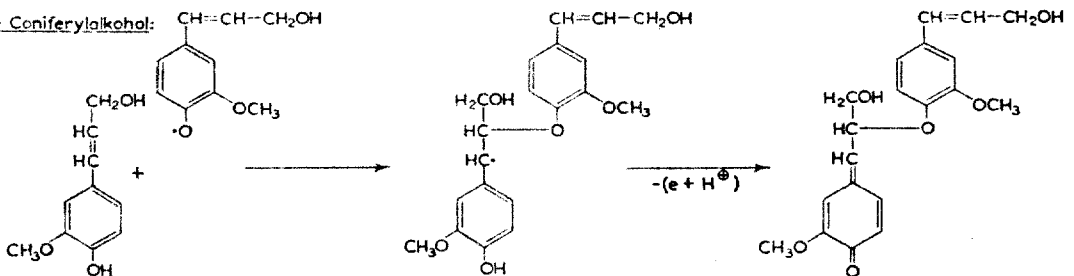


Fig. 6. Continued

A. Radikalpaarung:



B. Radikal + Coniferylalkohol:



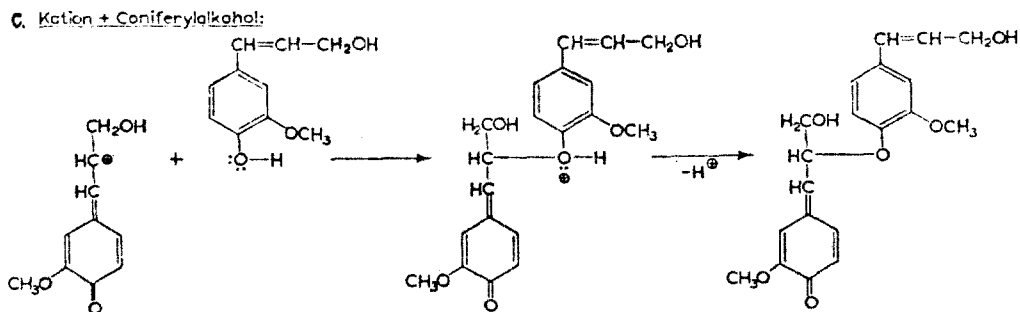


Fig. 8. Cation mechanism for the formation of β -arylether compound [from Adler et al. (1959)].

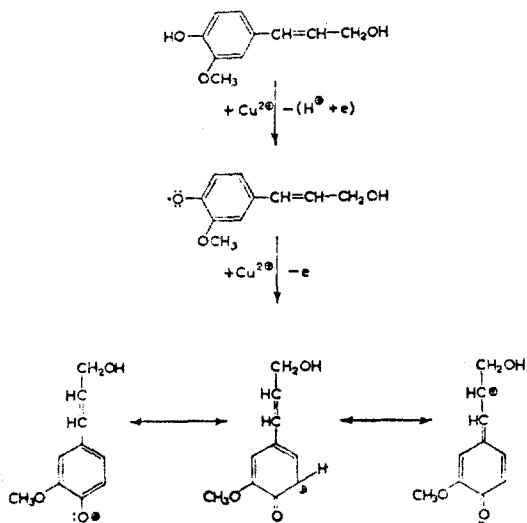


Fig. 7. Formation mechanism of coniferylalcohol cation [from Adler et al. (1959)].

으로 그 생성機構에 關하여 結合型別로 論하고져 한다. 우선,

1) Fig. 9는 荻山, 近藤^{10, 11)} 등이 1965년에 說明한 biphenyl 및 biphenyl ether 型 酸化物에 關한 生成機構이다. 即, radical β 와 γ 가 結合(coupling)하여 中間體를 形成하고, 이어서 酸化 및 methyl化되어 側鎖가 一部 끊어지면서 $C_5 - C_2$ (41) 및 $C_5 - C_1$ (42) 化合物이 生成된다는 機構이다. Fig. 10도 上記의 同一研究者^{12, 13)}들에 依한 것으로서, radical γ 와 α 가 結合하여 $C_4 - 0 - C_1$, $C_6 - 0 - C_4$ 型 中間體가 形成되고, 다시 酸化 methyl化되면 phenol性 OH基는 methyl基로 되고(置換되고)側鎖가 一部 끊어져서 目的하는 diphenyl ether (43, 44) 化合物이 生成될 수 있다고 說明하고 있다. Fig. 11도 마찬가지로 同一 R γ 가 radical coupling하여 $C_1 - C_1$ 과 $C_6 - C_6$ 結合化合物이 形成되고 이어서 methyl化, 酸化되

어 phenol性 OH基는 methyl基로 置換되고 側鎖는 一部 혹은 完全히 끊어져서 biphenyl (45, 46) 型 化合物이 生成된다는 機構이다.

2) Nimz¹⁴⁾는 1965年頃부터 percolation 法으로 數種의 lignin을 單離同定하였다. 그 중 $C_6 - C_3 - C_6$ 型 構造인 diarylpropane (28)을 처음 單離하고 Fig. 12에서 보는 것 같은 R δ 와 R γ 가 radical coupling後, 側鎖의 脫離에 依하여 diarylpropane ($\beta - 1$) 化合物이 生成되는 것이라고 說明하고 있다. 또한, 이 化合物의 生成機構에 對하여 Lundquist¹⁵⁾ 등도 다른 說明을 하고 있는데 脫離反應으로서 Lundquist의 說明이 可能性이 크다고 한다. 즉, 化合物(47)에 유사한 것을 單離한 事實이 있기 때문이다.

3) 榊原¹⁶⁾ 등은 水素化分解物의 $\beta - 6$ lignols의 生成機構로서 Fig. 13과 같이 提案하고 있다. 即, R δ 와 R γ 가 結合하여 $\beta - 6$ type의 中間體를 形成하고, 이것이 다시 水素化되어 $\beta - 6$ lignol (48)을 生成하고, 또한 脫水素化되어 isochroman 型 lignol (49)을 生成하게 된다고 說明하고 있다.

4) 青山¹⁷⁾은 溫和한 加水分解에서 單離한 $C_6 - C_3 - C_3$ 化合物을 Fig. 14와 같이 說明하고 있는데 即, R δ 가 dimer R γ 와 結合하고 이어 側鎖의 脫離가 일어나서 diarylpropane 構造(50)가 生成되며, 同時에 $C_6 - C_3 - C_3$ 化合物(51)이 生成된다고 說明하고 있는 構造이다.

5) 最近, 黃, 榊原¹⁸⁾ 등은 潤葉樹 水素化分解物에서 매우 興味있는 新結合 樣式인 $\gamma - 0 - 4$ 型 化合物(52)을 單離同定하였으며, 그 生成機構를 Fig. 15와 같이 說明하고 있다. 即, radical δ 의 水酸基가 δ' 와 같이 γ 位와 β 位에서 均衡을 이루다가 轉移되어 δ'' 로 되고, 이 δ'' radical과 α -radical이 coupling reaction 되고, 이어서 水이 附加되고 水素化에 依하여 H_2 가 添加되어 $\gamma - 0$

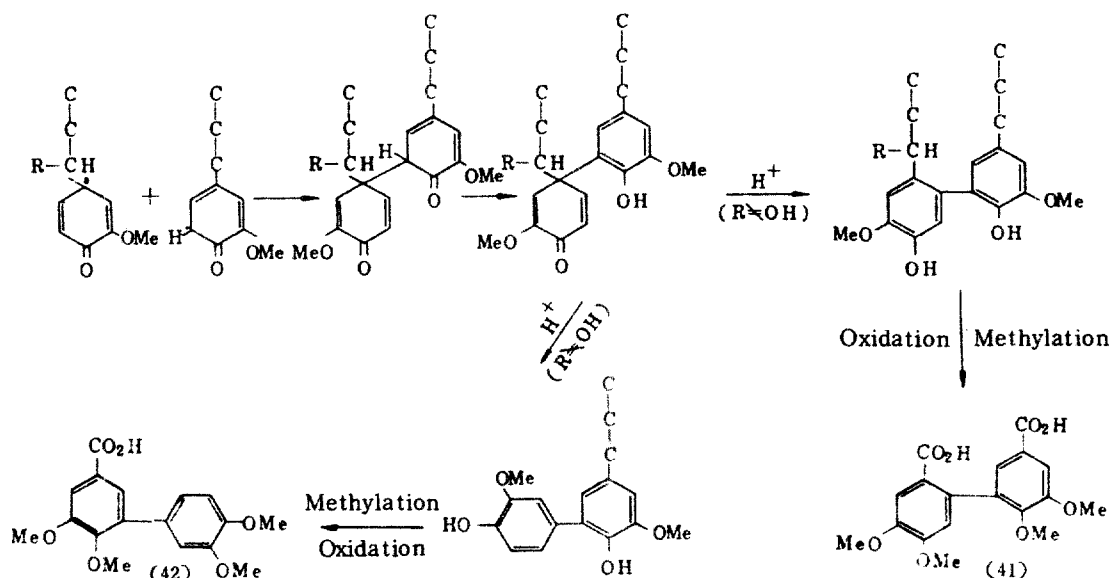


Fig. 9 Formation mechanism of biphenyl compound [from Kondo et al. (1965)].

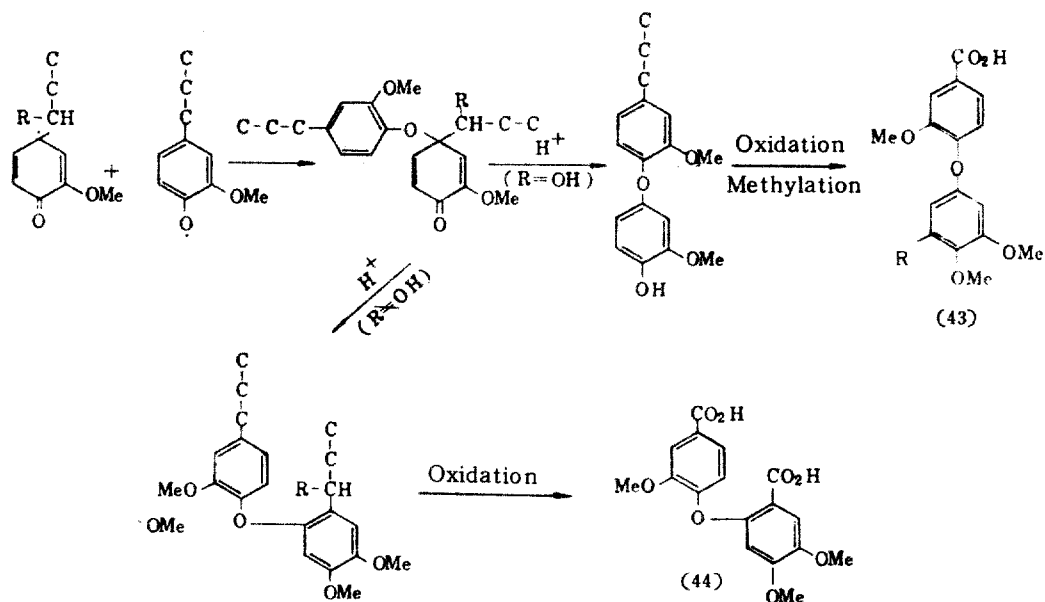


Fig.10 Formation mechanism of diphenylether compound [from Kondo et al. (1965)].

-4型化合物(52)이 생성된다는 것이다. 이化合物은 1928年 Freudenberg¹⁹⁾는 lignin 構造 모델에서 必要하게 되어 그 存在性을 提案하였으나 그後 다시 撤回했으며, 1960年에 Brauns^{20, 21)}도 다시 lignin 模式圖에서 γ -0-4型의 結合을 提案하였다. 그러므로, 이 γ -0-4 結合樣式의 發見으로 이들의 假定에 對한 強한 證據가 되었으며, 榊原²²⁾은 lignin 模式圖에 이 構造를 包含시켰다.

6) Fig. 16는 黃, 榊原²³⁾에 依하여 水素化 分解

物에서 單離同定한 新 diether type 化合物(53)의 生成機構이다. 一般의인 生成成에서는 芳香核의 水酸基에 對한 methylation이 hydroxylation보다 우선한다고 알려져 있으나 이 diether型 化合物의 生成機構를 생각하면 반드시 不變의 것은 아니라고 생각할 수 있다.

즉, radical δ 가 5-hydroxy coniferyl alcohol의 radical α 와 結合하여 α , β -diether型 2量體가 生成하는 것과, β -0-4型 2量體에

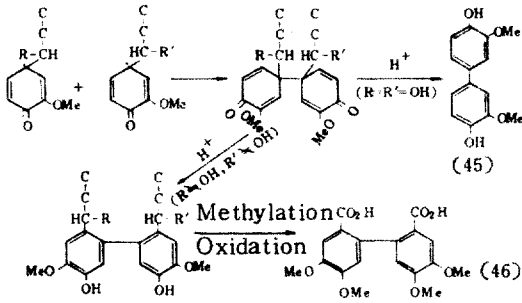


Fig.11 Formation mechanism of biphenyl compound [from Kondo et al. (1965)].

서 α 位의 水酸基와 다른 芳香核의 methoxyl 基에서 脫methanol이 일어나서 α, β -diether 化合物이 生成될 것이라고 提案하였다.

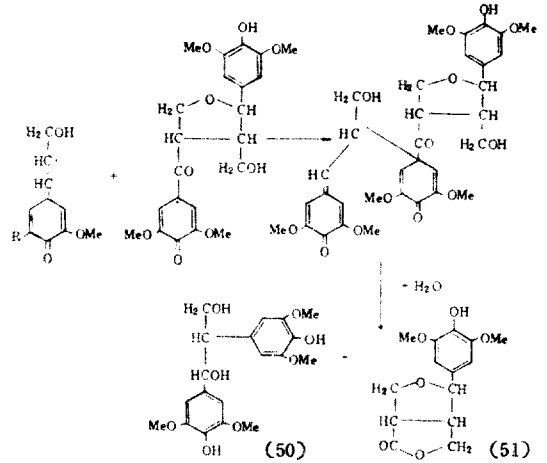


Fig.14. A proposed mechanism for the formation of diarylpropane and $C_6-C_3-C_3$ compound [from Aoyama et al. (1979)].

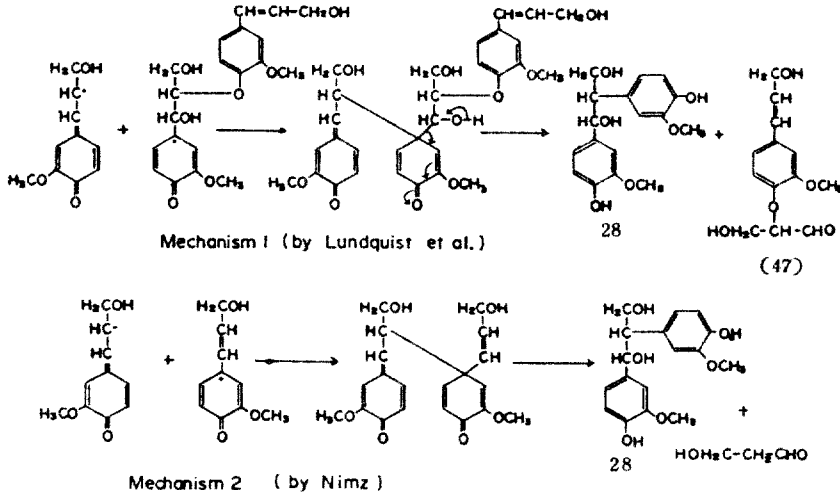


Fig.12 Formation mechanism of diarylpropanes [from Lundquist et al. and Nimz (1965)].

5. 結 論

以上과 같이 lignin 生合成 및 그 生成機構에 對하여 論하였는데, Freudenberg의 生合成 理論에 大部分 一致하는 것들이고 $\gamma-0-4$, α, β -diether型 化合物의 生成機構는 單純한 radical coupling 만에 依한 것이 아니고 轉移反應이라든가, 芳香環의 methylation이 hydroxylation보다 우선한다는 理論에 相反되는 點도 새롭게 檢討할 問題中の 하나라고 생각되어 진다. 또한, 이제까지 lignin化學構造解明이라는 命題下에 많은 研究結果, lignin 構造模式圖를 發表하였다.

즉, Freudenberg^{24, 8)}, Brauns²⁰⁾, Adler²⁵⁾, Fross²⁷⁾, Ludwig²⁶⁾, Nimz²⁸⁾, Sakakibara²²⁾, Glasser²⁹⁾ 등의 것들이 있는데 이中 Freudenberg, Nimz와 Sakakibara는 직접 本人 研究室에서 研究한 結果의 데이터를 分析 檢討한 後 lignin 模式圖를 組立하였으므로 가장 信賴性이 認定되고 있다. 最近 發見된 $\alpha-0-\gamma$ ³⁰⁾, $\gamma-0-4$, α, β -diether型의 結合樣式은 包含되어 있지 않는 상태이다. 그러나, Sakakibara는 $\alpha-0-\gamma$, $\gamma-0-4$ 型 結合樣式을 含有시켰으나 Freudenberg, Nimz는 含有시키지 못했으므로, 언젠가는 修正되어야 하리라 생각되어 진다. 또한 Glasser는 이제

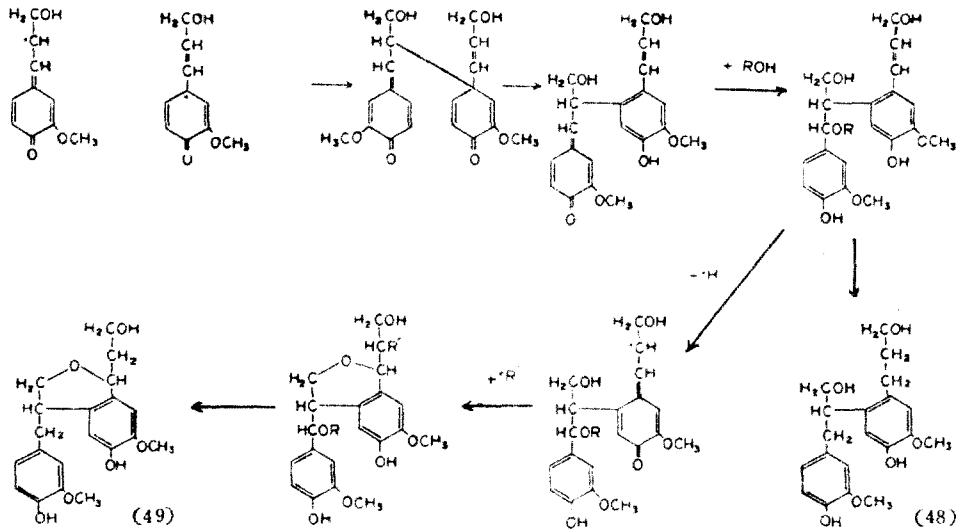


Fig.13 A proposed mechanism for the formation of β -6 dilignols [from Sakakibara (1977)].

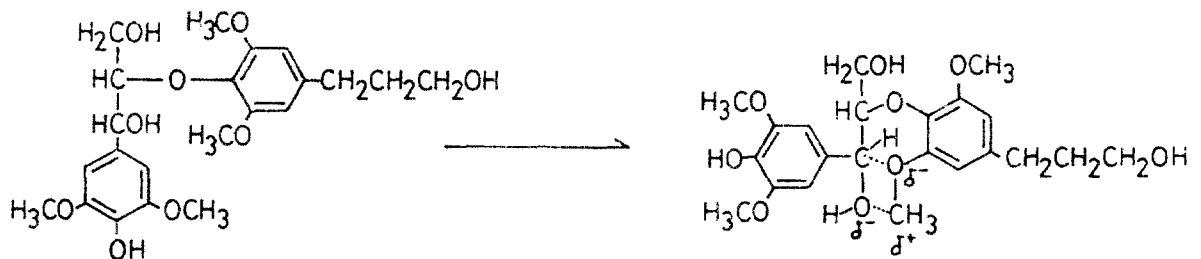
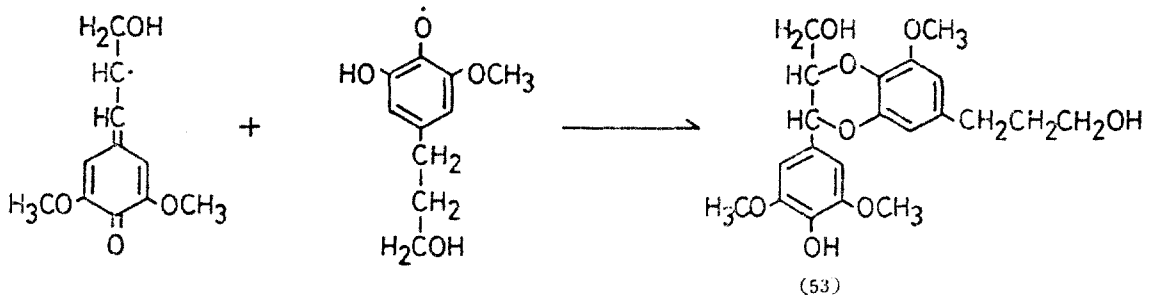


Fig.16 A Proposed mechanism (a and b) for the formation of 1-(2-hydroxypropyl)-methoxy-4, 5-bis(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-ethylenedioxy-benzene [from Hwang et al. (1981)].

까지發表된 모든 데이터를蒐集하여 computer에
依하여 82單位の 巨大한 lignin 模式圖를 發表
하였는데, 여기에 또 最近 興味있는 α -0- γ , γ -
0-4, α , β -diether 型의 結合樣式은 역시 含
有되어 있지 않기 때문에 이 模式도 언젠가는 修正

되어야 하리라고 생각되어 지며, 앞으로의 課題는
Freudenberg의 生合成理論을 中心으로, 새로운
化合物의 生合成과 各種의 lignin 單離方法으로 新
結合型 化合物을 發見하여 生合成理論과 竝立 研究
하는 길이 바람직하다고 생각되어 진다.

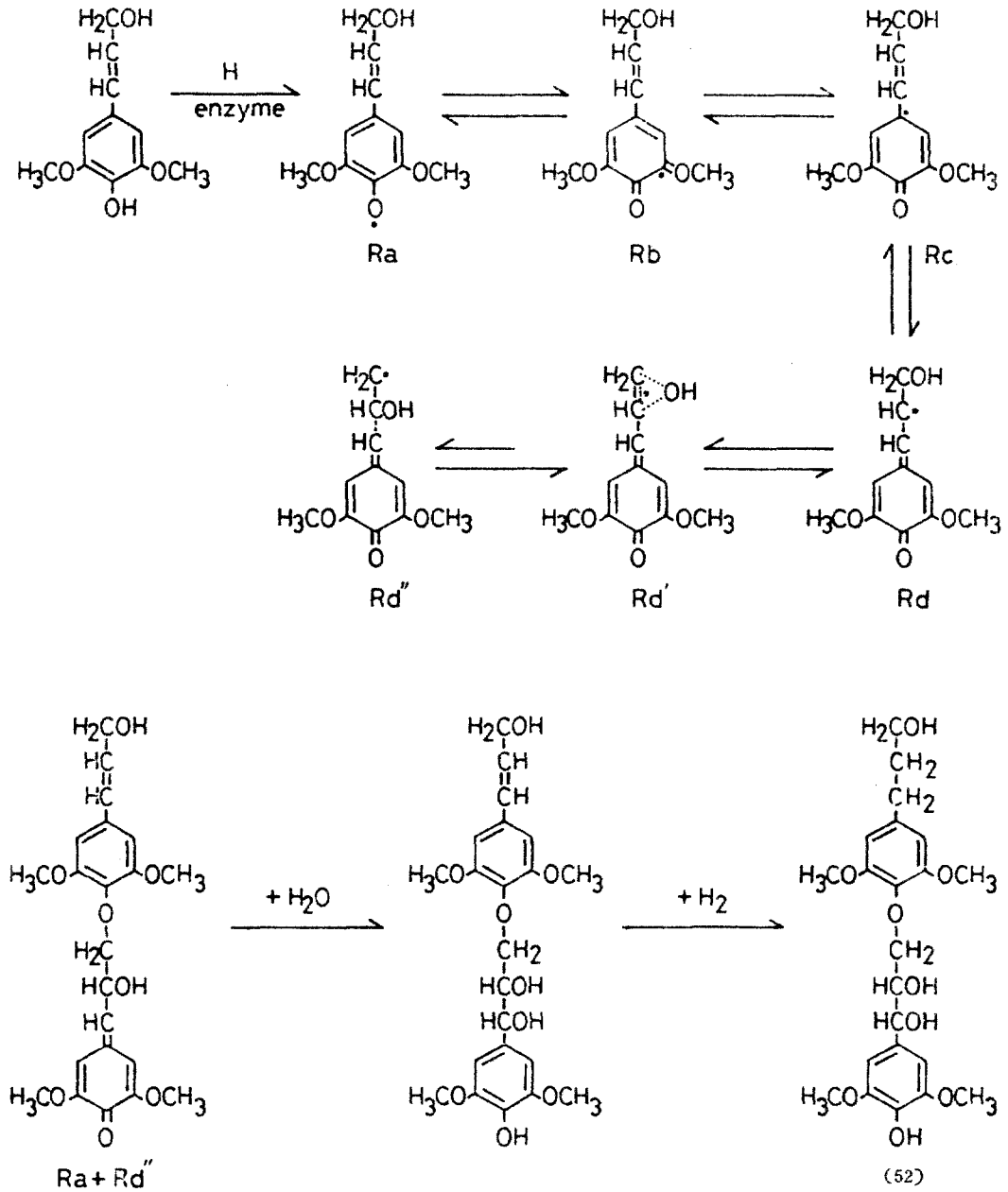


Fig.15 A proposed mechanism for the formation of syringylglycerol- γ -dihydroxysinapylalcohol ether [from Hwang et al. (1981)].

결국, 리그닌分子中의 모든 結合樣式과 側鎖構造, 이들의 量的比率 및 그 分布狀態등을 解明하는 일이며, 또한 리그닌과 他成分과의 化学的 關連性問題, 특히 LCC의 研究, 心材部리그닌과 抽出成分間의 結合의 存否등은 今後의 興味깊은 問題로서 남아 있다.

그리고 異常材와 正常材리그닌과의 詳細한 化学構造, 分子特性등의 比較研究등은 植物生理 및 生化学的 側面으로도 매우 重要한 것이다. 이러한 데이터들은 木材의 合理的 利用을 위한 基礎資料와 새로운 리그닌 利用을 위한 研究開發에도 緊要하게 쓰여지게 될 것이다.

引用文献

1. B. D. Davis : *Advances in Enzymol.*, 16, 247 (1955)
2. A. M. Boudet and R. Leeussan : *Planta*, 119, 71 (1974)
3. A. M. Boudet, R. Ranjeva and P. Gadal : *Phytochemistry*, 10, 997 (1971)
4. B. J. Finkle and R. F. Nelson : *Biochem. Biophys. Acta*, 78, 747 (1963)
5. B. J. Finkle and M. S. Masri : *Biochem. Biophys. Acta*, 85, 167 (1964)
6. 樋口隆昌 : 木材研究資料, 10, 1 (1976)
7. Y. Nakamura, H. Fushiki and T. Higuchi : *Phytochemistry*, 13, 1777 (1974)
8. K. Freudenberg and A. C. Neish : *Constitution and Biosynthesis of Lignin* Springer-Verlag 82 - 97 (1968)
9. E. Adler : *Biochemistry of Wood*, Pergamon Press, 137 - 153 (1959)
10. 荻山 一, 近藤民雄 : 木材誌, 11, 206 (1965)
11. 荻山 一, 近藤民雄 : 木材誌, 14, 31 (1968)
12. 荻山 一, 近藤民雄 : 木材誌, 14, 416 (1968)
13. 荻山 一, 近藤民雄 : 木材誌, 15, 331 (1969)
14. H. Nimz : *Chem. Ber.*, 99, 469 (1966)
15. K. Lundquist and G. E. Miksche : *Tetrahedron Lett.*, 25, 2131 (1965)
16. A. Sakakibara : *Recent Advances in Phytochemistry*, Plenum Pub. 11, 117 - 139 (1977)
17. M. Aoyama : *Res. Bull. of College Experiment Forests, Hokkaido University*, 261 (1980)
18. B-H, Hwang and A. Sakakibara : *Holzforchung*, 35(5), 229 (1981)
19. K. Freudenberg : *Tannin, Cellulose, Lignin*, Springer-Verlag. 133 (1933)
20. F. E. Brauns : *Holzforchung*, 16, 97 (1962)
21. I. A. Pearl : *The Chemistry of Lignin*, Marcel Dekker, 65 - 136 (1967)
22. A. Sakakibara : *Wood Science and Technology*, 14, 89 (1980)
23. B-H, Hwang and A. Sakakibara : *Holzforchung*, 35(6), 297 (1981)
24. K. Freudenberg : *Science*, 148, 595 (1965)
25. E. Adler : *Chem. Eng. News*, 34, 4776 (1956)
26. G. H. Ludwig, B. J. Nist, and J. L. Mc Carthy : *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1196 (1964)
27. K. Forss and K. E. Fremer : *Paperi Puu*, 47, 443 (1965)
28. H. Nimz : *Angew. Chem.*, 86, 336 (1974)
29. W. G. Glasser and H. R. Glasser : *Holzforchung*, 28, 5 (1974)
30. K. Sudo, B-H, Hwang and A. Sakakibara : *Mokuzai Gakkaishi*, 25(1), 61 (1979)