



Title	ジオキサン-水加水分解リグニンの化学的性質について
Author(s)	青山, 政和; AOYAMA, Masakazu; 榊原, 彰 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 31(3), 501-517
Issue Date	1974-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/20946">https://hdl.handle.net/2115/20946</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	31(3)_P501-517.pdf



# ジオキサン-水加水分解リグニンの 化学的性質について\*

青山政和\*\* 榊原 彰\*\*

## Chemical Properties of Dioxane-Water Hydrolysis Lignin Fractions\*

By

Masakazu AOYAMA\*\* and Akira SAKAKIBARA\*\*

### 目 次

1. 緒 言 .....	502
2. 実 験 .....	503
2.1 試料の調製 .....	503
2.2 ジオキサン-水による加水分解 .....	503
2.3 各フラクションのリグニン, 還元糖定量 .....	503
2.4 各吸収スペクトルの測定 .....	503
2.4.1 紫外線吸収スペクトル .....	503
2.4.2 赤外線吸収スペクトル .....	503
2.4.3 核磁気共鳴スペクトル .....	504
2.5 ゲルろ過 .....	504
2.5.1 MWL および DWHP-3 のゲルろ過 .....	504
2.5.2 DWHP-1 のゲルろ過 .....	504
2.6 ニトロベンゼン酸化 .....	504
2.6.1 バニリン定量条件 .....	504
2.6.2 バニリン酸定量条件 .....	504
2.7 エタノリシス .....	505
2.8 過マンガン酸カリウム酸化 .....	505
2.8.1 クラフト蒸解処理した酸化分解 .....	505
2.8.2 アルカリ加水分解処理した酸化分解 .....	505
2.8.3 定 量 条 件 .....	505
3. 結果および考察 .....	506

1974年7月31日受理

\* This report was presented at the 24th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society, 1974, Tokyo.

\*\* 北海道大学農学部林産学科木材化学教室

Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

3.1 各フラクションの収量およびリグニン, 還元糖量 .....	506
3.2 各吸収スペクトル .....	506
3.2.1 紫外線吸収スペクトル .....	506
3.2.2 赤外線吸収スペクトル .....	508
3.2.3 核磁気共鳴スペクトル .....	510
3.3 ゲルろ過 .....	511
3.4 ニトロベンゼン酸化 .....	513
3.5 エタノリシス .....	513
3.6 過マンガン酸カリウム酸化 .....	514
4. 摘 要 .....	515
文 献 .....	516
Summary .....	516

## 1. 緒 言

リグニンが3次元網状構造の巨大分子であり, 形態学的にも溶出困難な場所に存在しているため, リグニンを未変化のまま単離することは非常に困難であり, この困難性がリグニン化学の進歩を著しく遅らせてきた。

従来まで多くのリグニン単離法が提案されたが, それらの多くは単離処理中にかなりの化学変化を受けている。例えば, 比較的温和な条件で処理する酸化銅アンモニウムリグニン (cuoxam lignin) でさえリグニンの加水分解による縮合反応を避けることはできない<sup>1)</sup>。

一方 STAUDINGER<sup>2)</sup> らはトウヒ木粉を振動ボールミル中で 12~40 時間磨砕すると木粉の 30~50% が銅アンモニア溶液に溶解することを知った。また GROHN<sup>3)</sup> は 48 時間木粉を乾燥振動磨砕すると本来抽出されないリグニンのかなりの部分が有機溶媒に溶解することを示した。さらに BJÖRKMAN<sup>4)</sup> はトルエン中での磨砕後, ジオキサン-水 (9:1) で抽出し, 90% 酢酸, ジクロルエタン-エタノール (2:1), エーテル, 石油エーテルで精製し, クラーソンリグニン当り最大で 50% もの収量で Björkman Lignin (Milled Wood Lignin, 略語 MWL) を得た。この MWL は現在用いられているリグニン試料の中で最も化学変化が少ないと考えられ, リグニン化学構造研究に大きく寄与している。しかし BJÖRKMAN の方法は煩雑であり単離に長時間を要する。

一方榊原・中山<sup>5~7)</sup> はジオキサン-水による木粉の温和な加水分解で cinnamic alcohol 類の単離, 同定を行ったが, この加水分解で比較的分子量大いと思われるフラクションがかなりの収量で得られる。しかしこのフラクションの化学的性質についてはいまだ検討されていない。このフラクションが分光学的手段や酸化分解法を用いて MWL と比較し, よく一致する結果を得るならリグニン試料として研究に用いることが可能となろう。

以上のことを念頭におき, エゾマツ (*Picea jezoensis*) 木粉をジオキサン-水 (1:1) で加水分解し, それに続く分別で得た各フラクションと MWL の化学的性質を比較検討し報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

エゾマツ (*Picea jezoensis*) 鉋屑を Wiley mill にかけて 60メッシュの篩を通過した木粉を朝日奈式抽出器を用いて、アセトン-水 (9:1)、ベンゼン-エタノール (2:1)、95% エタノールで夫々 48 時間抽出した。

MWL の調製はおおむね Björkman<sup>4)</sup> の方法に準じて行い、各吸収スペクトル用の試料は Harkin<sup>8)</sup> の方法で精製した。

### 2.2 ジオキサン-水による加水分解

脱脂エゾマツ木粉 (絶乾重量 23.7 g) を 500 ml 容オートクレーブ中に入れ、ジオキサン-水 (1:1) 370 ml を加え、オートクレーブ内を窒素置換したのち 180°C、30 分の条件で加水分解した。加水分解で得た残さ木粉はさらに 2 回、合計 3 回加水分解を行った。

加水分解生成物の分別は Fig. 1 に示し、加水分解で生じた各フラクションは下記の略号で表わす。

加水分解残さ木粉: DWHP-R

エーテル可溶部: DWHP-1

水可溶部: DWHP-2

MWL 相当部: DWHP-3

ジクロロエタン-エタノール (2:1)

不溶部: DWHP-4

### 2.3 各フラクションのリグニン、還元糖定量

各フラクションのリグニン量はクラーソンリグニンとして定量し、ろ液の還元糖をベルトラン法で定量した。

### 2.4 各吸収スペクトルの測定

#### 2.4.1 紫外線吸収スペクトル

試料約 1 mg をジオキサン、ジオキサン-水 (1:1) に溶解し全量を 25 ml として測定した。また 3% NaOH を数滴加えアルカリシフトさせ Goldschmid<sup>9)</sup> の方法でフェノール性水酸基を定量した。

測定装置は EPU-2A 型日立分光光度計である。

#### 2.4.2 赤外線吸収スペクトル

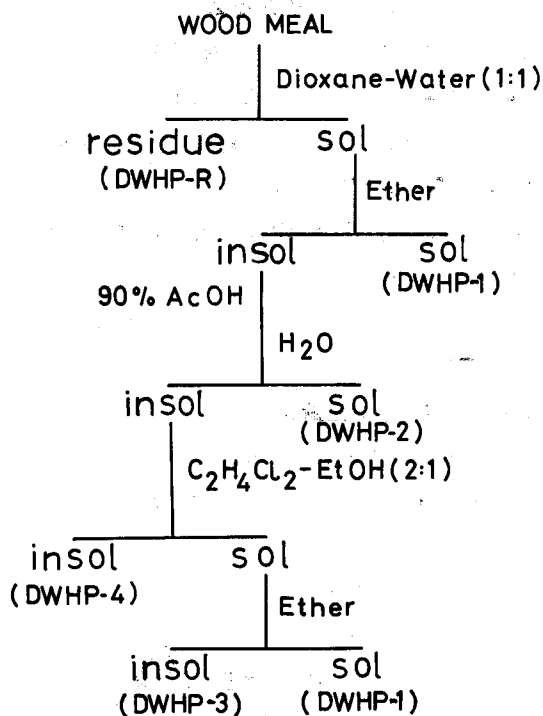


Fig. 1. Fractionation of hydrolysis product.

試料約 2 mg を約 300 mg の KBr 粉末中に加え、高真空、高圧下で約 15 分間圧縮し測定した。

測定装置は 215 HITACHI Grating infrared spectrophotometer である。

### 2.4.3 核磁気共鳴スペクトル

各試料約 100 mg を無水酢酸-ピリジン系でアセチル化し、アセチル化物を数回 n-ヘキサンで洗浄し乾燥させたのち  $\text{CDCl}_3$  に溶解し日立高分解能核磁気共鳴装置で測定した。

## 2.5 ゲルろ過

### 2.5.1 MWL および DWHP-3 のゲルろ過

ジメチルホルムアミド-水 (1:1) に十分膨潤させたセファデックス G-100 をカラムにつめ、試料約 30 mg をチャージし流速毎時 1 ml で展開した。標品はブルーデキストラン (MW,  $2 \times 10^6$ )、イエローデキストラン (MW,  $2 \times 10^4$ ) およびビタミン B<sub>12</sub> (MW, 1357) を用いた。

### 2.5.2 DWHP-1 のゲルろ過

ジオキサン-水 (1:1) に十分膨潤させたセファデックス LH-20 をカラムにつめ、試料約 240 mg をチャージし、流速毎時 6 ml で展開した。標品として dihydroconiferyl alcohol と 4, 4'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxy-5, 5'-dipropanol-biphenyl を用いた。

## 2.6 ニトロベンゼン酸化

試料約 200 mg (DWHP-2 は約 1 g) を 20 ml 容マイクロボンベ中に入れ、2N NaOH を 15 ml, ニトロベンゼン 1 ml を加え、170°C で 2.5 時間反応し、反応生成物を 48 時間強塩基性下でエーテル抽出し、さらに pH 2 とし 48 時間エーテル抽出し、この酸性エーテル抽出物をガスクロマトグラフィーで定量した。

### 2.6.1 バニリン定量条件

固定相担体: Celite 545 sk

固定相液体: シリコングリース, 25%

カラム長: 2 m

カラム温度: 210°C

注入温度: 240°C

キャリアーガス: 窒素 (流量, 65 ml/min)

### 2.6.2 バニリン酸定量条件

バニリン酸はジアゾメタンでメチル化しベラトルム酸メチルエステルとして定量した。

固定相担体: Gaschrom P

固定相液体: シリコングリース, 10%

カラム長: 2 m

カラム温度: 200°C

注入温度: 230°C

キャリアーガス：窒素 (流量, 65 ml/min)

## 2.7 エタノリシス

約 300 mg のリグニンを含む試料に 3% エタノール性塩酸 15 ml を加え、ガラスアンプル中に封入し 100°C で 48 時間反応し、反応後生成物をろ過し、ろ液を 48 時間エーテル抽出し、このエーテル抽出物をガスクロマトグラフィーで定量した。定量条件はバニリンの定量で用いた条件と同じである。

## 2.8 過マンガン酸カリウム酸化

酸化分解法は LARSSON, MIKSCHÉ<sup>10)</sup> の過マンガン酸カリウムと過酸化水素水による 2 段階酸化分解法を用いた。またメチル化物の中間処理として LARSSON, MIKSCHÉ<sup>11)</sup> のクラフト蒸解と FREUDENBERG, CHEN<sup>12)</sup> のアルカリ加水分解を用いた。

### 2.8.1 クラフト蒸解処理した酸化分解

クラフト蒸解処理したリグニンとして 100 mg のリグニンを含む試料に蒸解液 (100 ml の水に 3.5 g の NaOH と 3.1 g の  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を加えて調製する) 10 ml を加え、20 ml 容マイクロポンベ中で 170°C で 3 時間蒸解し、中和した後濃縮しジメチル硫酸と 45% KOH で 2 回メチル化した。メチル化物を pH 12 の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中で 5% 過マンガン酸カリウムで酸化分解し熱ろ過で二酸化マンガンを除いた後エーテル抽出して中性部を除き中和、濃縮した。さらに濃縮液を 1N NaOH で pH 10 とし過酸化水素水を加え 30 分放置後すみやかに 50°C まで加温し  $\text{SO}_2$  を通じ酸性化した。これをクロロホルム-アセトン (1:1) で数回有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮乾固した。この乾固物をジアズメタンでメチル化しガスクロマトグラフィーで定量した。

### 2.8.2 アルカリ加水分解処理した酸化分解

試料をジメチル硫酸と 45% KOH でメチル化し、試料 5 g につき 20 g の KOH と 8 ml の水を加えオイルバス中で激しく攪拌しながら 170°C, 1.5 時間加水分解し、加水分解後中和し、さらにジメチル硫酸と 45% KOH でメチル化した。メチル化後はクラフト蒸解した試料と同様に酸化分解した。

### 2.8.3 定量条件

ペラトルム酸、イソヘミピン酸、メタヘミピン酸の各メチルエステルの定量条件はバニリン酸定量で用いた条件と同じである。また dehydrodiveratric acid methyl ester の定量は次の条件で行った。

固定相担体：Cromosorb G. AW

固定相液体：シリコン SE30, 1.5%

カラム長：1 m

カラム温度：230°C

注入温度: 270°C

キャリアーガス: 窒素 (流量, 25 ml/min)

### 3. 結果および考察

#### 3.1 各フラクションの収量, リグニンおよび還元糖量

各フラクションの収量, クラーソンリグニン量および還元糖量を Table 1 に示す。

ジオキサン-水 (1:1) による木粉の加水分解で, 分解率は 10% 程度と考えられている。本実験では同一木粉を 3 回加水分解しているので DWHP-R の対木粉収量 72.7% は妥当な値である。また比較的 low molecular weight と考えられる DWHP-1 と high molecular weight と考えられる DWHP-3 がよく似た収量で得られた。

以前榊原<sup>5)</sup>らはジオキサン-水による加水分解機構が  $\alpha$ -アリルエーテル結合の開裂であることを示した。従って木粉の加水分解の回数をさらに多くしても DWHP-1 の収量増加は期待できない。これとは逆に DWHP-3 の収量増加は期待できる。これらの傾向はあらかじめ行った予備実験で観察できた。

おのおののフラクションにおいてクラーソンリグニンと還元糖量の合計が 100% に満たないのは還元糖定量でベルトラン法を用いたことおよび還元糖量をグルコース当りとして算出したためである。

リグニンとヘミセルロースとの間に化学結合の可能性があり, また木材中には約 10% のペントザンが含まれていることから, リグニンと結合している糖定量にベルトラン法を用いることは不適當と考えられる。

Table 1. Yields and lignin and sugar contents of various fractions

Wood fraction	Yield of each fraction, % of original wood	Lignin content, % of each fraction	Sugar content, % of each fraction
MWL	—	87.1	8.6
DWHP-1	3.8	—	—
DWHP-2	15.5	14.2	55.4
DWHP-3	3.4	91.0	2.0
DWHP-4	2.6	53.5	30.3
DWHP-R	72.7	23.6	—
Original wood	100.0	28.9	—

#### 3.2 各吸収スペクトル

##### 3.2.1 紫外線吸収スペクトル

各フラクションの紫外線吸収スペクトルを Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

各フラクションとも 277~281 m $\mu$  にベンズノイドバンド, 230~240 m $\mu$  にエチレンバンドに由来する吸収を示している。また  $\Delta\epsilon$  曲線 (ionization difference curve) では 300 m $\mu$  と 250 m $\mu$

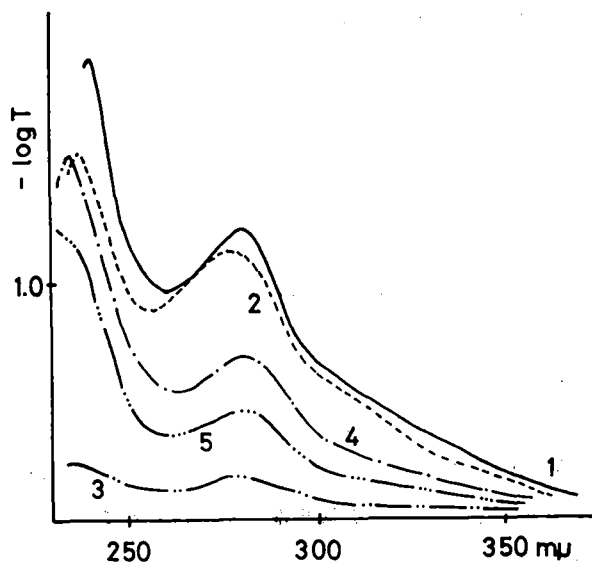


Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra.

Curve 1: MWL; curve 2: DWHP-1; curve 3: DWHP-2;  
curve 4: DWHP-3; curve 5: DWHP-4.

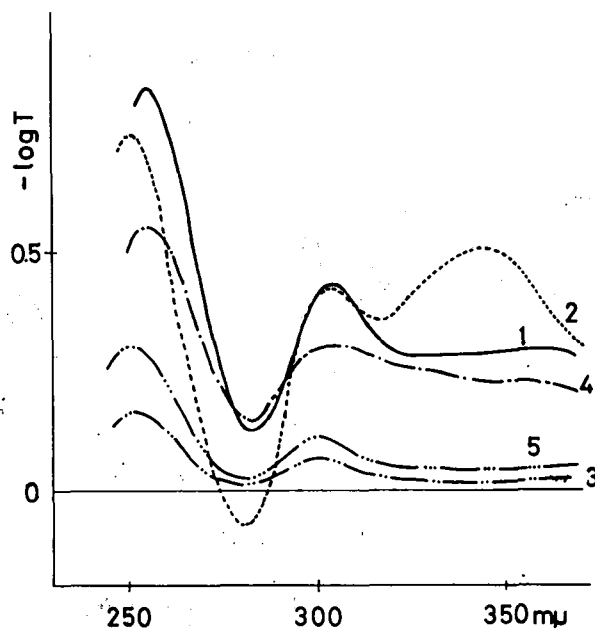


Fig. 3. Ionization difference curve.

Curve 1: MWL; curve 2: DWHP-1; curve 3: DWHP-2;  
curve 4: DWHP-3; curve 5: DWHP-4.

Table 2. Spectrophotometric determination of phenolic hydroxyl groups

Wood fraction	Wave length of $\Delta a$ max (m $\mu$ )	$\Delta a$ max	Phenolic OH, (%)*
MWL	299	6.88	2.86
DWHP-1	302	6.88	2.86
DWHP-2	297	1.89	0.78
DWHP-3	303	6.83	2.83
DWHP-4	299	2.84	1.18

\* Phenolic OH =  $\Delta a$  max  $\times$  17/41.

付近に極大, 280 m $\mu$  に極小がみられる。

各フラクションのフェノール性水酸基量を Table 2 に示す。

DWHP-1 および DWHP-3 は MWL とほぼ同量のフェノール性水酸基を有している。また DWHP-2 や DWHP-4 のフェノール性水酸基量が少ないことは, これらのフラクションのリグニン量が少ないためである。

DWHP-1 の  $\Delta \epsilon$  曲線で 350 m $\mu$  付近に明瞭な極大がみられる。これは共役二重結合や共役カルボニル基に由来するものと考えられる。従ってこのフラクションは他のフラクションよりこれらの官能基に富んでいると思われる。

### 3.2.2 赤外線吸収スペクトル

各フラクションの赤外線吸収スペクトルを Fig. 4, Fig. 5 に示す。

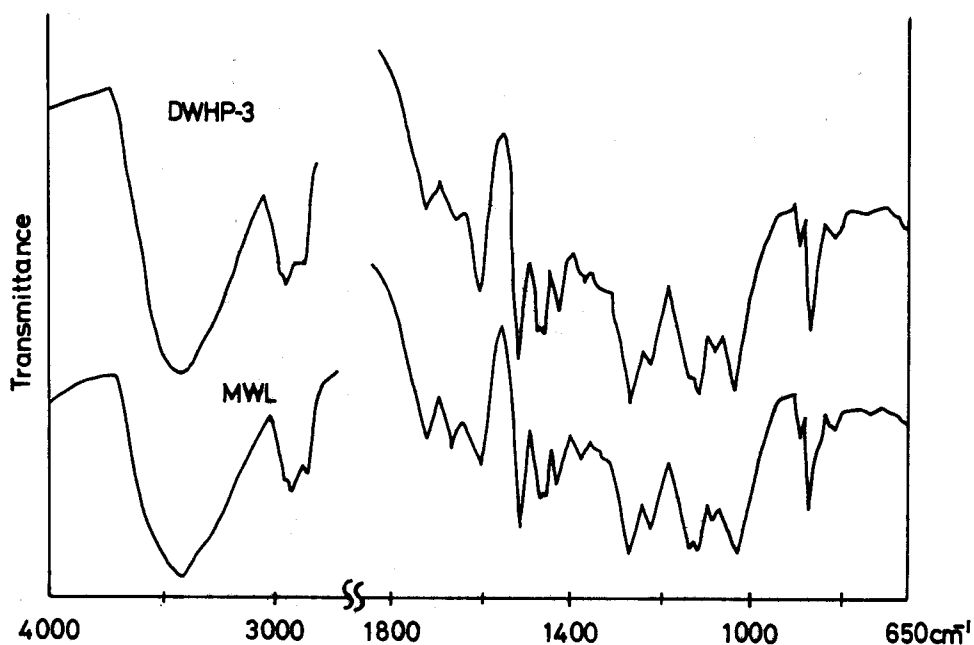


Fig. 4. Infrared spectra of DWHP-3 and MWL.

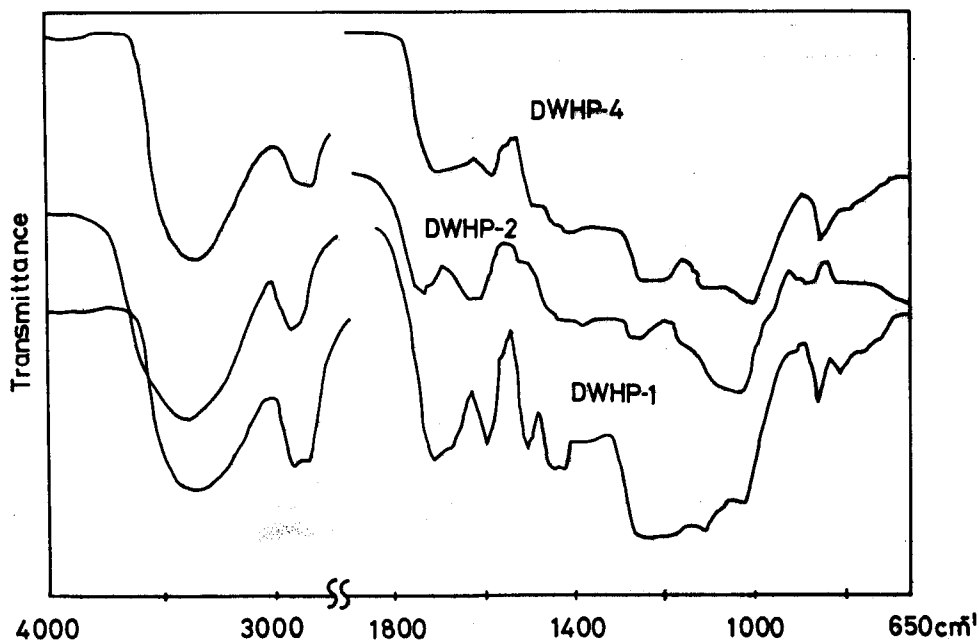


Fig. 5. Infrared spectra of DWHP-1, -2 and -4.

MWL と DWHP-3 を比較するとほとんどの吸収が一致しており、個々の吸収強度にやや相違があるが定性的に一致していると言える。

DWHP-2 と DWHP-4 のスペクトルもよく類似している。しかしこの二つのフラクションの  $1800\text{ cm}^{-1}$  より長波長の吸収を帰属することは困難である。Table 1 から明らかなようにこの二つのフラクションはかなりの糖を含んでいて、糖とリグニンの吸収が重複しているため不明瞭なスペクトルになったと思われる。

DWHP-1 の赤外線吸収スペクトルでは水酸基 ( $3400\text{ cm}^{-1}$ )、メチル・メチレン基 ( $2900, 2850\text{ cm}^{-1}$ )、カルボニル基 ( $1720, 1660\text{ cm}^{-1}$ )、ベンゼン核 ( $1600, 1510\text{ cm}^{-1}$ )、C-H 変角振動 ( $1460, 1370\text{ cm}^{-1}$ ) に由来する吸収がみられるが、 $1400\sim 900\text{ cm}^{-1}$  のいわゆる指紋領域では非常にブロードなスペクトルとなり、このことはこのフラクションが低分子のリグニンフラグメン

Table 3.  $A_1/A_{1510\text{cm}^{-1}}$  of DWHP-3 and MWL

Wave length ( $\text{cm}^{-1}$ )	DWHP-3	MWL	Wave length ( $\text{cm}^{-1}$ )	DWHP-3	MWL
1720	0.43	0.61	1370	0.09	0.11
1660	0.43	0.65	1270	1.04	0.82
1600	0.74	0.75	1220	0.67	0.51
1510	1.00	1.00	1140	0.66	0.50
1470	0.36	0.13	1080	0.15	0.17
1450	0.24	0.26	1030	0.72	0.67
1420	0.41	0.46			

Table 4. Assignment of infrared absorption band in lignin

Position in $\text{cm}^{-1}$	Band origin
3400	OH-stretching (H-bonded).
2940, 2850	OH-stretching in methyl and methylene.
1720	carbonyl stretching (unconjugated ketone and carboxyl).
1660	carbonyl stretching (para substituted aryl ketone).
1600, 1510, 1420	aromatic skeletal vibration.
1460, 1370	C-H deformation.
1270, 1220	guaiacyl ring breathing with C-O stretching.
1140	aromatic C-H inplane deformation (guaiacyl type).
1080	C-O deformation, secondary alcohol and aliphatic ether.
1030	aromatic C-H inplane deformation (guaiacyl type), and C-O deformation, primary alcohol.

ト混合物であるため各吸収が重複していることによるのであろう。

MWL と DWHP-3 は前述したように定性的には一致していたが、各吸収と  $1510 \text{ cm}^{-1}$  の吸収との比 ( $A_1/A_{1510 \text{ cm}^{-1}}$ )<sup>13,14)</sup> をとり、量的関係を比較してみた (Table 3)。その結果カルボニル吸収 ( $1720, 1660 \text{ cm}^{-1}$ ) では MWL が DWHP-3 より大きな値を示し、これは MWL が DWHP-3 よりカルボニル基を多く含んでいることを意味するが、MWL 調製の磨砕時に窒素置換しなかったため一部酸化を受けたためと考えられる。一方  $1270 \text{ cm}^{-1}$  と  $1220 \text{ cm}^{-1}$  のグアヤシル核 C-O 伸縮振動や  $1140 \text{ cm}^{-1}$  の芳香核 C-H 面内変角振動の値は DWHP-3 が MWL より大きな値を示した。

各吸収の帰属は HERERT<sup>15)</sup> によった (Table 4)。

### 3.2.3 核磁気共鳴スペクトル

DWHP-1, DWHP-3 および MWL のアセチル化物の核磁気共鳴スペクトルを Fig. 6 に示す。また LUDWIG<sup>16)</sup> らのプロトン化学シフトに基づいて算出した相対的なプロトン強度を Table 5 に示した。

MWL と DWHP-3 はほぼ類似した核磁気共鳴スペクトルを与えるが、MWL はベンジル性プロトンやフェノール性アセトキシルプロトンをやや多く含んでいる。MWL がフェノール性水酸基をわずかではあるが多く含んでいることは、紫外線吸収スペクトルの  $\Delta \epsilon_{\lambda}$  曲線の結果を裏づけるものである。

DWHP-1 は上記の2試料と比較してかなり異なる結果を与えた。特にフェノール性アセトキシルプロトンや、高度に遮蔽されたプロトンを多く含んでいる。このフラクションのフェノール性水酸基が大なることは紫外線吸収スペクトルでの結果と一致しているが、アセチル化した試料を数回 *n*-ヘキサンで洗浄したにもかかわらず10%以上の高度に遮蔽されたプロトンが存在している。このプロトンの由来については明らかでないが、このフラクションが飽和し

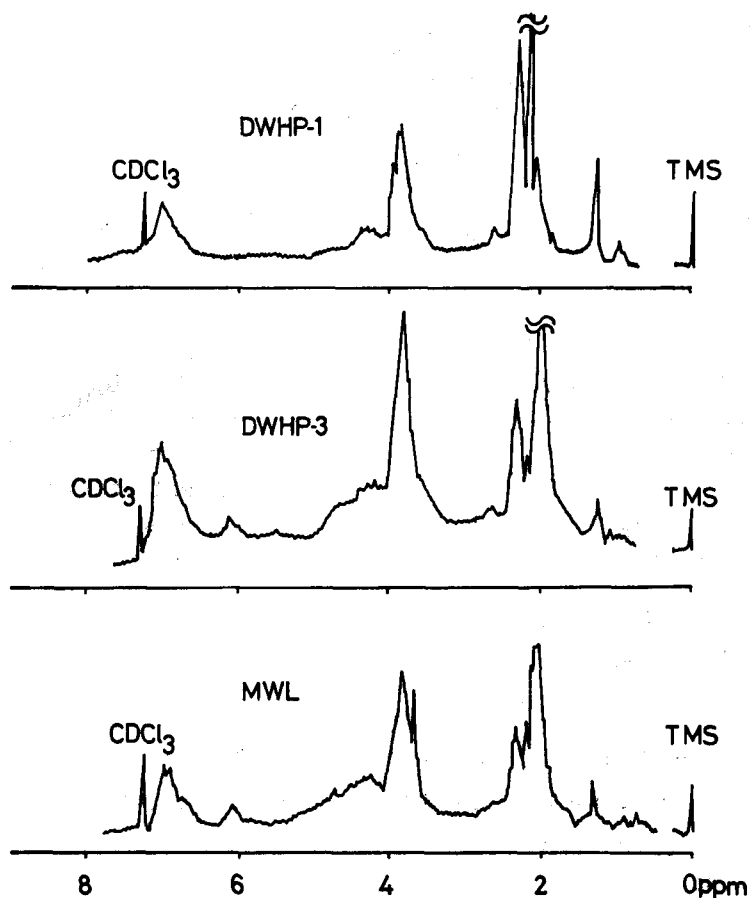


Fig. 6. NMR spectra of acetylated DWHP-1, -3 and MWL.

Table 5. Percentages of total signal from protons in acetylated sample which fall within various ranges of ppm-values

PPM-value	proton types	DWHP-1	DWHP-3	MWL
8.00-6.28	aromatic and $\alpha$ -vinylic	11.0	16.3	13.1
6.28-5.74	$\beta$ -vinylic and benzylic	2.0	2.1	2.9
5.74-5.18	benzylic	2.0	1.4	2.5
5.18-2.50	methoxyl and most side-chain	38.0	45.9	46.7
2.50-2.19	aromatic acetoxy	13.3	6.9	7.0
2.19-1.58	aliphatic acetoxy	22.4	26.4	24.6
1.53-0.38	highly shielded aliphatic	11.4	2.8	3.3

たアルキル側鎖をかなり有している可能性も否定できない。

### 3.3 ゲルろ過

ゲルろ過の溶出曲線を Fig. 7, Fig. 8 に示す。

DWHP-3 と MWL の溶出曲線を見ると両試料とも 280 m $\mu$  に吸収をもつ溶液が約 10 時間

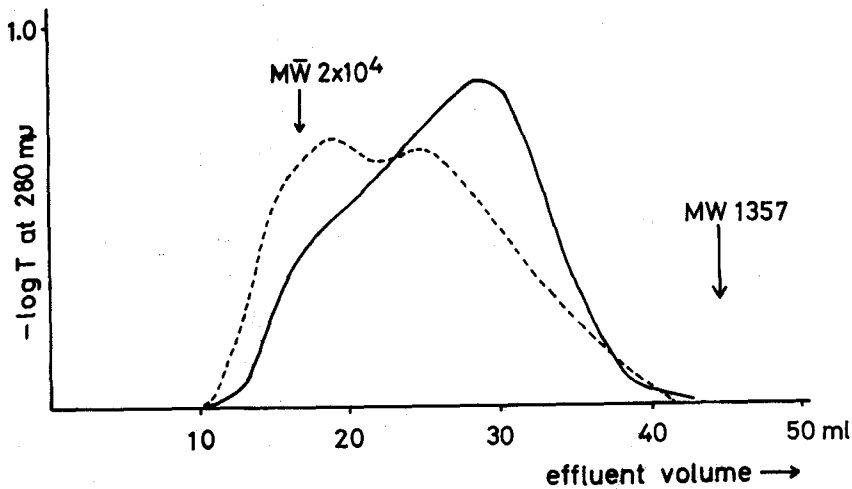


Fig. 7. Gel filtration of DWHP-3(—) and MWL(---).  
Gel material: Sephadex G100. Eluting solvent: DMF-H<sub>2</sub>O(1:1).

後に流出し始め、大部分が流出し終ったのは40時間後である。溶出範囲は両試料とも同じであるが、DWHP-3の溶出ピークがMWLのそれより低分子側にあることからDWHP-3はMWLよりやや低分子化していると思われる。

DWHP-1の溶出曲線で溶出容積が410 mlと360 mlの所にピークがあり、これらは各々フェニールプロパンの単量体および2量体のピークと思われる。また標品として用いた dihydro coniferyl alcohol が溶出した後大きなピークがみられる。このフラクションを集め薄層クロマトグラフィー(展開溶媒; トルエン:ギ酸:ギ酸エチル=5:1:4)とペーパークロマトグラフィー(展開溶媒; キシレン:ジメチルホルアミド=9:2)で調べるとバニリン、バニリン酸に相当する

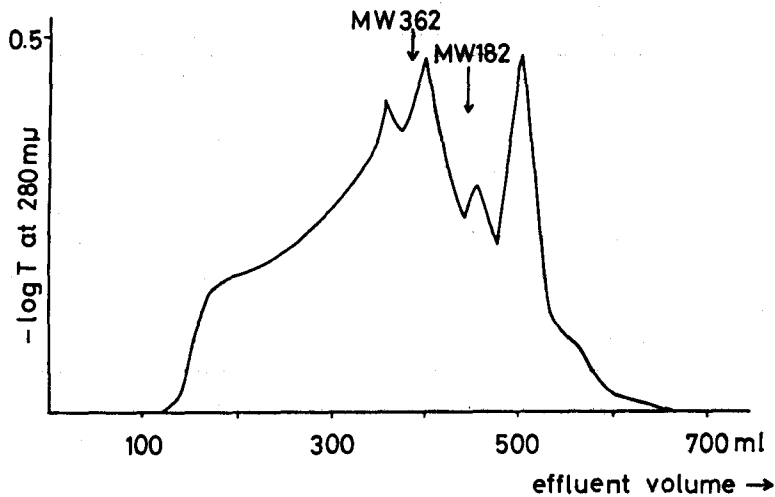


Fig. 8. Gel filtration of DWHP-1.  
Gel material: Sephadex LH20. Eluting solvent: Dioxane-H<sub>2</sub>O(1:1).

スポットが認められた。従ってこのピークは C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> からなる分解物のピークと思われる。

### 3.4 ニトロベンゼン酸化

ニトロベンゼン酸化で生じたバニリンとバニリン酸の収量を Table 6 に示す。

実験結果全体をみるとややバニリン酸収量が過大である。マイクロ法では比較的多量のバニリン酸を与える傾向があるようである。

MWL と DWHP-3 を比較すると MWL のバニリン収量が低く、逆にバニリン酸の収量が大きい。

ニトロベンゼン酸化で特に注目すべきことは DWHP-2 のバニリンとバニリン酸の収量である。マイクロ法では比較的バニリン酸を生じやすいとはいえバニリン 3.0%、バニリン酸 17.1% の値は、このフラクションが他のフラクションとくらべかなり特殊な構造を有することを示している。これについてはエタノリシスや過マンガン酸カリウム酸化結果と関連して後述する。

Table 6. Yields of nitrobenzene oxidation products

Wood fraction	Vanillin, % of lignin	Vanillic acid, % of lignin	Total yield, % of lignin
Original wood	17.6	9.6	27.2
MWL	14.5	10.2	24.7
DWHP-2	3.0	17.1	20.1
HWHP-3	22.2	8.9	31.1

### 3.5 エタノリシス

エタノリシスの結果を Table 7 に示す。

エタノリシス生成物のガスクロマトグラムには定量した 4 種の Hibbert のケトン以外に多数の単量体と思われるピークが見られたが、それらについては検討しなかった。定量した 4 種の単量体間では転移が容易であるため、個々の単量体ではなく 4 種のケトンの合計収量により評価するのが妥当と思われる。

エタノリシス結果で注目すべきことは DWHP-2 および DWHP-R の合計収量である。双方とも合計収量が木粉よりわずかに小さいが MWL や DWHP-3 より大きな値を示した。

以前に松倉・榊原<sup>17)</sup> はエゾマツの MWL と LCC および残さ木粉のエタノリシスで残さ木粉のケトン収量が他の 2 試料にくらべ極端に少なかったことから、残さ木粉中に guaiacyl-glycerol- $\beta$ -aryl ether 型構造がごくわずかしかな存在していないと推定した。我々の実験では、DWHP-R から LCC 部を抽出していないためこのフラクション中に LCC 部が残存しているが両者間の差は特異である。これはジオキサン-水による加水分解と磨砕抽出との機構的な差に起因するものと考えられる。

DWHP-2 はニトロベンゼン酸化で他のフラクションと非常に異なった結果を示し、従って、それはかなり特殊な構造を有すると述べたが、エタノリシスの結果からみると、やはり

Table 7. Yields of ethanolysis products

Wood fraction	Guaiacyl acetone, % of lignin	Vanilloyl acetyl, % of lignin	2-Ethoxyl-1-guaiacyl- 1-propanone, % of lignin	1-Ethoxy-1-guaiacyl- 2-propanone, % of lignin
Original wood	2.1	4.5	3.9	trace
MWL	2.1	5.3	1.7	trace
DWHP-2	3.9	3.5	2.1	0.2
DWHP-3	1.1	5.1	2.0	trace
DWHP-R	3.9	4.8	1.5	trace

guaiacylglycerol- $\beta$ -aryl ether 構造が基本的な骨格単位であることを示している。

DWHP-3 と MWL を比較すると合計収量では MWL がやや大きい値をとっているが、これはある程度加水分解の影響によるものと考えられることができる。

### 3.6 過マンガン酸カリウム酸化

過マンガン酸カリウム酸化の結果を Table 8 に示す。

従来までリグニンの構造研究に対し過マンガン酸カリウム酸化は非常に重要な知見を与えながらも収量が低いという欠点があった。

一方 LARSSON, MIKSCHÉ<sup>10)</sup> は pH 11~12 で過マンガン酸カリウム, pH 10~11 で過酸化水素処理の2段階酸化法で分解酸の収量を著しく増大させた。彼らの方法では2次の分解物を生じる危険性が減少し、かつ分解物の収量が増大したため、リグニン構造研究に一層有効な手段となった。

MWL と DWHP-3 を比較してみると、それほど分解酸の収量に差はみられない。ただ DWHP-3 の場合、ベラトルム酸の収量が大きい値を示している。しかし非縮合型構造から由来するベラトルム酸に対する他の3つの酸(イソヘミピン酸, メタヘミピン酸, dehydrodiveratric acid) の収量比をみると、MWL が DWHP-3 よりイソヘミピン酸を多く与えている。従って MWL が DWHP-3 よりやや縮合型構造(ベンゼン核 C<sub>5</sub> 位での縮合型構造)に富んでいるといえる。

一方 DWHP-2 は MWL や DWHP-3 と比較して縮合型構造に由来する酸の収量が大きく、またそれらのベラトルム酸に対する比も大きい。特にメタヘミピン酸の場合は顕著である。エタノリシスの結果からこのフラクションの主要な結合様式が guaiacylglycerol- $\beta$ -aryl ether 結合である。一般にリグニンの約30%が arylglycerol- $\beta$ -aryl ether 構造であると言われていいる。従ってこのフラクションは残りの約70%のリグニン部分中に縮合型構造を多く含んでいると考えられる。

DWHP-R と木粉の酸化分解結果を比較すると、DWHP-R の方が縮合型構造に富んでいる。

木粉と DWHP-R のメチル化中間処理としてアルカリ加水分解を用いたが、木粉のイソヘ

Table 8. Yields of  $\text{KMnO}_4$  oxidation products

Wood fraction	Veratric acid (I) % of lignin	Isohemipinic acid (II)		Metahemipinic acid (III)		Dehydrodiveratric acid (IV)	
		% of lignin	(II/I)	% of lignin	(III/I)	% of lignin	(IV/I)
MWL (a)	15.0	3.6	0.24	0.3	0.02	2.7	0.18
DWHP-2 (a)	13.5	4.2	0.31	1.5	0.11	3.9	0.29
DWHP-3 (a)	18.9	3.3	0.17	0.3	0.02	3.2	0.17
Original wood (b)	7.9	3.6	0.42	trace	0.00	1.7	0.22
DWHP-R (b)	8.7	2.4	0.28	2.5	0.29	2.4	0.28

(a) Subjected kraft cooking.

(b) Subjected alkaline hydrolysis.

ミピン酸の収量が高いことやベラトルム酸の収量が低いことを考えると、アルカリ加水分解中にかかなりの2次縮合が起こっている可能性もある。従って前処理としてクラフト蒸解の方がアルカリ加水分解より優れていると思われる。

#### 4. 摘 要

エゾマツ (*Picea jezoensis*) 木粉をジオキサン-水 (1:1) で加水分解し、加水分解生成物を BJÖRKMANN<sup>4)</sup> の方法で分別した。

この分別でエーテル可溶部 (DWHP-1)、水可溶部 (DWHP-2)、ジクロルエタン-エタノール (2:1) 不溶部 (DWHP-4)、MWL 相当部 (DWHP-3) および残さ木粉 (DWHP-R) の5つのフラクションを得た。

これらのフラクションとエゾマツ木粉から調製した MWL を UV-, IR-, NMR-スペクトル、酸化分解、エタノリス等と比較した。

UV-, IR-, NMR-スペクトルで DWHP-3 は MWL とよく似た結果を与えたが、フェノール性水酸基およびカルボニル基は MWL よりやや少なかった。

一方 DWHP-1 は DWHP-3, MWL よりもフェノール性水酸基および共役カルボニル、共役二重結合を多く含んでいるように思われる。

ゲルろ過結果から DWHP-3 が MWL より低分子化していると思われる。

酸化分解およびエタノリスの結果から DWHP-3 と MWL との間にさほど大きな差はみられないが、MWL がやや縮合型構造に富んでいる。しかし、酸化分解物の収量の点から DWHP-3 が酸化されやすい構造に富んでいると考えられる。

一方 DWHP-2 は酸化分解で特徴的な結果を示した。このフラクションはニトロベンゼン酸化で極めて多量のバニリン酸を与え、過マンガン酸カリウム酸化で縮合型構造に由来する分解酸を多く与えた。これらのことからこのフラクションはかなり特殊な化学構造であろうと思われる。

DWHP-R は過マンガン酸カリウム酸化結果によれば縮合型構造に富むようである。

以上の結果から DWHP-3 と MWL の化学構造はよく類似していると思われる。また加水分解生成物間の化学的性質が互いに異なっていることから、リグニンは本来かなり不均一な化学構造を有していると考えられる。

### 文 献

- 1) K. FREUDENBERG, and W. DURR: *Chem. Ber.* **62**, 1814 (1929).
- 2) H. STAUDINGER, E. DREHER and A. af. EKENSTAM: *Chem. Ber.* **69B**, 1099 (1936).
- 3) H. GROHN: *Chem. Tech.* (Berlin), **3**, 240 (1951).
- 4) A. BJÖRKMAN: *Svensk. Papperstidn.* **59**, 447 (1956).
- 5) 楢原・中山: 木材誌, **7**, 13 (1961).
- 6) 楢原・中山: 木材誌, **8**, 153 (1962).
- 7) 楢原・中山: 木材誌, **8**, 157 (1962).
- 8)\* K. FREUDENBERG and A. C. NEISH: "The Constitution and Biosynthesis of Lignin", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. New York, p. 52 (1968).
- 9) O. GOLDSCHMID: *Angew. Chem.* **26**, 1421 (1954).
- 10) S. LARSSON and G. E. MIKSCHKE: *Acta. Chem. Scand.* **23**, 917 (1969).
- 11) S. LARSSON and G. E. MIKSCHKE: *Acta. Chem. Scand.* **25**, 647 (1971).
- 12) K. FREUDENBERG and CHEN: *Chem. Ber.* **93**, 2533 (1960).
- 13) K. V. SARKANEN, Hou-Min CHANG and B. ERICSSON: *Tappi*, **50** 572 (1967).
- 14)\* K. V. SARKANEN, Hou-Min CHANG and G. G. ALLAN: *Tappi*, **50**, 583 (1967).
- 15) H. L. HERGERT: "Lignins", Wiley Interscience, New York, p. 272 (1971).
- 16) C. H. LUDWIG, B. J. NIST and J. L. MCCARTHY: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1186 (1964).
- 17) 松倉・楢原: 木材誌, **15**, 35 (1969)

### Summary

Preextracted Ezomatsu (*Picea jezoensis*) wood meal was subjected to dioxane-water (1:1) hydrolysis and fractionated according to Björkman procedure.

Fractions obtained are ether-(DWHP-1) and water-soluble (DWHP-2), dichloroethane-ethanol (2:1) insoluble (DWHP-4), DWHP-3 (corresponding to MWL) fractions and residual wood meal (DWHP-R).

These fractions were compared with MWL from *Picea jezoensis* by means of UV-, IR- and NMR-spectra, gel filtration, oxidation and ethanolysis.

Based on the spectrophotometric evidence, fraction DWHP-3 is similar to MWL, except that the former is slightly lower in phenolic hydroxyl and carbonyl group contents. Fraction DWHP-1 contains more phenolic hydroxyl, conjugated carbonyl and conjugated double bonds than those of MWL and fraction DWHP-3. From the result of gel filtration, fraction DWHP-3 seems to be depolymerized in comparison with MWL. The results of oxidation and ethanolysis showed that fraction DWHP-3 is rather similar to MWL except that the latter contains a little more condensed structure. Thus, DWHP-3 is more susceptible to oxidation, considering the yields of oxidative products. On the other hand, fraction DWHP-2 showed peculiar behavior on the oxidation. Oxidation of this fraction with nitrobenzene gave extremely abundant vanillic acid, and that with permanganate provided much degradation products originated from condensed structures, indicating that this fraction may have different chemical structures from

those of the other fractions. Following the results of permanganate oxidation, fraction DWHP-R is also rich in condensed structure. The analytical results indicate that fraction DWHP-3 is similar to MWL in its chemical structure.

These fractions obtained by hydrolysis differ with one another in their chemical properties, suggesting the existence of heterogeneous chemical structure in lignin molecule.