HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 針葉樹リグニンモデル化合物のオゾン酸化分解 |
| Author(s) | 小島, 康夫; KOJIMA, Yasuo; 三浦, 清 他 |
| Citation | 北海道大學農學部 演習林研究報告, 35(1), 165-184 |
| Issue Date | 1978-02 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/20993 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 35(1)_P165-184.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 針葉樹リグニンモデル化合物のオゾン酸化分解

小島康夫** 三浦　清** 香山　彊**

# Oxidative Degradation of Softwood Lignin Model Compounds with Ozone*

By

Yasuo KOJIMA**, Kiyoshi MIURA**
and Tsutomu KAYAMA**

目　　次

1. 緒　　言 …… 165
2. 実　　験 …… 168
2.1 モデル化合物の合成 …… 168
2.2 オゾン酸化 …… 170
3. 結果と考察 …… 171
3.1 側鎖の異なる4種の単量体モデル化合物の反応性 …… 171
3.2 モデル化合物 (II) と (III) のオゾン分解生成物の検索 …… 171
3.3 結合様式の異なる数種の二量体化合物のオゾンに対する反応性 …… 173
3.4 モデル化合物 (VIII) のオゾン分解生成物 …… 175
3.5 モデル化合物 (IX) のオゾン分解生成物 …… 177
3.6 分解生成物からの，オゾン分解機構と反応性に関する検討 …… 180
4. 要　　約 …… 182
文　　献 …… 183
Summary …… 183

## 1. 緒　　言

ここ20年間，経済の高度成長の中で，紙・パルプ産業は飛躍的な発展を遂げてきたが，しかし，その20年間は，紙・パルプ工場からもたらされる汚染物質の蓄積の20年間でもあった。

最近，環境汚染が社会的問題となってきており，又，公害規制も始められて，しだいに，紙・パルプ工業の新たな技術改善の方向が示されてきてはいるが，まだ解決されていない問題

* 1977年7月31日受理

** 北海道大学農学部林産学科林産製造学教室
Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

が多く残されている。

紙・パルプ工業における汚染問題で，パルプ蒸解廃液は，その薬品回収率が高いため，実質的に，それほど重要な汚染源とはならない。

量的，質的において，最も問題となっているのは漂白排水である。現行の塩素漂白では，向流洗浄方式の場合で，パルプt当り，約50 $m^3$ の排水が出され，しかも，排水中の固形分濃度は約0.3%で，その約60%が無機物という状態である。さらに，排水中に含まれる塩素化合物のために，蒸発，焼却を行うと装置が腐蝕され，回収や処分が困難である事も，蒸解廃液処理に比べ漂白排水処理を不利にしている。

現在行われている排水処理は系外処理で，活性汚泥法，凝集沈澱法などが採用されているが，この場合，その工程から発生するスラッジの処理が問題となる。

こうした汚染防止処理法の立場と異なり，漂白方法を変えて排水の量及びその性状を改善しようとする方向がある。そのひとつに，塩素系化合物を用いない漂白法がある。例えば，酸素—アルカリ法とか，過酸化水素法などで，オゾンも又，非塩素系漂白剤として，最近注目されてきている。

オゾン漂白に関する研究は，1963年，C. SCHUERCH[1] らによって発表されて以来，いくつかの研究が報告されてきた。

KPのオゾン漂白に関する研究は，SCHUERCH[2] らや，SECRIST[3] らによって報告されており，又，高収率パルプでのオゾンを用いた研究は，LIEBERGOTT[4] や SOTELAND[5] によって報告されている。LIEBERGOTT の研究は，メカニカルパルプの白色化と強度的性質の改善としてのオゾン処理に関するもので，Paprizone 法と呼ばれている。

木材とオゾンの反応における基礎的な研究では，LANTICAN[6] らによる，オゾンの細胞内移動に関する研究や，SCHUERCH らによる，メチル-α-D-グルコシドを用いてのモデル実験などがある。

SCHUERCH らは，このモデル実験の結果から，オゾンに対する炭水化物の挙動を次の様に推定した。

1. 炭水化物はオゾンによってラジカル連鎖酸化を開始し，カルボニル基，カルボキシル基，ハイドロペルオキシド基などを生成する。
2. 低オゾン，高基質濃度の場合，酸化の連鎖が長くなり易く，その逆の場合，ラジカル連鎖が短く，停止反応が優先する。
3. 炭水化物は又，オゾンによって開裂を受ける。これは，オゾンが親電子試薬としてプロトン開裂と同じ方式でグルコシド結合を開裂し，$C_1$ 上に炭素陽イオンを形成する。

以上に記した，SCHUERCH らの推定は，オゾンの実用化の際，条件設定などに重要な指針となる。

従来の研究で，オゾンはリグニンと炭水化物に対して選択的に反応するものではないとさ

れてきた。これはおそらく，反応基質内でのオゾンの拡散や浸透といった物理的なプロセスが反応速度に大きく影響しているため，各成分における化学的な反応の選択性を現象としてとらえられないためであろうと思われる。しかし，この反応の選択性を引き出す様な条件設定をしなければ，オゾンを漂白剤などとして利用する事は難しい。こうした反応の選択性は，各成分のモデル実験の結果の比較などから明らかにされるであろう。

リグニンのオゾンに対する挙動に関して，畠山[7]らは，バニリルアルコールとベラトリルアルコールを用いて実験を行い，その結果を次の様に報告している。

pH 4 でのバニリルアルコールのオゾン酸化で，3,4 位間で環開裂したムコン酸ラクトンメチルエステルが単離され，pH 10 でのオゾン酸化では，3 位の脱メチルと 3,4 位間の開裂から生じたムコン酸ラクトンが単離された。その他，両条件の反応液から，バニリン，バニリン酸，プロトカテキュ酸，プロトカテキュアルデヒド，シュウ酸，マレイン酸などが検出された。又，ベラトリルアルコールの酸性下でのオゾン分解で，ムコン酸ラクトンメチルエステル，ベラトリルアルデヒド，バニリン，バニリンアルコールなどが検出された。

以上の事が報告されたが，要約すると，バニリルアルコール，ベラトリルアルコール共に，3,4 位間で環開裂を受ける。アルカリ性下では，3 位の脱メチル化が環開裂に先行する。酸性下の場合でも，ベラトリルアルコールでは，4 位の脱メチル化が 1 部生ずる，という結論になる。

このベラトリルアルコールの 3,4 位間での環開裂に関して，KRATZL[8]らは，$\alpha$ 位の置換基の異なる種々のベラトロール誘導体を用いてモデル実験を行い，環開裂の起こる位置を検討している。彼らは，分解物中のメチルオキサレートが 3,4 位間での環開裂からは生じない事から，各モデルの分解物中のメチルオキサレートを定量し，3,4 位間以外での環開裂反応が生ずる事を，$\alpha$ 位置換基と関連させて考察した。彼らの実験結果は，$\alpha$ 位置換基が $COCH_3$ で 97%，Cl で 67%，H で 49%，$CH_3$ で 46%，$C(CH_3)_3$ で 26%，$N(CH_3)$ で 22% であった。

これらの結果は，メチルオキサレートの量が，電子供与性の $\alpha$ 位置換基を有する化合物では少なく，電子吸引性の $\alpha$ 位置換基を有する化合物で多くなる事を示している。従ってグアヤシル核における 3,4 位間の環開裂は必ずしも普偏的ではなく，電子吸引性の置換基が存在する場合は，2,3 位間，あるいは 4,5 位間での環開裂の方が支配的になる。

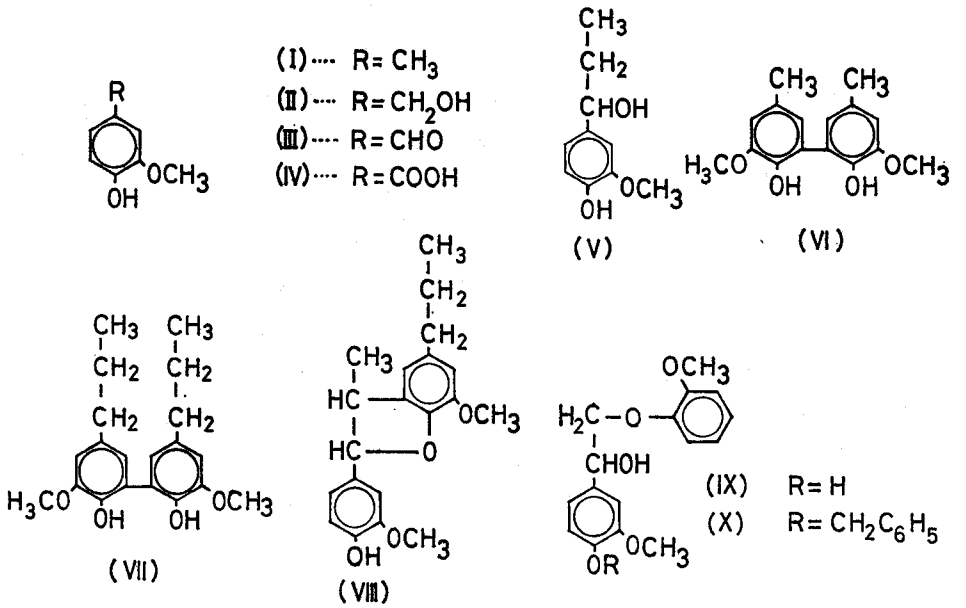
こうしたリグニンのモデル実験で，いくつかの重要な知見がもたらされてきてはいるが，実験に用いたモデル化合物が $C_6$-$C_1$ 単位であり，芳香核の環開裂反応とリグニンの結合様式との関連性について，あるいは側鎖のオゾンに対する安定性などについては考察し得ない。

本実験はこれらの問題に関連して，いくつかの針葉樹リグニンモデル化合物を用いて，核置換基による影響，種々の結合様式を持つ二量体モデル化合物の分解性などを検討し，さらに，実際にオゾン分解生成物を単離し，分解機構について考察を行った。

## 2. 実 験

### 2.1 モデル化合物の合成

本実験に用いたモデル化合物を図-1に示した。これらの化合物のうち，(I), (III), (IV) は市販のものを再結晶し，他の7種の化合物は合成により調製して試料とした。




図—1 モデル化合物の構造

**Fig. 1.** Structure of model compounds.

#### 2.1.1 Vanillyl alcohol (II) の合成

Vanillin 11.3 g を3% 水酸化ナトリウム水溶液中で，水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元し，希塩酸で中和後，得られた粗結晶をアルコールから再結晶して，7.9 g の白色結晶を得た。mp. 114～115°C。*Anal* Calcd. $C_8H_{10}O_3$: C, 62.32: H, 6.54, Found: C, 62.59: H, 6.62。

#### 2.1.2 Guaiacyl Propanol-1 (V) の合成

エーテル溶液中で臭化エチルと粉状マグネシウムを反応させ，グリニャール塩である臭化エチルマグネシウム 47 g を調製した。このグリニャール塩をバニリン 9.2 g のエーテル溶液中に滴下し，終了後，塩化アンモニウム 25% 水溶液を反応液中に加え，エーテル層を分取，水洗し，無水芒硝で1夜乾燥した。エーテルを減圧留去し，得られた粗結晶をベンゼン—リグロインで再結晶して 5.4 g の白色結晶を得た。mp. 83～84°C。*Anal.* Calcd. $C_{10}H_{14}O_3$: C, 65.91: H, 7.74, Found: C, 65.89: H, 7.74, $UV_{max}^{EtOH}$ nm: 230, 282, MS m/e: 182 ($M^+$), 165, 153, 125, 93。

**2.1.3 2,2'-Dihydroxy 3,3'-dimethoxy 5,5'-dimethyl diphenyl (VI) の合成**

HAYNESSS[9] らの方法に順じて行った。Creosol 10 g を 2.8% 酢酸ナトリウム水溶液 60 mℓ に懸濁し，1.25% のフェリシアン化カリウム水溶液 30 mℓ を滴下した。生じた黄色の沈澱物をクロロホルムで抽出し，水洗，乾燥後，シリカゲルカラムで生成物を分離して，2.3 g の白色粗結晶を得た。これをベンゼン—石油エーテルで再結晶し，2.1 g の白色結晶を得た。mp. 131°C。*Anal.* Calcd. $C_{16}H_{18}O_4$: C, 70.05, H, 6.61, Found: C, 69.23, H, 6.59, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 252, 293, MS m/e: 274($M^+$), 259, 241, 227, 199, NMR($CDCl_3$) $\delta$(ppm) (acetate): 2.05(6H, s, $-CH_3$), 2.31(6H, s, $-OCOCH_3$), 3.79(6H, s, $-OCH_3$), 6.65(4H, q, Aromatic)。

**2.1.4 2,2'-Dihydroxy 3,3'-dimethoxy 5,5'-dipropyl diphenyl (VII) の合成**

Eugenol 25 g を無水エタノール中で，パラジウム—炭素を触媒として接触還元を行い，定量的に Guaiacyl Propane を得た。この化合物を，上述したフェリシアン化カリウムを用いる HAYNES らの方法に順じて縮合させ，得られた粗結晶をベンゼン—リグロインで再結晶して，白色結晶 1.4 g を得た。mp. 151°C。*Anal.* Calcd. $C_{20}H_{26}O_4$: C, 72.70, H, 7.93, Found: C, 72.72, H, 7.94, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 252, 292, MS m/e: 330($M^+$), 301, 269, 136。

**2.1.5 Dehydrodihydrodiisoeugenol (VIII) の合成**

LEOPOLD[10] らの方法に順じて行った。Isoeugenol 25 g をエタール：水＝2:1 の混合溶液 300 mℓ に溶解し，35% 塩化第二鉄水溶液 100 mℓ をその中に加え，数時間撹拌を続けた。撹拌終了後，冷却して白色沈澱を得，これをろ過，洗浄し，少量のアルコールで再結晶して，5.3 g の純粋な Dehydrodiisoeugenol の白色結晶を得た。mp. 134～135°C。

これを，パラジウム—炭素を触媒として接触還元し，定量的に Dehydrodihydrodiisoeugenol の白色結晶を得た。mp. 91～92°C。*Anal.* Calcd. $C_{20}H_{24}O_4$: C, 73.14, H, 7.37, Found: C, 73.22, H, 7.36, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 234, 282, MS m/e: 328($M^+$), 299, 175, 137, NMR($CDCI_3$) $\delta$(ppm) (acetate): 0.95(3H, t, $CH_3$), 1.39(3H, d, $CH_3$, J=7 cps), 1.50(2H, m, $CH_2$), 2.26(3H, s, $OCOCH_3$), 2.55(2H, t, $CH_2$), 3.50(1H, m, CH), 3.77(3H, s, $OCH_3$), 3.85(3H, s, $OCH_3$), 5.11(1H, d, CH, J=9 cps), 6.80(5H, m, Aromatic)。

**2.1.6 ω-(2-Methoxy phenoxy) apocynol (IX) の合成**

中野[11] らの方法に順じて行った。

**1) ω-Br-Acetoguaiacone の合成**

Actetoguaiacone 15 g をジオキサン：エーテル＝3:2 の混合溶液に溶解し，氷冷下でこの溶液中に臭素 14.4 g を滴下した。滴下後，反応液中にエーテルと氷冷水を加え，エーテル層を分取し，洗浄，乾燥した後，エーテルを減圧留去し，ω-Br-Acetoguaiacolate の粗結晶を得た。

**2) Sodium guaiacolate の合成**

無水エタノール 500 mℓ 中に金属ナトリウム 14 g を撹拌しながら加え，金属ナトリウムが

完全に消失してから，グアヤコール80 gのエタノール溶液160 mℓを反応液中に滴下した。滴下後，減圧下で溶媒を留去し，Sodium guaiacolateの灰白色粗結晶を得た。

**3) ω-(2-Methoxy phenoxy) acetoguaiacone の合成**

2)で合成したSodium guaiacolateの全量を乾燥DMF 350 mℓに溶解し，この溶液を50°Cに保持しながら，1)で合成したω-Br-AcetoguaiacolateのDMF溶液を反応液中に滴下し，滴下終了後，反応液を氷冷水中に投入し，pH 3に調整してからクロロホルムで抽出し，抽出物をシリカゲルカラムで分別して，ω-(2-Methoxy phenoxy) acetoguaiaconeの粗結晶7.9 gを得た。mp. 93.5°C。

**4) ω-(2-Methoxy phenoxy) apocynol の合成**

3)で合成したω-(2-Methoxy phenoxy) acetoguaiacone 7.9 gを3%水酸化ナトリウム水溶液250 mℓとエタノール100 mℓの混合溶液中で，水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元した。得られた粗結晶をベンゼンで再結晶して，ω-(2-Methoxy phenoxy) apocynolの白色針状晶7.4 gを得た。mp. 133.5°C。*Anal.* Calcd. $C_{16}H_{18}O_5$: C, 66.19, H, 6.25, Found: C, 66.20, H, 6.42, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 229, 279, MS m/e; 290($M^+$), 272, 211, 166, 153, 138, 137, 124, 109, 93, NMR ($CDCl_3$) $\delta$ (ppm) (acetate): 2.08 (3H, s, Al-$OCOCH_3$), 2.27 (3H, s, Ph-$OCOCH_3$), 3.87 (6H, s, $2OCH_3$), 4.11 (2H, d, $CH_2$, J=4, 2 cps), 6.09 (1H, t, CH), 6.83～6.97 (7H, aromatic)。

**2.1.7 ω-(2-Methoxy phenoxy) apocynol benzylether (X) の合成**

ω-(2-Methoxy Phenoxy) acetoguaiacone 5 gをエタノール150 mℓに溶解し，この溶液中にBenzyl chloride 40 mℓと水酸化ナトリウム10 gを加え，撹拌しながら90分間還流した。還流後，反応液を水中に投入し，エーテルで抽出して水洗，乾燥後，溶媒を減圧留去した。得られた粗結晶を水素化ホウ素ナトリウムで還元し，ω-(2-Methoxy Phenoxy) apocynol benzyletherの白色針状晶を得た。mp.: 73°C。*Anal.* Calcd. $C_{23}H_{24}O_5$: C, 72.61, H, 6.36, Found: C, 71.89, H, 6.56, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 230, 278, MS m/e: 380($M^+$), 363, 243, 138, 137, 122, 91。

## 2.2 オゾン酸化

### 2.2.1 側鎖の異なる4種の単量体モデル化合物のオゾン酸化

モデル化合物(I)～(IV)の0.03モルを酢酸エチル200 mℓに溶解し，氷冷下で1.12%のオゾンを含む酸素ガスを毎分800 mℓの流量で反応液中に通じ，経時的にUVスペクトルを測定した。又，化合物(II)と(III)の0.02モルを90%エタノール水溶液に溶解し，上記と同じ条件下でオゾン酸化を行った。UVスペクトルで280 nm近辺の吸収極大が消失してから反応を止め，反応液をTLC, PPCで検索した。

### 2.2.2 結合様式の異なる数種類の二量体モデル化合物のオゾン酸化

モデル化合物(V)～(X)の$10^{-5}\times1$モルを90%エタノール水溶液10 mℓに溶解し，氷冷下で撹拌しながら，約1.4%のオゾンを含む酸素ガスを毎分800 mℓの流量で溶液中に通じた。反応中，経時的にUVスペクトルを測定した。

### 2.2.3 2種類の二量体モデル化合物からのオゾン酸化生成物の単離

化合物(VIII)と(IX)の0.02モルを250 mℓの酢酸エチルに溶解し，氷冷下で約1.12%のオゾンを含む酸素ガスを溶液中に通じた。UVスペクトルで280 nm付近の吸収極大が消失してから反応を止め，窒素を反応液中に通じて，残留するオゾンを除去し，25°C前後で溶媒を減圧留去した。残留物をすばやく無水エタノールに溶解し，パラジウム—炭素を触媒として，常温，常圧で接触還元を行った。初期の急速な水素の消費を終えた段階で還元を止めた。この還元処理は，オゾニドの還元分解を目的とするもので，必要以上の還元処理は，オゾン酸化生成物の過度の変質をもたらすおそれがあると思われる。還元処理後，触媒をろ過し，溶媒を減圧留去した。残留する反応混合物をTLC, PPCなどで検索し，比較的に量の多いと思われる生成物の単離操作を行った。

## 3. 結果と考察

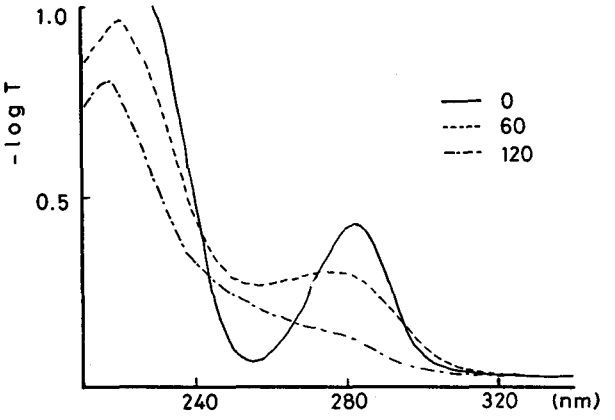
### 3.1 側鎖の異なる4種の単量体モデル化合物の反応性

化合物(I)～(IV)の酢酸エチル中でのオゾン酸化におけるUVスペクトルの経時的な変化を図-2～図-5に示した。

モデル化合物(IV)はほとんど変化を示さず，反応性が乏しい事を示した。これはカルボキシル基の強い電子吸引性によるものと思われる。化合物(I)の場合で最も著しい変化が見られ，電子供与性であるメチル基の存在に原因すると思われる。又，着色の原因となる共役カルボニル構造を持つ化合物(III)もいくらか変化を示した。

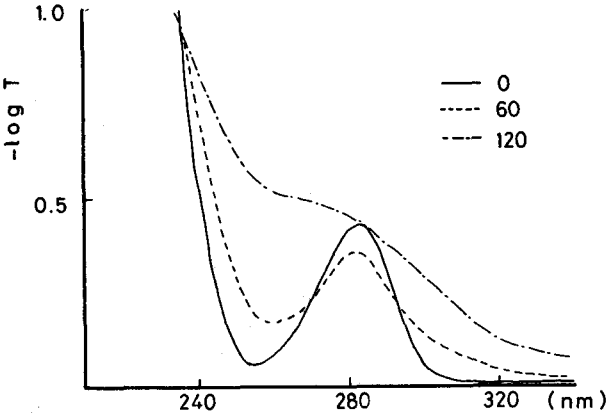
### 3.2 モデル化合物(II)と(III)のオゾン分解生成物の検索

分解生成物として予想された化合物を標品として，各化合物の反応混合液をTLC, PPCで比較，同定した。



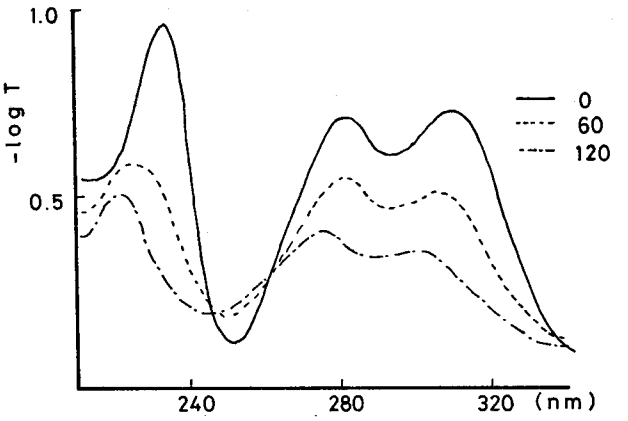

図—2 化合物(I)の各反応時間(分)におけるUVスペクトルの変化

**Fig. 2.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (I).



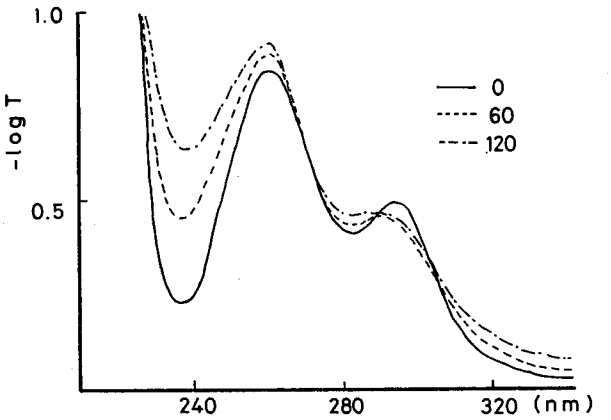

図—3 化合物(II)の各反応時間(分)におけるUVスペクトルの変化

**Fig. 3.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (II).



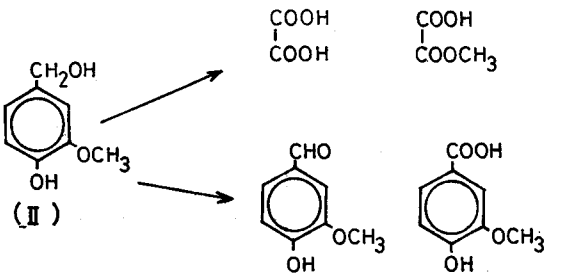

図—4 化合物(III)の各反応時間(分)におけるUVスペクトルの変化

**Fig. 4.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (III).




図—5 化合物(IV)の各反応時間(分)におけるUVスペクトルの変化

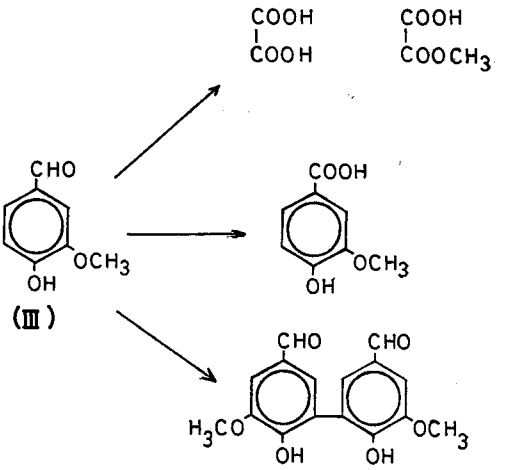
**Fig. 5.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (IV).




図—6-1 化合物(II)からの酸化分解生成物

**Fig. 6-1.** Oxidative degradation products from compound (II).

結果を図-6に示した。モデル化合物(II)から，シュウ酸，シュウ酸モノメチルエステル，バニリン，バニリン酸が検出され，モデル化合物(III)からは，シュウ酸，シュウ酸モノメチルエステル，バニリン酸，それにバニリンのビフェニル型二量体であるジバニリンが検出された。



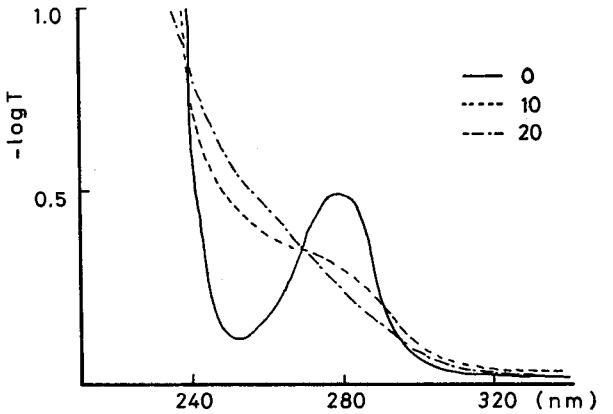

図—6-2　化合物(III)からの酸化分解生成物

**Fig. 6-2.** Oxidative degradation products from compound (III).

シュウ酸，シュウ酸モノメチルエステルは芳香核の環開裂から生じたものであり，バニリン，バニリン酸は側鎖の酸化によって生じたものである。又，ジバニリンはフェノキシラジカルを経由してラジカルカップリングで生じたものであろう。この反応は，アセトバニロンをモデル化合物として用いた，酸素—アルカリ処理の場合でも観察される反応である。モデル化合物(II)からビフェニル二量体が検出されなかったのは，側鎖α位の水酸基により，ラジカルカップリング生成物が二量体化合物にとどまらず，多量体化してしまうためであると推測される。この推測を支持する結果が酸素—アルカリ処理の実験で得られており，モデル化合物(II)と同じものを用いたモデル実験で，65%の収率でラジカルカップリングによる多量体化合物が得られたと報告されている。[12]

### 3.3　結合様式の異なる数種の二量体化合物のオゾンに対する反応性

化合物(V)～(X)のオゾン酸化における経時的なUVスペクトルの変化を図-7～図-12に




図—7　化合物(V)の各処理時間(分)におけるUVスペクトルの変化

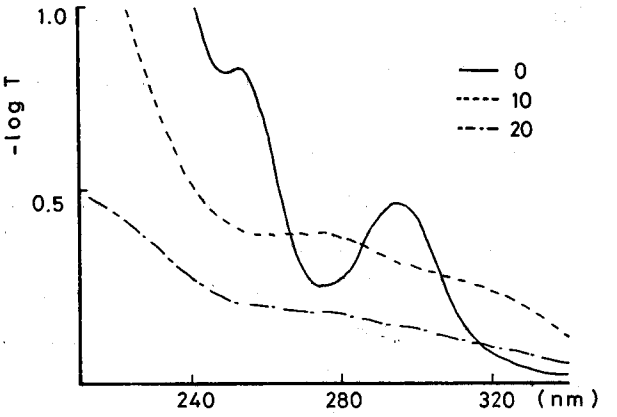
**Fig. 7.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (V).

示した。化合物(V)は単量体であるが，比較のためにこの実験に用いた。図から，化合物(V)と(VI)が容易に変化を受けている事が明らかである。化合物(VII)もかなりの変化を示しているが，280 nm 近辺の吸収は減少しておらず，他の化合物とその変化の内容を異にしている。

化合物(VI)と(VII)のオゾン酸化の初期に，反応液が濃黄色に変化した。さらに反応を進めていくと，反応液の色は消失した。この着色はおそらくキノンの生成によるものと思われる。

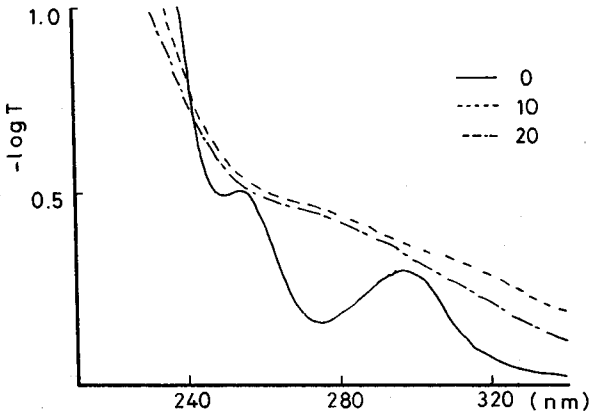
化合物(VIII)もいくらか変化を示したが，化合物(IX)と(X)はほとんど変化を示さず，反応時間を延長する事でいくらか変化を示した。

以上の結果から次の事が考察された。キノン構造の前駆物質となるビフェニル構造［化合




図—8　化合物(VI)の各処理時間(分)における UV スペクトルの変化

**Fig. 8.**　Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (VI).



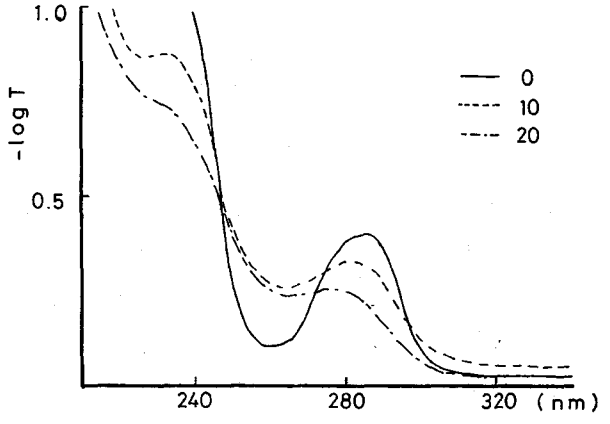

図—9　化合物(VII)の各反応時間(分)における UV 吸収スペクトルの変化

**Fig. 9.**　Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (VII).

物 (VI), (VII)] や，スチルベン構造の前駆物質であるフェニルクマラン構造 [化合物 (VIII)] は，リグニン中に最も多い結合様式を有するアリルエーテル構造 [化合物 (IX), (X)] に比べ，オゾンに対する反応性が大きく，オゾンとリグニンの反応において構造的な選択性がある。この事について詳しくは後で述べる。

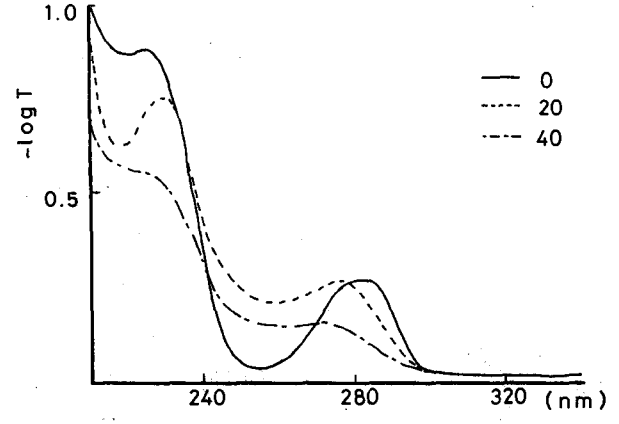
### 3.4 モデル化合物 (VIII) のオゾン分解生成物

酢酸エチルなどの有機溶媒中で行うオゾン酸化では，環開裂反応は進行せず，芳香核二重結合でのオゾニドを形成するだけでとどまる。一般に，オゾン分解生成物を得るには，オゾン酸化を無極性溶媒中で行い，生ずるオゾニドを酸化あるいは還元分解して得るのが普通である。オゾニドは極めて不安定で，時には爆発性を有する事もあり，オゾン分解機構の研究を著



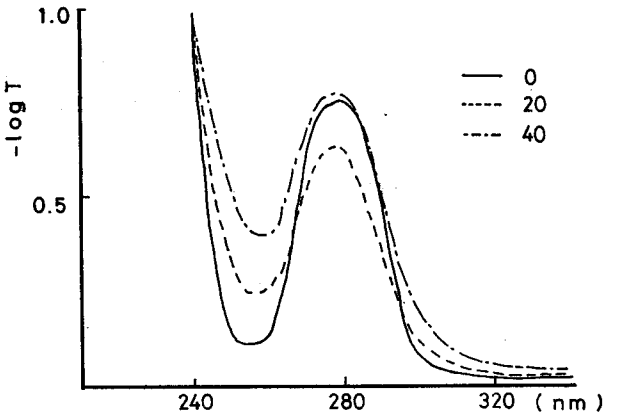

図—10 化合物 (VIII) の各反応時間 (分) における UV スペクトルの変化

**Fig. 10.** Effect of reaction time with ozone on UV spectra of compound (VIII).




図—11 化合物 (IX) の各反応時間 (分) における UV スペクトルの変化

**Fig. 11.** Effect reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (IX).




図—12 化合物(X)の各反応時間(分)におけるUVスペクトルの変化

**Fig. 12.** Effect of reaction time with ozone on UV absorption spectra of compound (X).

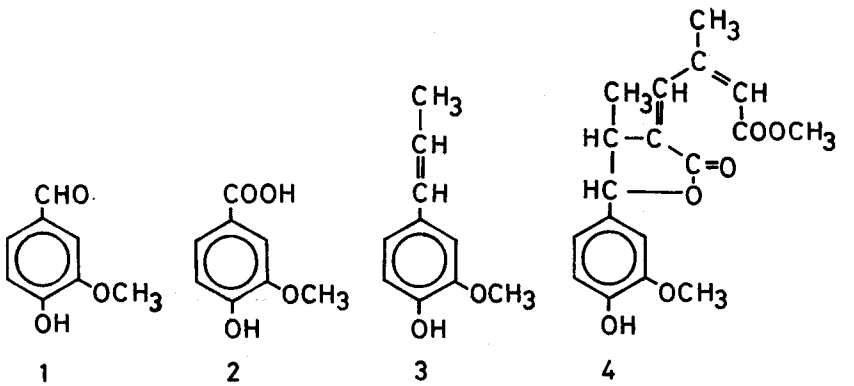
しく困難にしている。

本実験では，オゾン酸化後，すばやく接触還元処理を行い，オゾニドを安定な化合物に変えてから単離操作を行った。接触還元処理後の反応混合物のTLCで，単一のスポットは見られず，分解生成物が数多く存在している事を示した。この混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分別し，TLC, PPC, シンクログラフなどで分析し，比較的に量の多いものから単離を行い，4種の化合物が単離された。図-13にそれらの推定構造を示した。

**分解物1**；白色針状晶として約102 mgの収量で得た。mp. 83°C。*Anal.* Calcd. $C_8H_8O_3$: C, 63.15, H, 5.30, Found: C, 63.08, H, 5.29。

**分解物2**；白色針状晶として約23 mgの収量で得た。mp. 210°C。*Anal.* Calcd. $C_8H_8O_4$: C, 57.14, H, 4.80, Found: C, 57.11, H, 4.83。

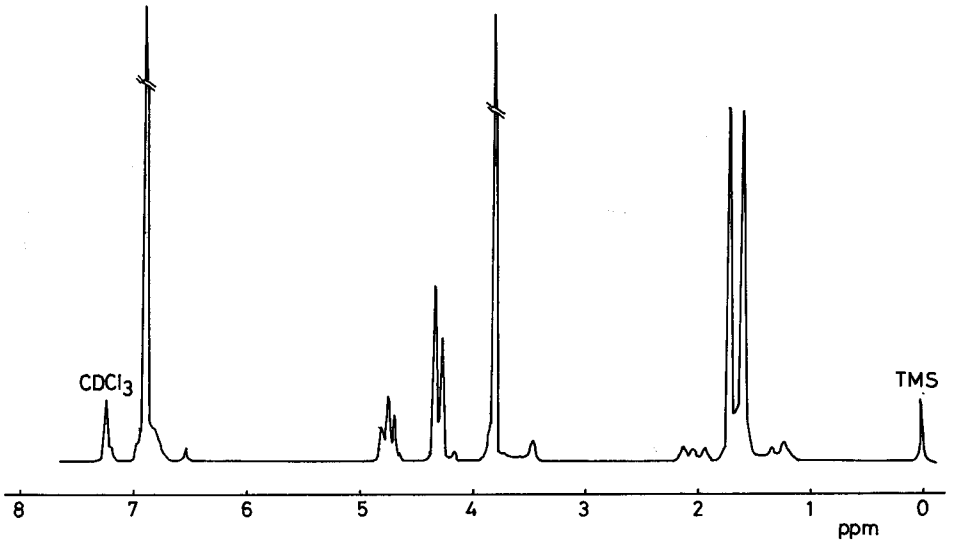
**分解物3**；無色油状物として約120 mgの収量で得た。この化合物のNMR, MSスペクト




図—13 化合物(VIII)からの酸化分解生成物

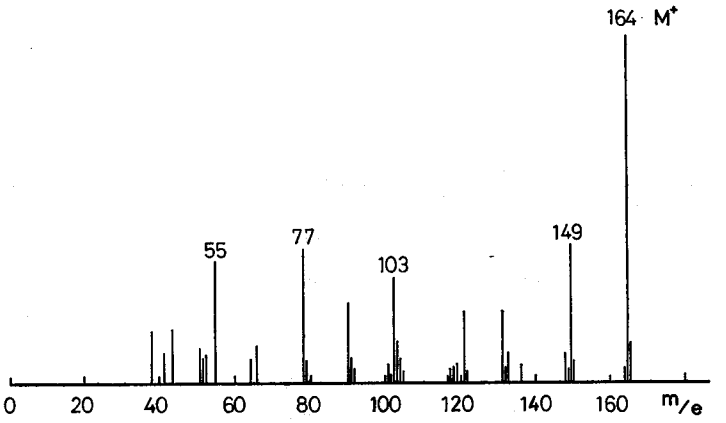
**Fig. 13.** Oxidative degradation products from compound (VIII).

ルを図-14, 15にそれぞれ示した。*Anal.* Calcd. $C_{10}H_{12}O_2$: C, 73.14, H, 7.37, Found: C, 73.21, H, 7.36。




**図—14** 分解物3のNMRスペクトル

**Fig. 14.** NMR spectrum of product 3.



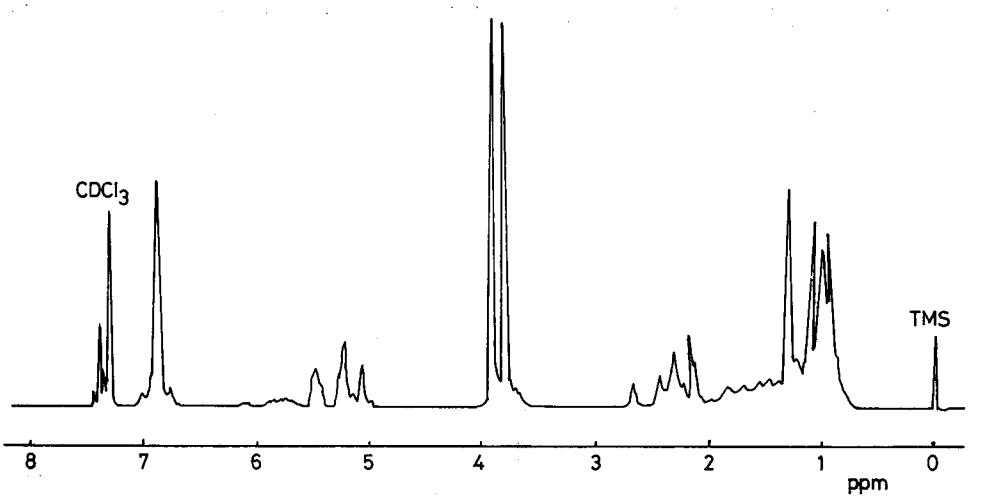

**図—15** 分解物3のMSスペクトル

**Fig. 15.** MS spectrum of product 3.

**分解物4**; 淡黄色油状物として約42 mgの収量で得た。この化合物のNMR, MSスペクトルをそれぞれ図-16, 17に示した。*Anal.* Calcd. $C_{18}H_{20}O_6$: C, 65.05, H, 6.07, Found: C, 63.57, H, 7.01, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 235, 284。

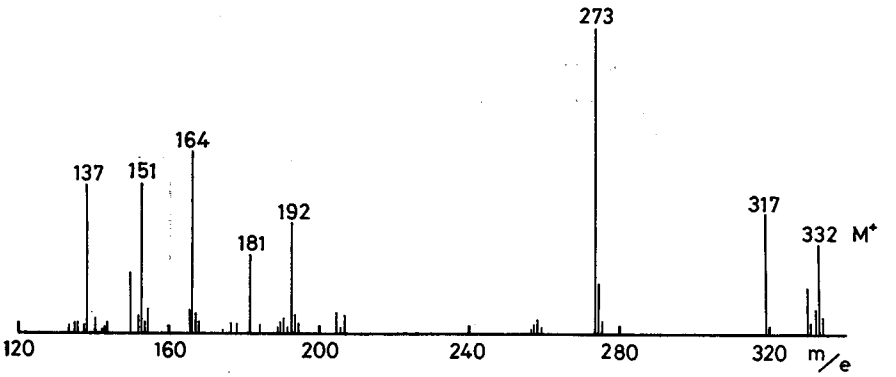
### 3.5 モデル化合物(IX)のオゾン分解生成物

3.4で行ったと同様にして単離操作を行い, 4種の分解生成物が単離された。これらの推定構造を図-18に示した。



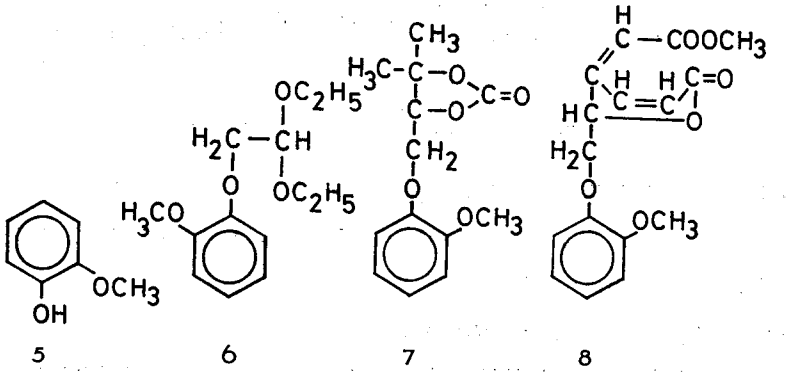

図—16 分解物4の NMR スペクトル

**Fig. 16.** NMR spectrum of product 4.




図—17 分解物4の MS スペクトル

**Fig. 17.** MS spectrum of product 4.




図—18 化合物(IX)からの酸化分解生成物

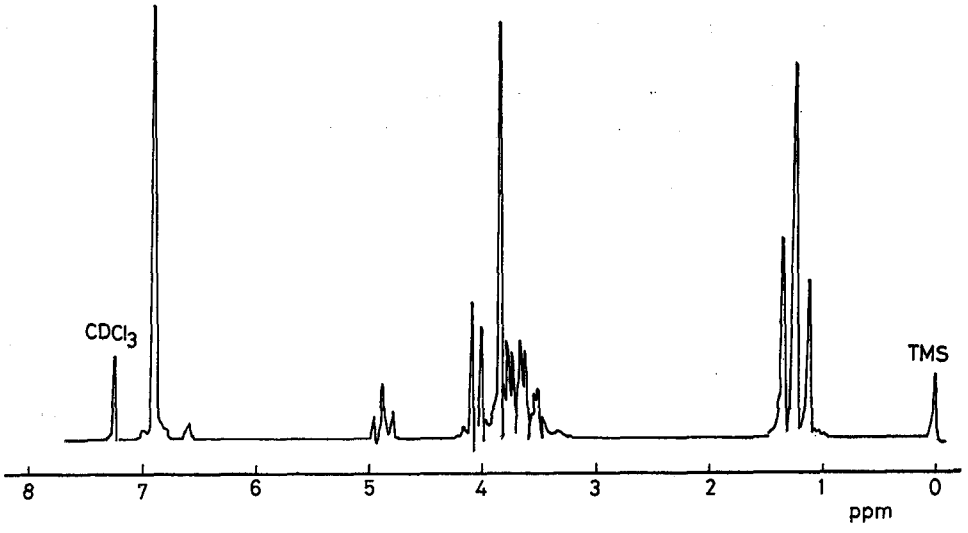
**Fig. 18.** Oxidative degradation products from compound (IX).

**分解物5**; 無色油状物として49 mgの収量で得た。*Anal.* Calcd. $C_7H_8O_2$: C, 67.73, H, 6.50, Found: C, 67.52, H, 6.61, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 274。

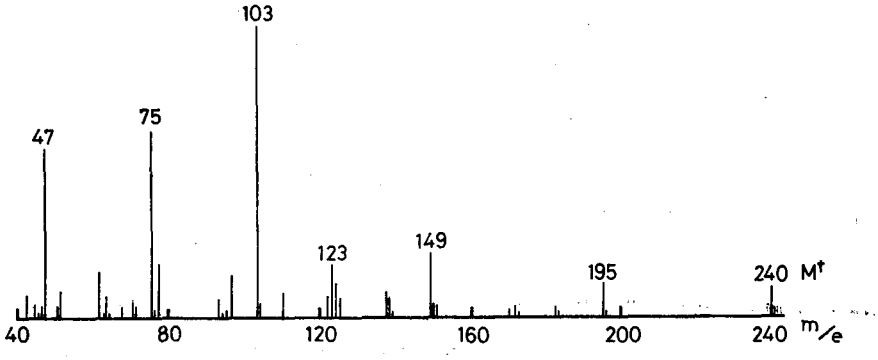
**分解物6**; 無色油状物として約32 mgの収量で得た。この化合物のNMR, MSスペクトルをそれぞれ図-19, 20に示した。*Anal.* Calcd. $C_{13}H_{20}O_4$: C, 64.98, H, 8.39, Found: C, 64.39, H, 7.78, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 276。

**分解物7**; 白色結晶として, 約39 mgの収量で得た。この化合物のNMR, MSスペクトルをそれぞれ図-21, 22に示した。*Anal.* Calcd. $C_{13}H_{16}O_5$: C, 61.89, H, 6.39, Found: C, 61.25, H, 6.06, UV $\lambda_{max}^{EtOH}$ nm: 277。

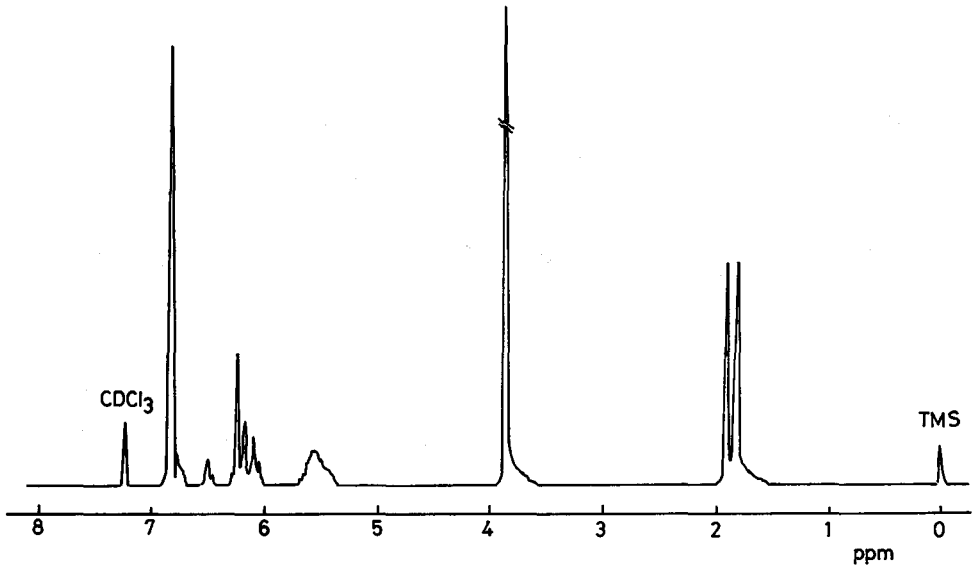
**分解物8**; 黄色油状物として, 約37 mgの収量で得た。この化合物のNMR, MSスペクトルをそれぞれ図-23, 24に示した。*Anal.* Calcd. $C_{16}H_{16}O_6$: C, 63.15, H, 5.30, Found: C,




**図—19** 分解物6のNMRスペクトル
**Fig. 19.** NMR spectrum of product 6.

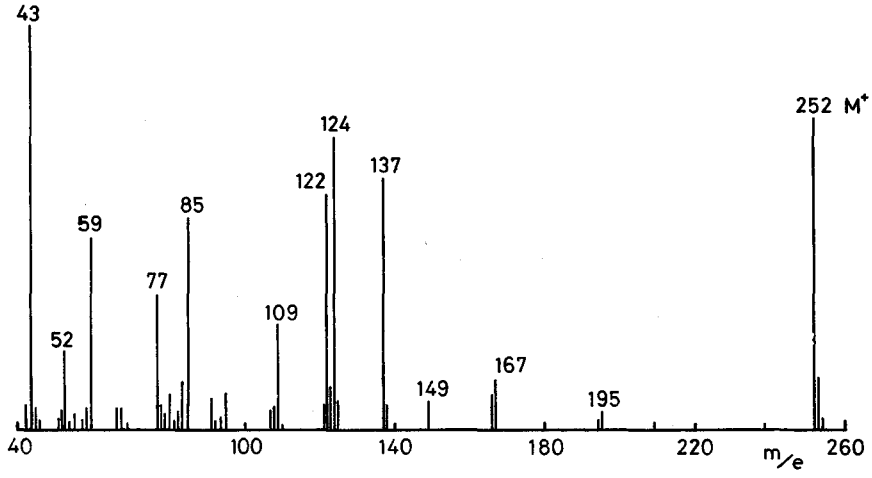



**図—20** 分解物6のMSスペクトル
**Fig. 20.** MS spectrum of product 6.




図—21 分解物7のNMRスペクトル

**Fig. 21.** NMR spectrum of product 7.




図—22 分解物7のMSスペクトル

**Fig. 22.** MS spectrum of product 7.

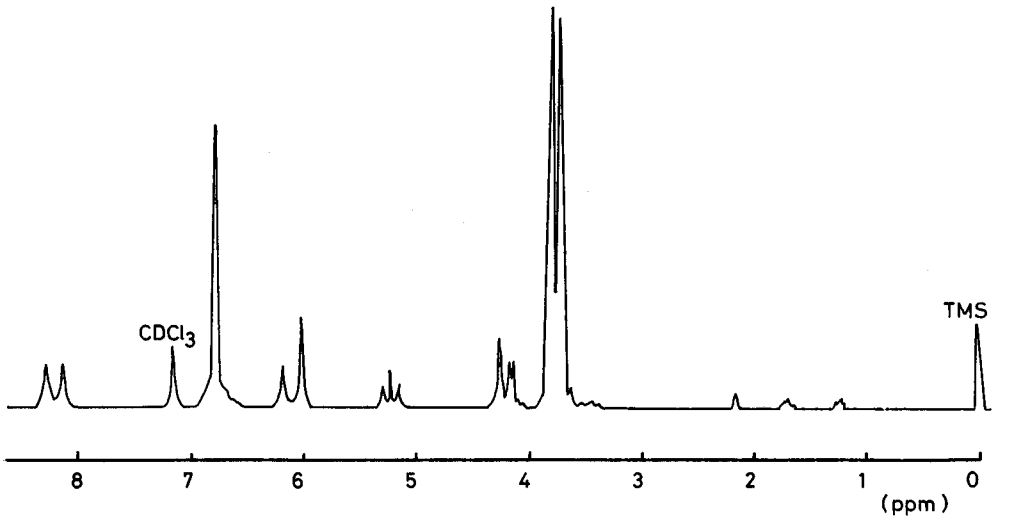
62.13, H, 5.56, UV $\lambda_{max}^{EtoH}$ nm : 263。

### 3.6 分解生成物からの，オゾン分解機構と反応性に関する検討

得られた8種の分解生成物の構造は，オゾン酸化分解の機構に関していくつかの知見を与える。

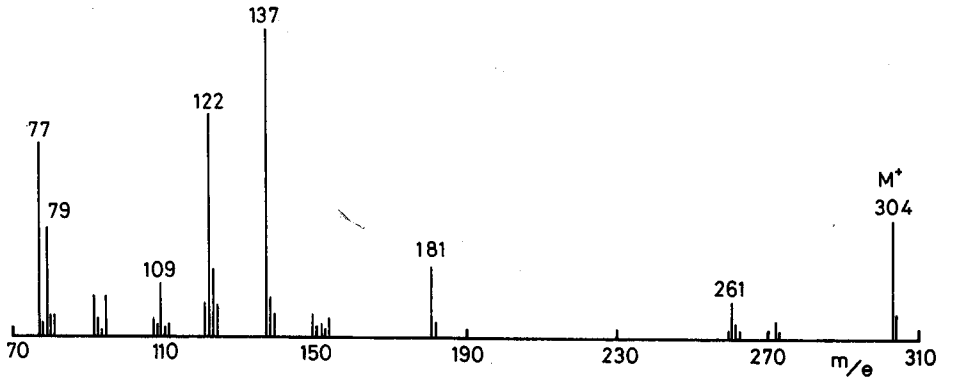
説明の便備上，モデル化合物 (VIII) と (IX) の構造模式図を図-25に示してある。

モデル化合物 (VIII) から得られた分解生成物はすべてB環の開裂から生じたものであり，モデル化合物 (IX) から得られた分解生成物はすべてA環の開裂から生じたものである。この




図—23 分解物8の NMR スペクトル

**Fig. 23.** NMR spectrum of product 8.




図—24 分解物8の MS スペクトル

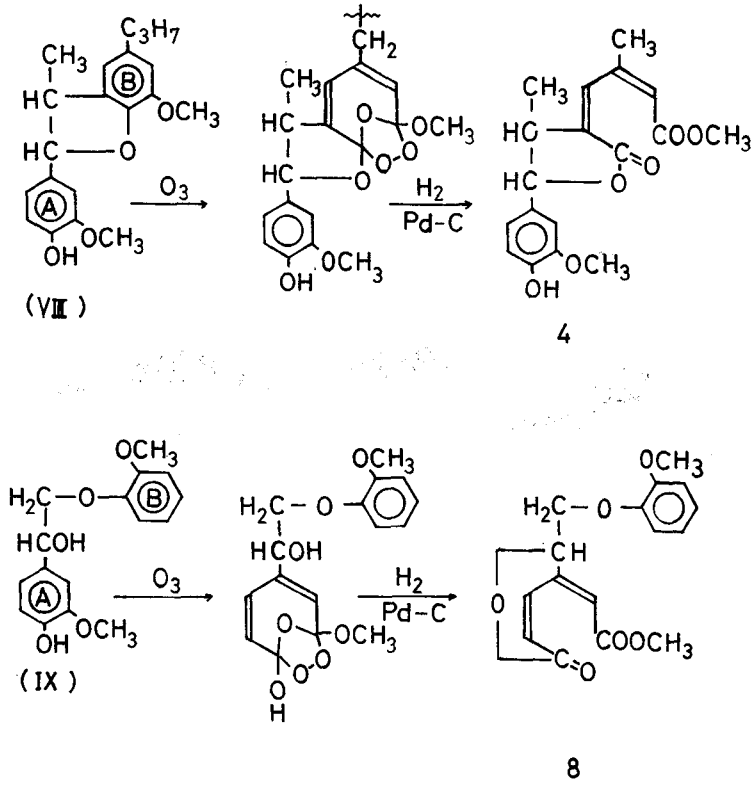
**Fig. 24.** MS spectrum of product 8.

事はオゾンによる芳香核の開裂において，構造的な選択性がある事を推測させる。化合物 (VIII) では，A環は3置換核で，B環が4置換核であり，置換数の多い核が開裂を受けている。又，化合物 (IX) では，A環が3置換核で，B環は2置換であり，この場合でも置換数の多い核が開裂を受けている。

さらに，モデル化合物 (V)～(X) のオゾンに対する反応性で，ビフェニル構造 [(VI), (VII), 4, 4置換核]＞フェニルクマラン構造 [(VIII), 4, 3置換核]＞アリルエーテル構造 [(IX), (X), 3, 2置換核] の反応順位も核置換数に関連している様に思われる。

又，環開裂の位置に関して，分解物4と8は，3, 4位間だけで開裂が生じたものである。これらの分解物の推定された生成経路を図-25に示した。

畠山[7]らは，モデル実験から，環開裂は先ず，3, 4位間で生じ，さらにそれから分解が進ん




図—25　分解物4と8の生成経路

**Fig. 25.** Reaction of model compounds VIII and IX with ozone.

で有機酸になると報告している。一方，KRATZL[8]らは，側鎖α位の置換基によって環開裂の位置は変化し，置換基が電子供与性である場合に3，4位間の開裂が支配的であると報告している。

本実験からは，環開裂が3，4位間で先行するのか，3，4位間で開裂をしたものだけが安定で，それ以上の分解が進まないで残っていたのかは明らかではない。しかしながら，過酸化水素による芳香核の開裂に関する研究[13]などから，前者がより妥当である様に思われる。

## 4. 要　　約

針葉樹リグニンモデル化合物のオゾンによる酸化分解に関して，その反応性と分解機構の検討を行った。

側鎖α位の反応性に対する影響は大きく，α位置換基が電子供与性の場合に反応を促進させ，電子吸引性，特にカルボキシル基は著しく反応を阻害する。

二量体構造における結合様式の反応性に対する影響も大きく，その反応順位はビフェニル構造＞フェニルクマラン構造＞アリルエーテル構造の順である。

リグニンのオゾンによる酸化は芳香核の開裂の他，側鎖の酸化，酸化的ラジカルカップリング反応などがある。

二量体構造における環開裂は，核置換数の多い核の開裂が先行する。開裂位置は3，4位間が支配的である。

側鎖α位の水酸基の存在は，ラジカルカップリングで多量体縮合物を与え，又，分子内縮合を起こして，ムコン酸ラクトンを与える。

## 文　献


1) C. SCHUERCH: Ozonization of cellulose and wood, J. Pol. Sci. Part **C 2**, 79, 1963.
2) Z. OZAWA and C. SCHUERCH: The action of gaseous reagents on cellulosic material. 1. TAPPI, **46**, 49, 1963.
3) R. B. SECRIST and R. P. SINGH: Kraft pulp bleaching. 2. TAPPI, **54**, 581, 1971.
4) N. LIEBERGOTT: Sequential treatment of mechanical pulps at high consistency with H 202 and 03-The parizone process-Effect on pulp brightness and strength. Pulp paper Mag. Can., **73**, T 214, 1972.
5) N. SOTELAND: Bleaching of chemical pulps with oxigen and ozone. Pulp paper Mag. Can, **75**, 91, 1974.
6) D. M. LANTICAN, W. A. COTE, JR and CHRISTEN SKAAR: Effect of ozone treatment on the hygroscopicity, permeability, and ultrastructure of the heartwood of western RED CEDAR, I and EC, Product research and development, **4**, 66, 1965.
7) 畠山兵衛：リグニンのオゾン分解について．工化誌，**70**, 2348, 1967.
8) K. KRATZL, P. CLAUS and G. REICHEL: Reaction of lignin and lignin model compounds with ozone, TAPPI, **59**, 86, 1976.
9) C. G. HAYNES, A. H. TURNER and W. A. WATERS: The oxidation of monohydric phenols by alkaline ferricyanide, J.C.S., **4**, 2823, 1950.
10) B. LEOPOLD: romatic keto- and hydroxy-polyethers as lignin models. Acta Chem. Scand., **4**, 1523, 1950.
11) 中野準三：グアヤシルグリセロール-β-グアヤシルエーテルの合成．リグニン化学討論会要旨集，**19**, 49, 1974.
12) 中野準三：酸素・アルカリに対するリグニンの挙動．紙パ技協誌，**27**, 328, 1973.
13) A. W. KEMPF and C. W. DENCE: The reactions of hardwood lignin model compounds with alkaline hydrogen peroxide, TAPPI, **58**, 104, 1975.


## Summary


Several softwod lingin model compounds were oxidized with ozone to determine the effect of the α-substituents and structure of dimers for reactivity and in oder to elucidate the oxidative degradation mechanism. The reactivity of model compounds were determined by UV spectra measurement of reaction mixture after oxidation. Electron-donating α-substituents increased reactivity with ozone, but electron-withdrawing α-substituents decreased. Some structures of dimers were reacted with ozone by following oder; biphenyl>phenylcoumaran>aryl ether. Some oxidation products were detected from vanillyl alcohol and vanillin. Eight oxidation products were isolated from reaction mixture of phenylcoumaran and aryl ether by means of thim-layer,

paper, column chromatography. From these results, it might be concluded as follows: Attack of ozone on aromatic compounds resulted in oxidation on side chain and oxidative radical coupling reaction additionally ring opening. In the case of dimer structures, ring opening preceded at the ring which had more numbers of ring substituents than those of the other. It might be concluded that ring scissin between C-3 and C-4 of aromatic units in lignin occur selectively.