HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	共役二重結合を有するリグニンモデル化合物のアルカリ性過酸化水素との反応
Author(s)	小島, 康夫; 香山, 彊
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 40(4), 783-794
Issue Date	1983-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21105
Type	departmental bulletin paper
File Information	40(4)_P783-794.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

共役二重結合を有するリグニンモデル化合物のアルカリ性過酸化水素との反応*

小島康夫** 香山 彊**

Reactions of Lignin Model Compound including Ring-Conjugated Double Bond with Alkaline Hydrogen Peroxide*

By

Yasuo KOJIMA** and Tsutomu KAYAMA**

目 次

1. 緒 言 …… 783
2. 実 験 …… 784
3. 結果と考察 …… 785
3.1 反応生成物のスペクトルと化学構造 …… 785
3.2 反応生成物の生成経路 …… 791
4. 結 論 …… 793
文 献 …… 793
Summary …… 794

1. 緒 言

近年，高収率パルプの漂白剤としての過酸化水素の需要が高まる中で，パルプの着色の大きな原因ともなるリグニン関連物質と過酸化水素の反応が広範に研究されてきている。

過酸化水素は塩素系漂白剤と異なり，パルプ中のリグニン分子の主要構造とは反応せずに，発色団を単に不活性にするだけである。このために，パルプ収率を低下させずに，また，多くの薬品を消費させずに白色度を上昇させる。

アルカリ性水溶液中で過酸化水素は $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$ となって解離し，この HO_2^- イオンがパルプの着色物質を選択的に酸化する。この他，$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$ として分解するが，この場合は漂白効果が少なく，副次的な反応をもたらす。後者は重金属（主にマンガン，銅）の存在で加速されるので，使用水中の重金属の混入は極力除かなければならない。

* 1983年2月28日受理 Received February 28, 1983.

** 北海道大学農学部林産製造学教室

** Laboratory of Chemical Technology of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

この様に，過酸化水素の漂白作用は主として HO_2^- イオンによるものであり，このイオンとリグニン中の着色構造との反応で白色度が増加する事になる。

REEVES ら[1]は，リグニン関連物質と過酸化水素との反応におけるフェニルプロパン誘導体の側鎖構造の影響を検討している。その中で，彼らは以下の事を結論として報告した。

α-β 不飽和アルデヒド (Ar-CH=CH-CHO) は二重結合が開裂して相当するベンズアルデヒド (Ar-CHO) を与える。α-ケトン (Ar-CO-CH_2-CH_3) は芳香核上に，側鎖に対して P 位に遊離水酸基が存在する場合に限り，高い反応性を示す。β-ケトン (Ar-CH_2-CO-CH_3) は互変異性体エノールを経由し，そこで形成される二重結合で開裂を受ける。核共役二重結合は過酸化水素によって攻撃を受けない。

BAILEY ら[3]も針葉樹リグニンモデル化合物や GP・MWL，それに GP を用いて過酸化水素に対する反応の検討を行い，次の様な結果を報告している。

Creosol は 4-Methyl-*o*-benzoquinone に酸化された後，β-Methylmuconic acid 中間体を経由してシュウ酸，酢酸，メチルマレイン酸，メチルフマールに分解される。この副反応として，酸化的カップリング反応が起こり，6, 6′-Bicreosol の形成が伴われる。

α-Methylvanillyl alcohol は *o*-Benzoquinone や Methyl-*p*-benzoquinone に酸化され，これらの中間体からマレイン酸，マロン酸，シュウ酸，オキサル酢酸，それにメトキシあるいはハイドロキシ型のコハク酸が形成される。

GP・MWL や GP の過酸化水素処理でもこれらの酸が得られ，パルプの漂白で消費される過酸化水素の大部分がこれらの中間体との反応に消費されている。

GIERER[3]は，過酸化水素とリグニンの反応を酸素―アルカリ反応と関連させて検討し，反応系に含まれる種々の反応を系統的に分類して，これまで認められてきた反応の位置づけを行った。

以上の様に，過酸化水素の漂白機構はリグニンの共役構造に関連して研究されてきた。しかしながら，核共役二重結合に関しては，その反応性が低いため，ほとんど研究されていないし，またその反応機構についてもよく知られていない。

本研究はこの核共役二重結合を有するモデル化合物を用い，主として側鎖の酸化反応機構を検討する目的で研究を行ったものである。

2. 実　　験

モデル化合物は市販の Isoeugenol を用いた。

過酸化水素処理は過酸化水素濃度 3%，水酸化ナトリウム濃度 1.78%，過酸化水素：モデル化合物＝5：4 (モル比)，25°C で行い，24 時間反応を続けた。

反応終了後，残留する過酸化水素を重亜硫酸ナトリウムで還元してから硫酸で pH 4 に調整し，反応混液のエーテル抽出を 2 回行った。エーテル抽出液は芒硝で一昼夜乾燥してから減

圧下で濃縮した。

反応生成物の分離，精製には，分取薄層クロマトグラフィー用吸着剤として，Silica gel 60 PF_{254} (Merck)，カラムクロマトグラフィー用充填剤として，Wacogel C-200 を使用した。

3. 結果と考察

現在までの研究報告では，フェニルプロパン側鎖の α, β 二重結合に対して γ 位がカルボキシル，ハイドロキシメチル，それにメチル基の場合は過酸化水素に対してかなり安定であり，γ 位がアルデヒドの様な，α, β 不飽和カルボニル構造を有する場合に限って高い反応性を示すと考えられている。

今回用いた isoeugenol は γ 位がメチル基であるために反応は遅いが，24 時間処理でかなり反応しており，多数の生成物が反応混合液の TLC で認められた。TLC の展開結果を Fig. 1 に示してある。

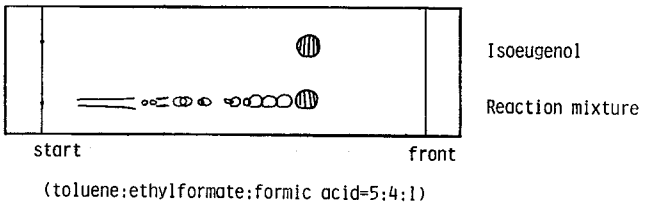

Fig. 1. TLC of Isoeugenol and reaction mixture.

反応に用いた Isoeugenol は 6.1 g で，エーテル抽出物量は 5.0 g，未反応 Isoeugenol は 1.6 g で，反応率は 74% であった。

エーテル抽出物中の反応生成物の検索のため，カラムクロマトグラフィー，分取薄層クロマトグラフィーによる分離，精製を繰返し，6 種の二量体生成物を単離した。

3.1 反応生成物のスペクトルと化学構造

Table 1 に元素分析値 (測定値，理論値) と分子式を示した。Fig. 2～15 には，生成物 1～6

Table 1. Elementary analysis of reaction products (1-6)

Product No	Found	Calcd.	Formula
1	C; 73, 60, H; 6.79	C; 73, 52, H; 6.84	$C_{20}H_{22}O_4$
2*	C; 66, 69, H; 6.27	C; 69, 68, H; 6.10	$C_{19}H_{20}O_4$(2Ac)
3*	C; 64, 97, H; 5.67	C; 65, 27, H; 5.74	$C_{17}H_{18}O_5$(2Ac)
4*	C; 65, 86, H; 5.67	C; 65, 61, H; 5.24	$C_{17}H_{16}O_5$(2Ac)
5*	C; 69, 67, H; 6.41	C; 69, 50, H; 6.14	$C_{17}H_{18}O_4$(1Ac)
6*	C; 67, 51, H; 6.52	C; 68, 73, H; 6.29	$C_{20}H^2_2O_5$(1Ac)

* Analysis was carried out for acetylated compounds and these formula were calculated as free compounds.

Table 2. Yield and characteristics of isolation products

Product No.	Yield (mg)	Molecular weight	ph-OH/mol	OMe/mol
1	26.8	326	1	2
2	40.0	312	2	1
3	41.3	302	2	2
4	23.6	300	2	2
5	28.4	286	1	2
6	70.0	342	1	2
Isoeugenol	—	164	1	1

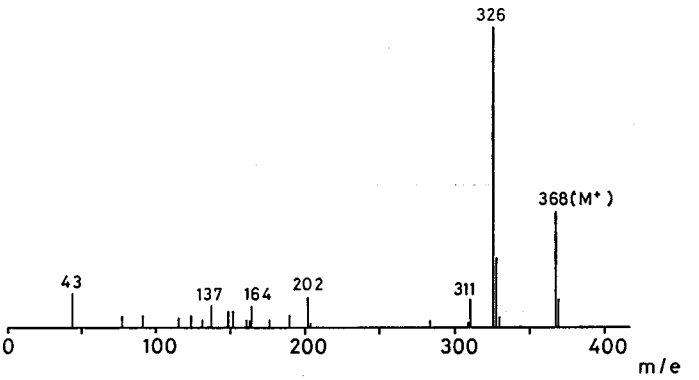

Fig. 2. Mass spectrum of acetate 1.

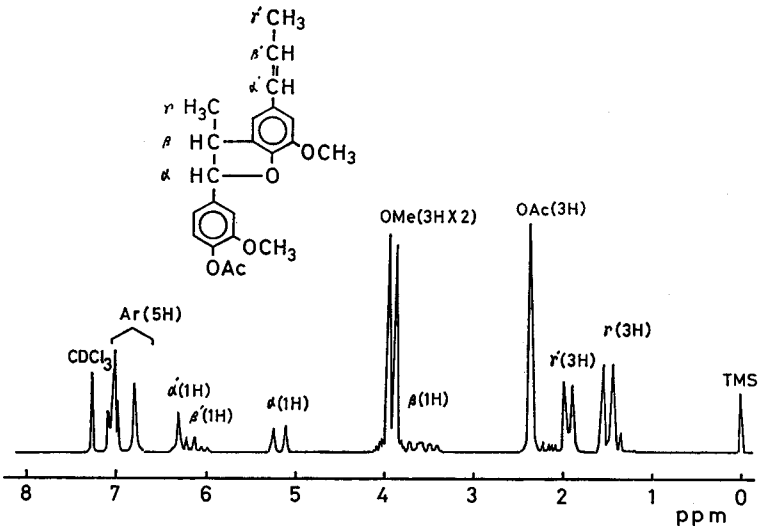

Fig. 3. NMR spectrum and chemical structure of acetate 1.

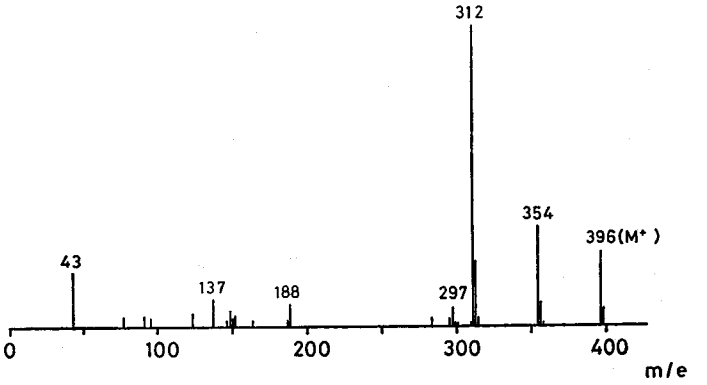

Fig. 4. Mass spectrum of acetate 2.

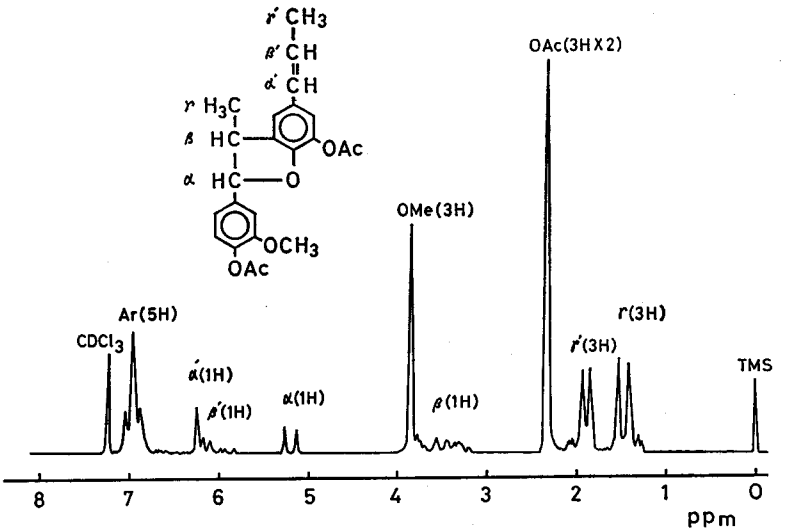

Fig. 5. NMR spectrum and chemical structure of acetate 2.

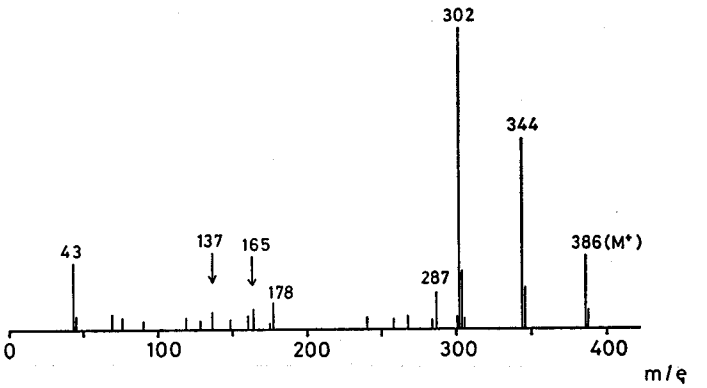

Fig. 6. Mass spectrum of acetate 3.

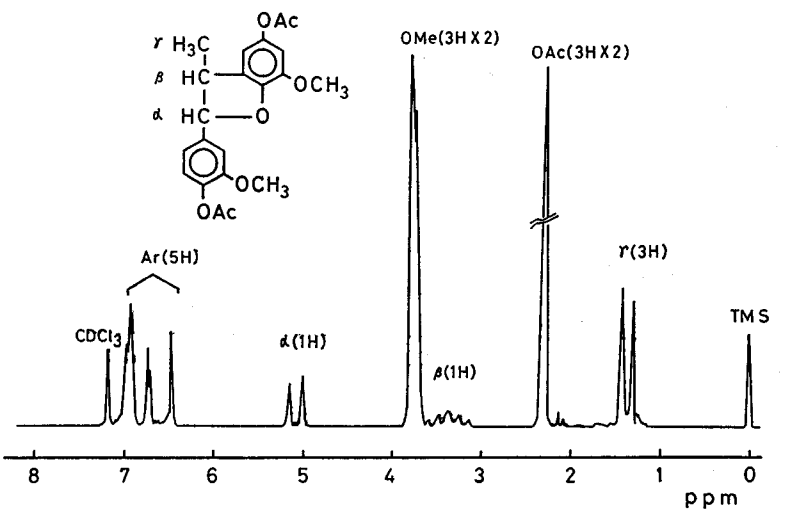

Fig. 7. NMR spectrum and chemical structure of acetate 3.

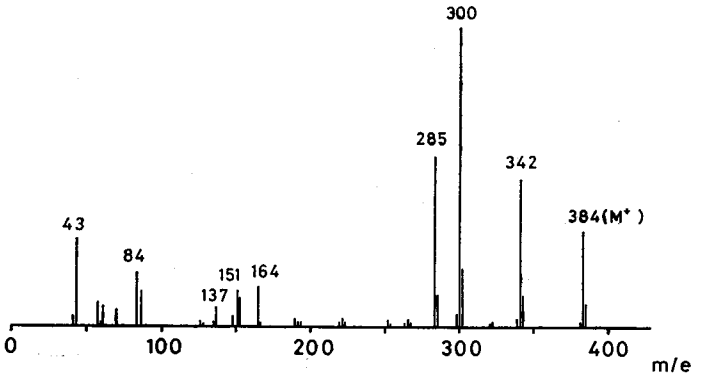

Fig. 8. Mass spectrum of acetate 4.

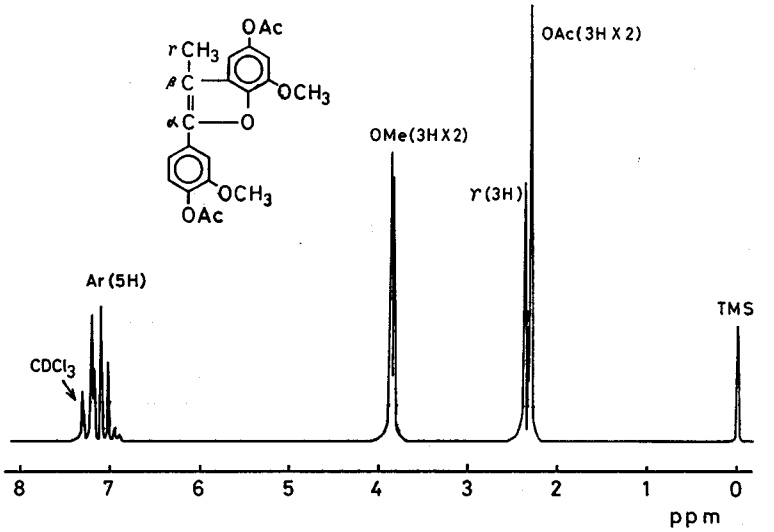

Fig. 9. NMR spectrum and chemical structure of acetate 4.

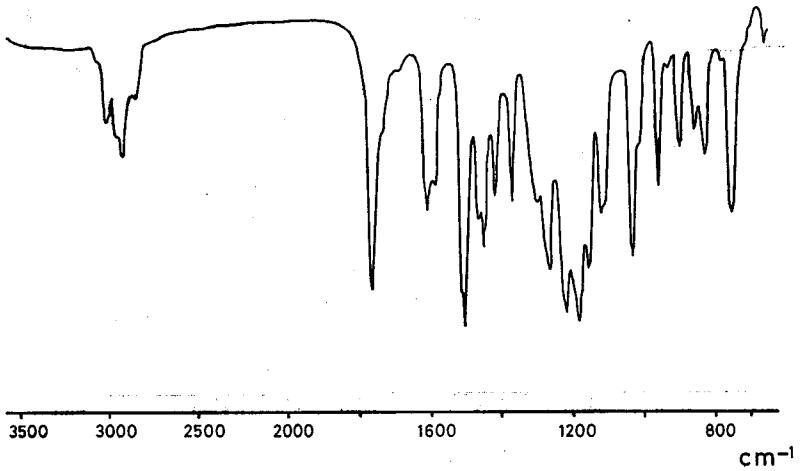

Fig. 10. IR spectrum of acetate 5.

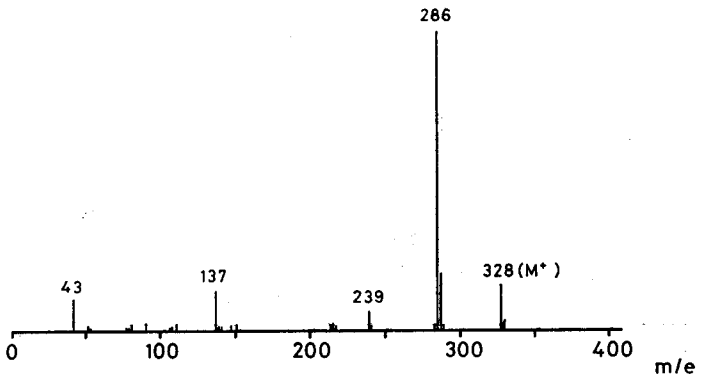

Fig. 11. Mass spectrum of acetate 5.

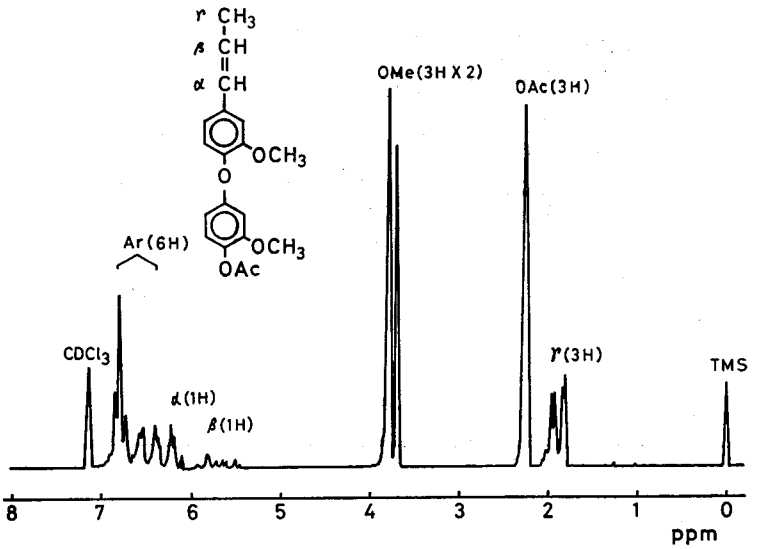

Fig. 12. NMR spectrum and chemical structure of acetate 5.

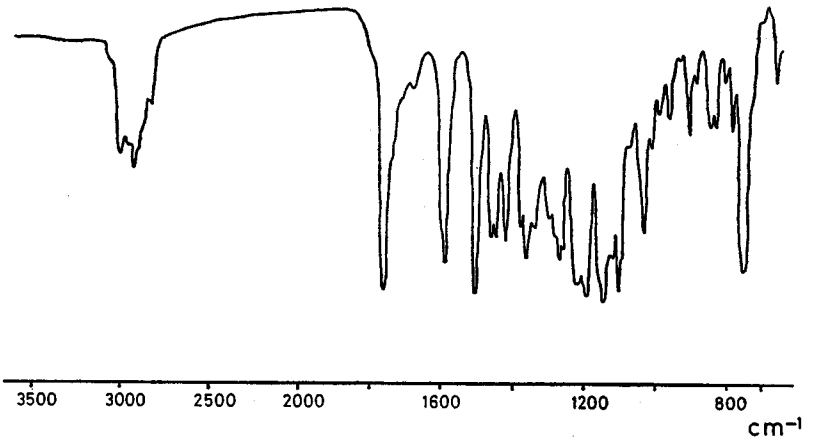

Fig. 13. IR spectrum of acetate 6.

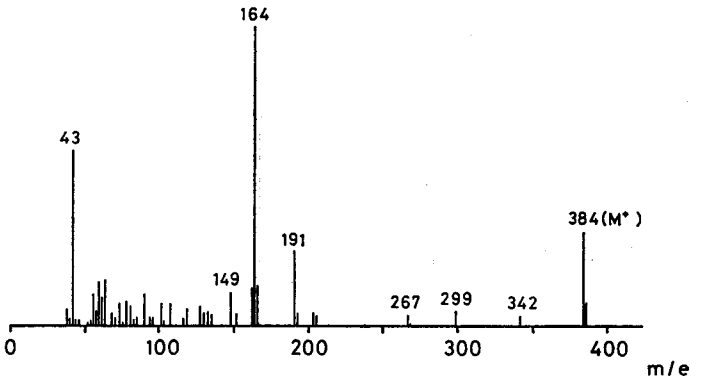

Fig. 14. Mass spectrum of acetate 6.

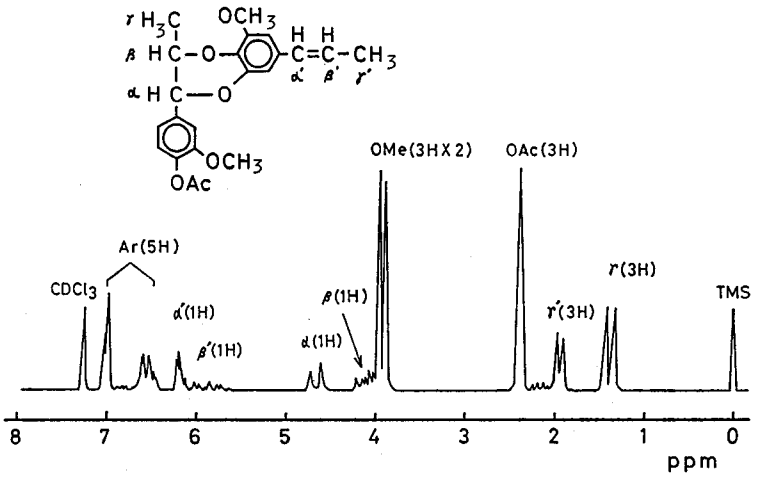

Fig. 15. NMR spectrum and chemical structure of acetate 6.

のIR, Mass, NMRスペクトルと化学構造を示し, Table 2に単離収量, 分子量, フェノール水酸基とメトキシル基の数を示した。

3.2 反応生物成の生成経路

生成物1

本実験で認められた縮合の基本型で, Fig. 16に示したR_βとR_γのラジカルカップリングによって形成されたものである。脱水素重合で生ずるラジカルはH_2O_2とPeroxidaseによるものであるが, ここで認められたラジカルはH_2O_2のみのプロトン引抜きで生じている。

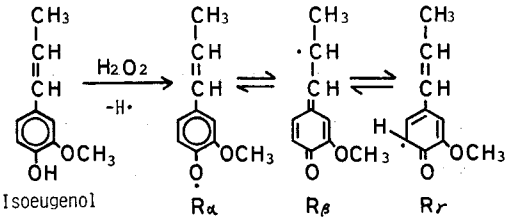

Fig. 16. Dehydrogenation products of Isoeugenol.

生成物2

生成物1の脱メチル化によって生じたもので, 通常, 室温での条件では認められていないが, 今回の結果から, 処理時間を延長する事により起り得る事が明らかにされた。

生成物3

生成物1の側鎖の酸化とDakin反応によって生じたものと思われる。推定された生成経路をFig. 17に示した。

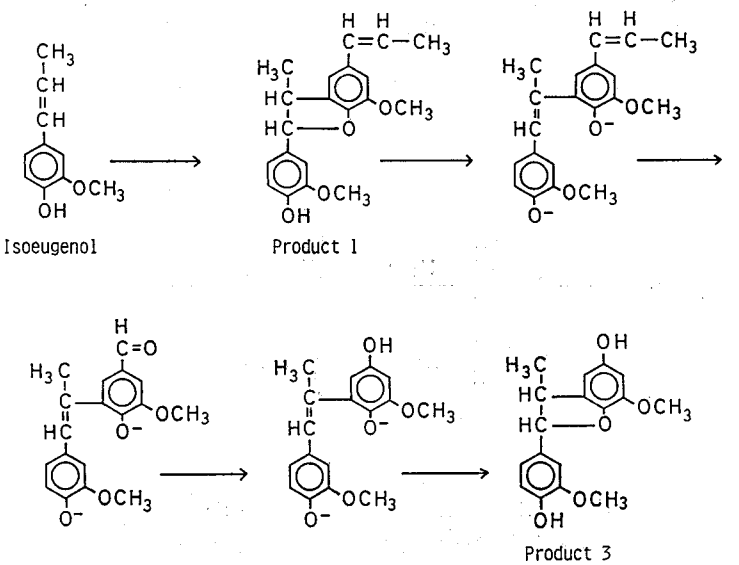

Fig. 17. A probable formation mechanism of product 3.

REEVES ら[1]は, 4-Methy-coniferyl aldehydeの過酸化水素処理でVerataldehyde (83%)とVeratric acid (16%)が生ずると報告している。この場合, 側鎖が酸やアルデヒドの形で残っているのはフェノール性水酸基がエーテル化しているためで, Dakin反応は起らない。

この生成物3がDakin反応を受けたのは, この条件がアルカリ性下であるためにクマラ

ン環が開き，フェノール性水酸基が遊離するためである。

生 成 物 4

生成物3が脱水素化を受けて生じたものである。過酸化水素処理による脱水素化反応は未だ報告されておらず，大変興味深いが，酸素—アルカリ処理による脱水素化反応はGIERER ら[4]が報告している。生成経路をFig. 18に示す。

生 成 物 5

この化合物は，側鎖の酸化とDakin反応を受けて生じた2-Methoxy-*p*-hydroquinoneと出発物質のIsoeugenolとの脱水縮合物である。

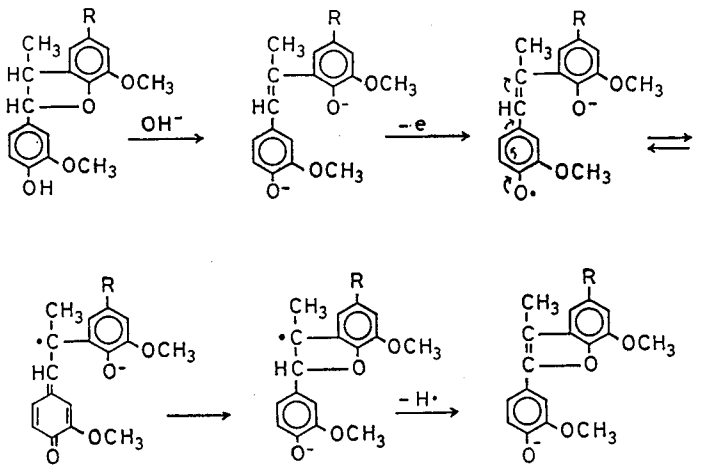

Fig. 18. Reaction mechanism of dehydrogenation.

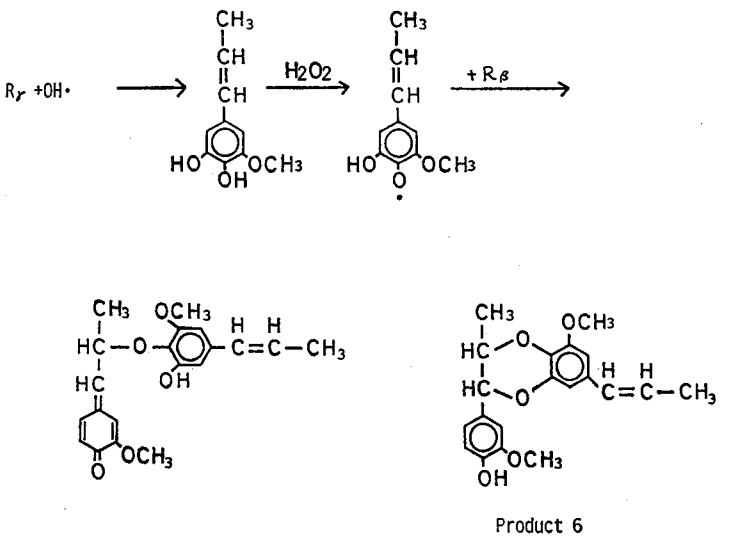

Fig. 19. Formation mechanism of product 6.

生 成 物 6

この化合物の生成経路については明らかではないが，反応系に OH ラジカルの存在を仮定すれば，5-Hydroxy isoeugenol の生成が予想され，Fig. 19 に示した経路が推測されるが，さらに詳しい検討を要する。

以上，推定された生成経路をまとめて Fig. 20 に示した。

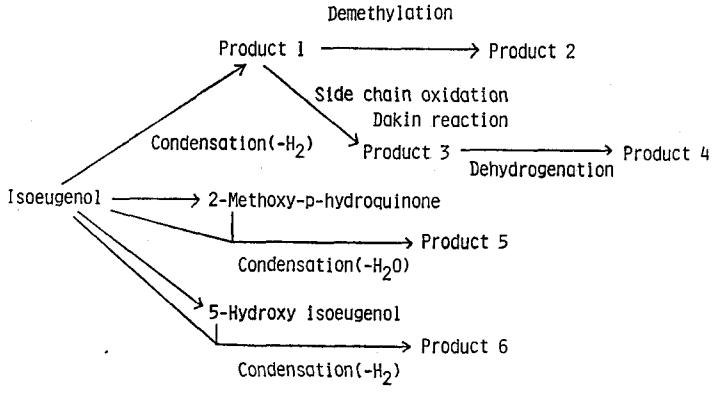

Fig. 20. Reaction pathway of Isoeugenol with alkaline peroxide.

4. 結　　論

従来，室温下での過酸化水素処理において安定であるとされてきた Isoeugenol を 24 時間処理する事により，種々の酸化反応が認められた。

6 種の反応生成物が単離され，それらの構造からいくつかの酸化反応が予想された。この 6 種の生成物はすべて二量体化合物であり，この他，さらに縮合が進んだ高分子生成物の存在も認められた。

縮合は脱水縮合の他，ラジカルカップリングによるフェニルクマラン環あるいはこの環にもう 1 個の酸素を含んだ 6 員環構造を形成する縮合が確認された。

側鎖の酸化は二重結合部分で起り，α カルボニル構造を形成した後，Dakin 反応を受ける事になる。

処理時間が長いため，脱メチル化反応が認められた。リグニンがこの反応を受けると芳香核はカテコール核やピロガロール核に転化し，*o*-キノンを生じやすくなる。

クマラン環を形成している側鎖 α, β 位で脱水素化が起こり，クマロン環を生ずる。

高分子生成物が多く認められているが，これは Dakin 反応による *p*-キノン構造，脱メチル化による o-キノン構造を有する生成物の縮合によるものが多いと思われる。

文　　献

1) REEVES R. H. and PEARL I. A.: Reaction Products Formed Upon the Alkaline Peroxide Oxidation of Lignin-Related Model Compounds, TAPPI, 48, 121, 1965.

2) BAILEY C. W. and DENCE C. W.: Reactions of Alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compound, Spruce Milled-Groundwood Lignin and Spruce Groundwood, TAPPI, **52**, 491, 1969.

3) GIERER J. and IMSGARD F.: The Reactions of Lignins with Oxygen and Hydrogen Peroxide ni Alkaline Media, Svensk Papperstidn., **80**, 510, 1977.

4) GIERER J., IMSGARD F. and PERRERSSON I.: Possible Condensation and Polymerization Reactions of Lignin Fragments during Alkaline Pulping Processes, Applied Polymer Symposium, **28**, 1195, 1976.

Summary

Isoeugenol was oxidized with alkaline hydrogen peroxide for 24 hours at 25°C to define the reaction mechanism of the lignin model compound including ring-conjugated double bond. Several reaction products were isolated by column chromatography and preparative TLC. Pure compounds of the reaction products were identified by means of IR, PMR and mass spectrometry.

Chemical structures of these reaction products indicate that there were three major routes to form the condensation products. The first of these routes involved dehydrogenation of isoeugenol followed by radical coupling to give the phenylcoumarane structure. The second involved coupling reaction of dehydrogenated isoeugenol and 5-hydroxy-isoeugenol. The latter compound was formed by ·OH addition to isoeugenol. The ethylene dioxybenzene structure was given in this route. The third of these routes involved dehydration of isoeugenol and 2-methoxy-*p*-hydroquinone intermediate. The phenyl ether structure was formed in this route.

Side chain displacement was caused by two step oxidations, the first of these steps involved attack of hydroperoxide to the side chain double bond and the second was Dakin reaction at this site. These oxidative reactions produced the formation of *p*-hydroquinone structure.

Oxidative demethylation and dehydrogenation also were observed in this study. The *o*-quinone structure was yielded by the former reaction, and the phenylcoumarone structure was yielded by the latter reaction. It is noticeable that these reactions occurred under the low temperature condition.