

ビフェニル型リグニンモデル化合物芳香族炭素の化学シフトに及ぼす置換基の影響

青山 政和 M. DRUMOND*¹
陳 振隆*¹ D. ROBERT*²

Substituent Effects on ¹³C Chemical Shifts of Aromatic Carbons in Biphenyl Type Lignin Model Compounds

M. AOYAMA M. DRUMOND
C. -L. CHEN D. ROBERT

1. はじめに

Ludemann¹⁾がリグニンのキャラクタリゼーションに¹³C-NMR法を導入して以来、¹³C-NMR法はリグニンの化学的性質を明らかにする上で最も重要な手法の一つとなっている。しかし、測定装置や測定技術の著しい進歩にもかかわらず、リグニンの¹³C-NMRスペクトル中には、今なおいくつかの未解決な問題が残されている。主要な構造単位の芳香族炭素に関する¹³C-NMRデータの不足もその一つと言える。

一方、最近Chenらのグループ²⁻⁴⁾は、多数のリグニンモデル化合物の芳香族炭素の化学シフトに及ぼす置換基の影響を詳細に検討し、その結果ベンゼンの代わりにグアヤコール、シリンゴールおよびそれらのアルキルエーテルを基準とすることで、多置換ベンゼンであるリグニンに対しても化学シフトの加成性が成立し、リグニン中の -O-4およびフェニルクマラン型構造の芳香族炭素の化学シフトを置換基化学シフト(SCS)により十分な精度で予測しうることを示した。

本研究では、針葉樹リグニン中 -O-4型に次ぐ頻度で存在するビフェニル型構造⁵⁾に関して同様にSCS加成則が成立するかを検討し、さらにトウヒ磨砕リグニン(MWL)中のビフェニル型構造単位の頻度を

150.5-154ppm間のシグナル強度から推定した。なお、本報は植物細胞壁構造高分子のNMRキャラクタリゼーションに関するACSシンポジウム(1988年6月、トロント市)および第34回リグニン討論会(1989年10月、名古屋市)で報告し、詳細はJOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOGY 9巻4号に掲載されている。

2. 実験

2. 1 ビフェニル型リグニンモデル化合物の合成

ビフェニル型基準化合物 I は、二酸化炭素雰囲気下で5%パラジウム炭素と共にデヒドロジバニリン、デヒドロベラトルムアルデヒド、4,4'-ジエチルデヒドロジバニリンをそれぞれ加熱、蒸留し、合成された。

I : mp. 135-137 ° ; 収量, 33.7% .

II : mp. 72-73 ° ; 収量, 62.7% .

III : 無色油状物 ; 収量, 63.3% .

ビフェニル型リグニンモデル化合物1と3は、デヒドロジバニリンのジメチルホルムアミド-エタノール溶液および4,4'-ジエチルデヒドロジバニリンのエタノール溶液に10%パラジウム炭素を加え接触水素化し、化合物2は、デヒドロベラトルムアルデヒドの

エタノール溶液に5%パラジウム炭素を加え接触水素化し合成された。

- 1: mp. 123-124° ; 収量, 19%.
- 2: mp. 97- 98° ; 収量, 58.7%.
- 3: mp. 104-105° ; 収量, 73%.

n-プロピル側鎖を有するビフェニル型リグニンモデル化合物4は、4-プロピルグアヤコールのエタノール溶液に塩化第二鉄を加え脱水素し、また4のメチル、エチル化により化合物5および6が合成された。

- 4: mp. 142-145° ; 収量, 5.12%.
- 5: 無色油状物 ; 収量, 59.5%.
- 6: 樹脂様油状物 ; 収量, 96.7%.

ヒドロキシメチル側鎖を有するビフェニル型リグニンモデル化合物7は、デヒドロジバニリンを5%パラジウム炭素を含む水酸化ナトリウム水溶液に加え、接触水素化し合成された。化合物8と9は、デヒドロジベラトルムアルデヒド、4, 4'-0-ジエチルデヒドロジバニリンをテトラヒドロフラン中水素化アルミニウムリチウムで還元しそれぞれ合成された。

- 7: mp. 157-158°; 収量, 60%.
- 8: 無色油状物 ; 収量, 88%.
- 9: 無色油状物 ; 収量, 97.5%.

2. 2 ¹³C-NMRスペクトル

2. 2. 1 リグニンモデル化合物の

¹³C-NMRスペクトル測定

装置 : Bruker-IBM AF 100

溶媒 : DMSO-d₆

試料濃度 : 20% (w/v)

試料管 : 5mm o. d.

積算回数 : 1000回

その他測定条件は既報³⁾に従った。

2. 2. 2 トウヒ(*Picea glauca*) 磨砕り

グニン(MWL)の¹³C-NMRスペクトル測定

装置 : Bruker WM 250

溶媒 : DMSO-d₆

試料濃度 : 17.5% (w/v)

試料管 : 10mm o. d.

測定温度 : 50°C

積算回数 : 15,000回

パルスシーケンス : Inverse Gated Decoupling⁶⁾

3. 結果と考察

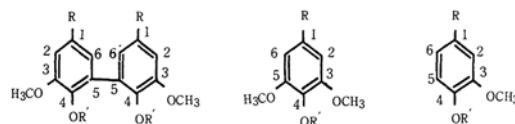
3. 1 ビフェニル型基準化合物

グアヤシル、シリリング型モノマーおよびビフェニル型モデル化合物に対するSCS算出基準化合物の芳香族炭素の化学シフトを第1表に示す。グアヤシル型基準化合物IV-VIやβ-0-4型モデル化合物のグアヤシル核³⁾では、C-5位炭素のシグナルはC-1位のそれよりも常に高磁場に現れる。これに対しシリリング型モノマーVII-IXやビフェニル型基準化合物I-IIIのC-5位炭素は、逆にC-1位のそれより低磁場に位置している。このことはグアヤシル核C-5位の置換基導入効果により容易に説明される。すなわち、化合物I

第1表 ビフェニル型(I-III)、グアヤシル型(IV-VI)およびシリリング型(VII-IX)基準化合物の芳香族炭素の化学シフト*

化合物 (R=H)	化学シフト [δ^{TMS} (ppm)]					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
I	118.7	110.8	147.9	143.8	126.2	123.5
II	123.6	112.3	152.6	146.5	132.7	122.9
III	123.0	112.0	152.6	145.7	133.0	122.8
IV	119.5	112.7	147.9	146.8	115.8	121.4
V	120.8	112.1	149.2	149.2	112.1	120.8
VI	120.7	113.5	149.3	148.3	113.5	120.7
VII	118.3	105.8	148.3	135.9	148.3	105.8
VIII	123.6	105.6	153.3	137.8	153.3	105.6
IX	123.4	105.5	153.5	136.6	153.5	105.5

* 溶媒 : DMSO-d₆



- I R' = H
- II R' = CH₃
- III R' = CH₂CH₃
- IV R' = H
- V R' = CH₃
- VI R' = CH₂CH₃
- VII R' = H
- VIII R' = CH₃
- IX R' = CH₂CH₃

- のC-5位にフェニル基が導入されると、文献値⁷⁾から推定してイブソ(C-5)位炭素は相当するグアヤシル核のC-5位炭素より10数ppm低磁場シフトするが、それ以外の芳香族炭素の化学シフトに大きな変化は見られないと予想される。また、グアヤシル核C-5位にメトキシル基が導入された場合も、同様にイブソ位炭素は大きな非遮蔽効果を受け、かなり低磁場側にシフトするが、メタ(C-1,3位)効果は軽視しうるものと予想される。事実、フェニル基とメトキシル基に対し与えられている上記文献値を用いて算出された各芳香族炭素化学シフトの概算値と実測値はおおむね一致している。したがって、グアヤシル、シリングル、ビフェニル型基準化合物でのC-1,5位炭素の化学シフトの位置関係は、C-5位が大きなイブソ効果を受ける反面、メタ効果はC-1位の化学シフトの変化にほとんど寄与しないことから説明される。

ビフェニル型基準化合物 - の芳香族炭素の化学シフトの順は、フェニル基に置換されたC-5位を除き、グアヤシル型基準化合物 - の各芳香族炭素の

化学シフトの順に一致している。したがって、ビフェニル型基準化合物のC-3位炭素のシグナルも -0-4やフェニルクマラン型単位³⁻⁵⁾と同様、常にC-4位よりも低磁場に現れる。

3.2 ビフェニル型モデル化合物の芳香族炭素の化学シフトに及ぼす置換基の影響

ビフェニル型モデル化合物1~9のC-1位での置換基導入により生じる置換基効果を第2表に示す。導入基がメチル、n-プロピル、ヒドロキシメチルいずれの場合もイブソ(C-1)位は大きな非遮蔽効果を受け、メタ(C-3,5)、パラ(C-4)両位では逆に遮蔽効果を受けている。このなかでメタ効果はそれほど重要なものではない。一方、オルソ(C-2,6)位は、導入置換基がn-プロピル、ヒドロキシメチルの場合に遮蔽効果を受け、メチル基の場合には非遮蔽効果を受けている。これらビフェニル型モデル化合物の芳香族炭素の化学シフトに対し示された置換基効果は、グアヤシル型モデル化合物で得られた結果²⁾とほぼ一致している。

第2表 ビフェニル型リグニンモデル化合物芳香族炭素の化学シフト(δ)および置換基化学シフト(SCS)*

置換基(R)	基準核	化合物	化学シフト	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
メチル	I	1	δ	127.4	111.6	147.7	141.3	126.0	123.5
			SCS	+8.7	+0.8	-0.2	-2.5	-0.2	0.0
	II	2	δ	132.3	112.9	152.0	144.2	132.3	122.9
			SCS	+8.7	+0.6	-0.6	-2.3	-0.4	0.0
	III	3	δ	131.4	113.0	152.0	143.5	132.5	123.1
			SCS	+8.4	+1.0	-0.6	-2.2	-0.5	+0.3
n-プロピル	I	4	δ	132.4	110.8	147.7	141.5	126.0	122.9
			SCS	+13.7	0.0	-0.2	-2.3	-0.2	-0.6
	II	5	δ	137.0	112.1	152.1	144.3	132.0	122.4
			SCS	+13.4	-0.2	-0.5	-2.2	-0.7	-0.5
	III	6	δ	136.6	112.0	152.2	143.6	132.6	122.6
			SCS	+13.6	0.0	-0.4	-2.1	-0.4	-0.2
ヒドロキシメチル	I	7	δ	133.0	109.8	147.9	142.7	126.0	121.8
			SCS	+14.3	-1.0	0.0	-1.1	-0.2	-1.7
	II	8	δ	137.8	110.5	152.2	145.2	132.4	120.7
			SCS	+14.2	-1.8	-0.4	-1.3	-0.3	-2.2
	III	9	δ	137.4	110.7	152.6	144.7	133.0	121.1
			SCS	+14.4	-1.3	0.0	-1.0	0.0	-1.7

* 化学シフト： δ^{TMS} (ppm)；置換基化学シフト： $\Delta \delta^{TMS}$ (ppm)；溶媒：DM SO-*d*₆

本研究で分析されたすべてのビフェニル型モデル化合物1-9の¹³C-NMRスペクトルで、C-4位炭素のシグナルはC-3位のそれより高磁場に現れ、パラ位炭素がメタ位炭素より常により強い遮蔽を受けていることがわかる。仮にC-3, C-4位の帰属が逆であれば、ビフェニル型モデル化合物でのC-3, 4位のSCSは、基準化合物の芳香族炭素の化学シフトが定まっているためにもはや一定でなくなる。これらの結果は -0.4, フェニルクマラン型モデル化合物の¹³C-NMRデータ^{3,4)}とよく一致している。また、化合物2と3を除き、ビフェニル型モデル化合物のC-1位とC-5位炭素の化学シフトの位置関係が、ビフェニル型基準化合物 - とは異なっているが、これはC-1位導入基の大きなイソ効果で説明される。

3.3 トウヒ磨砕リグニン中のビフェニル型構造単位

非NOEモードゲートドデカップリングにより得たトウヒ磨砕リグニンの¹³C-NMRスペクトルを第1図に、各シグナルの帰属と芳香族およびオレフィン炭素領域での各炭素の積算強度をそれぞれ第3, 4表に示す。なお、第4表において芳香族炭素1個当たりの積算強度は次のように算出された。トウヒ磨砕リグニン中には、100個のフェニルプロパン単位当たりそれぞれ3個のシナミックアルコールとシナミックアルデヒド単位が存在する。そのため 160-100ppm間のsp²炭素はフェニル基当たり6.12個となり、芳香族炭素1個当たりの積算強度は18.95 = (116/6.12)となる。

トウヒ磨砕リグニンの芳香族メトキシル基のシグナル強度は18.6, フェニル基当たり0.98と積算された。

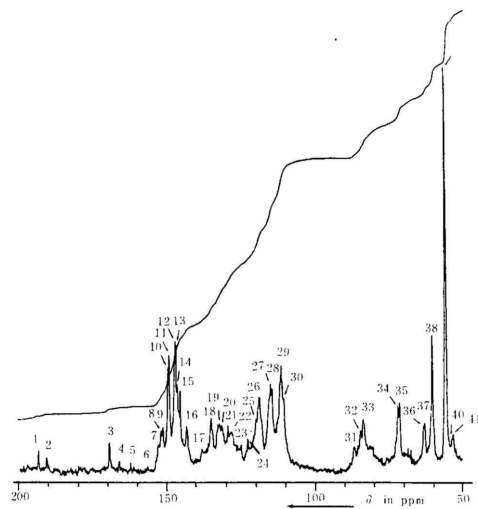
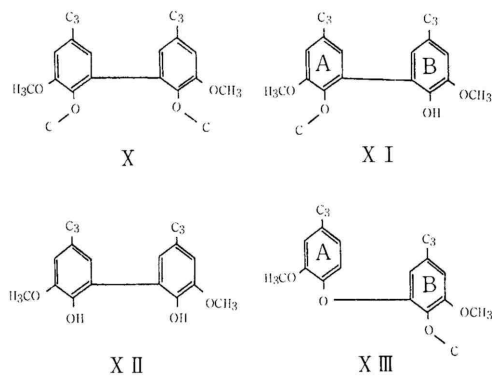
一方、元素分析によるメトキシル基含量はフェニルプロパン単位当たり0.94⁸⁾である。元素分析値と¹³C-NMRスペクトルからの推定値の間の誤差は5%の範囲内にあり、したがって、¹³C-NMR法による定量性は保証されていることになる。

150.5-154ppmの化学シフト領域のシグナル強度は、フェニル基当たり0.34個の炭素に相当する(第4表)。この領域でのシグナルの起源は次の5種に分類

される炭素である：

- a) 型の非フェノール性ビフェニル単位のC-3, 3
- b) 型のジフェニルエーテル単位のB環C-3, 5
- c) -カルボニルを有する非フェノール性非縮合型グアヤシル単位のC-5
- d) 非フェノール性非縮合型シリリングル単位のC-3, 5
- e) シナミックアルデヒド単位の側鎖C-

一般にトウヒ磨砕リグニン中には、100個のフェニルプロパン単位当たり非フェノール性コニフェリアルアルデヒド単位3個、非フェノール性コニフェリアルコ



第1図 トウヒ (*Picea glauca*)
磨砕リグニンの¹³C-NMRスペクトル

第3表 トウヒ磨砕リグニンの¹³C-NMRスペクトルのシグナル帰属

シグナル	化学シフト*	帰属
1	193.4	シンナミックアルデヒド単位のアルデヒド炭素およびAr-CO-CH(-OAr)-C単位のカ ルボニル炭素
2	191.6	バリニン単位のアルデヒド炭素
3	169.4	エステルのカルボニル炭素
4	166.2	芳香族カルボン酸およびそのエステル単位のカ ルボニル炭素
5	162.3	帰属不明
6	156.4	パラヒドロキシフェニルプロパン単位の芳香核4位炭素
7	152.9	非フェノール性ビフェニル単位の芳香核3位およびシンナミックアルデヒド単位中の 側鎖α炭素
8	152.1	非フェノール性シリリングプロパンおよびジフェニルエーテル単位B環の芳香核3, 5位炭素
9	151.3	α-カルボニルを有する非フェノール性グアヤシルプロパン単位の芳香核4位炭素
10	149.4	非フェノール性β-0-4型グアヤシルプロパン単位の芳香核3位炭素
11	149.1	同上
12	146.8	非フェノール性グアヤシルプロパン単位の芳香核4位炭素
13	146.6	フェノール性β-0-4型グアヤシルプロパン単位の芳香核3位炭素
14	145.8	フェノール性グアヤシルプロパン単位の芳香核4位炭素
15	145.0	非フェノール性ビフェニル単位の芳香核4位炭素
16	143.3	フェノール性ビフェニル単位およびフェニルクマラン単位B環芳香核4位炭素
17	138.0	帰属不明
18	134.6	非フェノール性グアヤシルプロパン単位の芳香核1位炭素
19	132.4	非フェノール性ビフェニル単位の芳香核5位炭素
20	131.1	フェノール性グアヤシルプロパン単位の芳香核1位炭素
21	129.3	シンナミックアルデヒド単位の側鎖β炭素
22	128.0	シンナミックアルコール単位の側鎖αおよびβ炭素
23	125.9	フェノール性ビフェニル単位の芳香核5位炭素
24	122.6	α-カルボニルを有するフェニルプロパン単位の芳香核1位および6位炭素
25	119.9	グアヤシルプロパン単位の芳香核6位炭素
26	118.4	同上
27	115.1	グアヤシルプロパン単位の芳香核5位炭素
28	114.7	同上
29	111.2	グアヤシルプロパン単位の芳香核2位炭素
30	110.4	同上
31	86.6	スレオ型グアヤシル型β-0-4単位側鎖β炭素
32	84.6	エリスロ型グアヤシル型β-0-4単位側鎖β炭素
33	83.8	同上
34	71.8	エリスロ型グアヤシル型β-0-4単位側鎖α炭素
35	71.2	スレオ型グアヤシル型β-0-4単位側鎖αおよびグアヤシル型β-β単位側鎖γ炭素
36	63.2	α-カルボニルを有するグアヤシル型β-0-4単位の側鎖γ炭素
37	62.8	グアヤシル型フェニルクマランおよびジアリルプロパン単位の側鎖γ炭素
38	60.2	グアヤシル型β-0-4単位の側鎖γ炭素
39	55.6	メトキシル炭素
40	53.9	β-β単位の側鎖β炭素
41	53.4	フェニルクマラン単位の側鎖β炭素

*化学シフト: δ^{TMS} (ppm); 溶媒: DMSO-d₆

ール単位3個，XⅢ型ジフェニルエーテル単位2個，非フェノール性非縮合型シリングルプロパン単位1個が含まれている⁹⁾。δ 194ppmのシグナルはフェニル基当たり0.06と積算されているが，これは非フェノール性コニフェリルアルデヒド単位のγ-アルデヒド炭素とα-カルボニルを有する非フェノール性非縮合型グアヤシルプロパン単位のα-カルボニル炭素に帰属される。シンナミックアルデヒド単位がフェニル基当たり0.03であることから，α-カルボニルを有する非フェノール性非縮合型グアヤシルプロパン単位はフェニル基当たり0.03となる。さらに，δ 194ppmの0.04と積算されたシグナルは非フェノール性バニリン単位のアルデヒド炭素に帰属される。したがって，α-カ

ルボニルを有する非フェノール性非縮合型グアヤシルプロパン単位は100個のフェニルプロパン単位当たり合計7個となる。以上のことから，b~e)に分類される炭素数はフェニル基当たり，それぞれ0.04，0.07，0.02，0.03と推定される。今，a~e)の炭素が0.34と積算されているため，非フェノール性ビフェニル単位のC-3，3'炭素の数は0.18，すなわち100個のフェニルプロパン単位のうち18個がX型のエーテル結合したビフェニル単位として存在していることになる。さらに，δ 143-145ppmと141-143ppmのシグナル強度の比較から，トウヒ磨砕リグニン中ではX型のビフェニルがXⅠやXⅡ型よりも重要であることがわかる。すなわち，前者はX型ビフェニル単位のC-4，4'とXⅠ型のC-4炭素に，後者はXⅡ型のC-4，4'とXⅠ型のC-4'に帰属される(第3表)。フェニルクマラン単位のB環C-4'炭素もδ 143ppmでのシグナルの由来であるが，δ 53.4ppmの側鎖C-βに相当するシグナル強度がフェニル基当たり0.05以下である。一方，δ 140-145.5ppmのシグナル強度(ビフェニル単位のC-4炭素とフェニルクマラン単位B環C-4'炭素)はフェニル基当たり0.31と積算されている。したがって，トウヒ磨砕リグニンは100個のフェニルプロパン単位当たり約26個のビフェニル型グアヤシルプロパン単位を含み，そのうち18個は非フェノール性構造として存在していることが¹³C-NMRスペクトルから示唆された。

第4表 トウヒ磨砕リグニン¹³C-NMR
スペクトルの化学シフト領域での炭素数

化学シフト領域*1	積算強度*2	フェニル基当たりの炭素数
194 - 193	1.1	0.06
192 - 191	0.7	0.04
158 - 154	0.8	0.04
154 - 150.5	6.4	0.34
150.5 - 145	26.0	1.37
145 - 140	5.8	0.31
140 - 124	28.4	1.50
124 - 103	48.6	2.56
90 - 57	44.0	2.32
57 - 54.5	18.6	0.98
54.5 - 52.5	3.4	0.18

*1 化学シフト：δ^{TMS} (ppm)；溶媒：DMSO-d₆

*2 芳香族およびオレフィン炭素領域(δ 160-100ppm)の積算強度の総計は116である。今，トウヒ磨砕リグニン中に100個のフェニルプロパン単位当たりそれぞれ3個のシンナミックアルデヒドとシンナミックアルコール単位が存在すると仮定すれば，芳香族炭素1個の積算強度は166/6.12=18.95となる。

文 献

- 1) Ludemann, H.-D., H. Nimz: *Makromol. Chem.*, 175, 2393(1974)
- 2) Hassl, H. Y., C.-L. Chen, J. S. Gratzl: *Proc. Tappi 1984 Res. Devt. Conf.*, p. 249
- 3) Hassi, H. Y., M. Aoyama, D. Tal, C.-L. Chen, J. S. Gratzl: *J. Wood Chem. Technol.*, 7, 555(1987)
- 4) Miyakoshi, T., C.-L. Chen: *Proc. 1989 Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, p. 255
- 5) Adler, E.: *Wood Sci. Technol.*, 11, 169(1977)

- 6) Robert, D. : *Proc. Can. Wood Chem. Symp.*, 1982, P. 63
- 7) Miyajima, G., Y. Sasaki, M. Suzuki : *Chem Pharm. Bull.*, **19**, 2301 (1971)
- 8) Robert, D., C.-L. Chen : *Holzforschung*, **43**, 325 (1989)
- 9) Erickson, M., S. Larsson, G. Miksche : *Acta Chem. Scand.*, **27**, 903 (1973)

—利用部 成分利用科—
—*1ノースカロライナ州立大—
—*2グルノーブル核研究センター—
(原稿受理 平2. 8. 24)

林産試験場報

第5巻 第1号

(略号 林産試験場報 林産試験場月報からの通巻第445号)

編集人 北海道林産試験場編集委員会
発行人 北海道立林産試験場
郵便番号 071-01 旭川市西神楽1線10号
電話 0166-75-4233 番(代)
FAX 0166-75-3621

平成3年1月20日発行
印刷所 東信印刷株式会社
郵便番号 078 旭川市豊岡1条2丁目
電話 0166-31-0810 (代)