

-0-4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 部 颯生*1
陳 振隆*2

Substituent Effects on ^{13}C Chemical Shifts of Aromatic Carbons in -0-4 Type Lignin Model Compounds

Masakazu AOYAMA Diesheng TAI
Chen-Loung CHEN

Substituent effects on the chemical shifts of aromatic carbons in lignin model compounds have been elucidated from ^{13}C NMR spectra of -0-4 type dimeric lignin model compounds (VI-XXVI). Evaluation of the observed values of substituent chemical shift (SCS) for the aromatic carbons leads to elucidation of a generalized SCS additivity rule for the aromatic carbons in -0-4 type substructures. The rule can be used for the estimation of the chemical shifts of aromatic carbons in -0-4 type lignin substructures with reasonable accuracy.

21種の -0-4型2量体リグニンモデル化合物 () の ^{13}C -NMRスペクトルより、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が明らかにされた。さらに、得られた置換基化学シフト (SCS) 値から、-0-4型構造中の芳香族炭素に対する加成則が導びかれ、それを用いて、リグニン中のこれら炭素の化学シフトを十分な精度で予測し得ることが明らかとなった。

1. はじめに

^{13}C -NMR分光法は、高分子物質の化学構造や反応性を調べる上で最も有力な研究手段の一つである。しかし、近年のスペクトルメータや測定技術の著しい進歩にもかかわらず、今なおリグニンの ^{13}C -NMRスペクトル、とりわけ芳香族炭素の領域 (105~155ppm) でシグナル帰属に不明瞭な部分が残されている。 ^{13}C 化学シフトの理論的計算は非常に複雑であり、一つの化合物が示す多数のシグナルを理論的計算により帰属することは一般的に不可能である。また、最も実用的な置換基パラメータである単置換ベンゼンの置換基化学シフト (SC

S, Substituent Chemical Shift) をリグニンなどの多置換ベンゼンの芳香族炭素の化学シフトの帰属に適用することはできない。例えば、エチルシンナメート¹⁾、1-フェニルプロペン²⁾の芳香核にメトキシル基を導入した際の芳香族炭素の化学シフトの実測値と単置換ベンゼンSCS³⁾より算出された計算値は、1,4-二置換体ではよく一致しているものの、1,3,4-三置換体で両者間の差は最大5ppm、1,3,4,5-四置換体で最大8ppmとなり、多置換体ではもはや加成性は成立しなくなる。1,3,4-三置換ベンゼンであるグアヤシル核のC-2,5位、C-3,4位のシグナルはそれぞれ110~116、145~154ppmの

限られた狭い範囲に現れ、従って単置換ベンゼンSCS 加成則によりこれらの炭素の化学シフトを正確に予測することは困難である。しかし、最近、Hassiら⁴⁾はグアヤシル型リグニンモデル化合物の芳香族炭素の化学シフトを、ベンゼンの代わりにグアヤコールやそのアルキルエーテルを基準とすることでSCSにより十分な精度で予測し得ることを示した。そこで、本研究ではシリングル型を加えた21種の -0-4型2量体リグニンモデル化合物を合成し、それらのA環芳香族炭素の化学シフトに及ぼす置換基の影響、さらにグアヤコール、シリングル及びそれらのアルキルエーテルを基準として算出されたSCS加成則の適合性について検討した。なお、本報は第37回日本木材学会大会(昭和62年4月、京都)で発表し、内容の一部はJournal of Wood Chemistry and Technology 7巻4号に掲載されている。

2. 実験

-0-4型リグニンモデル化合物()はKratzlら⁵⁾、Chenら⁶⁾の方法で合成し、それらのCOM及びAPTスペクトルを測定した。なお、測定条件は以下のとおりである。測定溶媒：DMSO-d₆；溶質濃度：20% (W/V)；試料管：5mm (O.D.) ガラス管；積算回数：1000~3000；測定機種：Bruker-IBM100 AF FT スペクトロメータ、Jeol GX-270, FX-90A FTスペクトロメータ。

3. 結果

置換基化学シフト(SCS)算出基準となる化合物()の芳香族炭素の化学シフトを第1表に、-フェノキシ- -ヒドロキシエチル基導入による芳香族炭素での置換基効果及びそのまとめをそれぞれ第2表、第3表に示す。

-(2-メトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基と -(2,6-ジメトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基のA環芳香族炭素に対する置換基効果は、イプソ位(C-1位)を除きすべての部位で両者ともほぼ同程度である。また、イプソ位での両者間の差0.6 ppmも置換基効果それ自体の約4%にすぎず、必ずしも

大きなものではない。同様のことが -(4-カルボキシ-2-メトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基と -(4-カルボキシ-2,6-ジメトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基との比較においてもみられ、B環位でのメトキシ基による付加的な置換基効果があまり重要ではないことを示唆している。一方、-(4-メチル-2-メトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基と -(4-カルボキシ-2-メトキシフェノキシ)- -ヒドロキシエチル基の導入効果を比較すると、A環イプソ位炭素での置換基効果は両者ともほぼ同じであるが、後者の場合、オルソ位(C-2,6位)、メタ位(C-3,5位)パラ位(C-4位)で導入効果が0.2~0.3ppm小さい。これは導入芳香族C-4位のメチル基とカルボキシ基のそれぞれ-1, +1効果に基因するものと考察される。

第2表から明らかなように、B環芳香核置換様式が異なる5種の -フェノキシ- -ヒドロキシエチル基が導入された場合、いずれもイプソ位で強い非遮蔽効果を、また他の部位ではすべて遮蔽効果を受けている。一般に、芳香核に水酸基やメトキシ基など電子放出性官能基が導入されると、イプソ位炭素は強い非遮蔽効果を、オルソ、パラ両位の炭素は逆に遮蔽効果を受ける。一方、アシル基やカルボキシ基など電子吸引性官能基が導入されると、イプソ位炭素は依然として非遮蔽効果を受けているが、その大きさはかなり減少し、またオルソ、パラ両位の炭素も非遮蔽効果を受けることになる。事実、-フェノキシ- -ヒドロキシエチル基の合成中間体である -フェノキシ- -オキシエチル基の置換基効果はアセチル基のそれとほぼ同じであった⁷⁾。従って、-フェノキシ- -ヒドロキシエチル基は、その置換基効果より電子放出性を示すものと思われる。

第3表に示した -フェノキシ- -ヒドロキシエチル基の置換基化学シフト評価値の適合性を調べるために、2種のスレオ型の -0-4型2量体リグニンモデル化合物()のA環芳香族炭素の化学シフトの計算値と実測値を比較した(第4表)。なお、化合物 に対しては化学構造の類似性により -(4-メチル-2-メトキシフェノキシ)- -

第1表 基準物質 (I - V) の芳香族炭素の化学シフト*

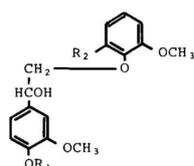
化合物	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
グアヤコール (I)	119.5	112.7	147.9	146.8	115.8	121.4
グアヤコールメチルエーテル (II)	120.8	112.1	149.2	149.2	112.1	120.8
グアヤコールエチルエーテル (III)	120.7	113.5	149.3	148.3	113.5	120.7
シリングール (IV)	118.3	105.8	148.3	135.9	148.3	105.8
シリングールエチルエーテル (V)	123.4	105.5	153.5	136.6	153.5	105.5

* δ^{TMS} (ppm) 溶媒: DMSO-d₆

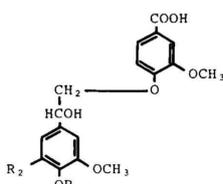
第2表 - 0 - 4型2量体リグニンモデル化合物A環芳香核炭素の置換基化学シフト (SCS) *

C-1位での置換基 (X)	化合物	基準芳香核 (X=H)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
β - (2 - メトキシフェノキシ) - α - ヒドロキシエチル	VI	I	14.0	-2.0	-0.7	-1.1	-0.9	-2.7
	VII	II	14.4	-1.5	-0.7	-1.1	-0.4	-2.4
	VIII	III	14.5	-2.7	-0.4	-1.0	-0.5	-2.2
β - (2,6 - ジメトキシフェノキシ) - α - ヒドロキシエチル	IX	I	13.4	-2.1	-0.7	-1.1	-0.8	-2.5
	X	II	13.8	-1.4	-0.7	-1.1	-0.2	-2.3
	XI	III	13.9	-2.9	-0.5	-1.1	-0.6	-2.2
β - (4 - メチル - 2 - メトキシフェノキシ) - α - ヒドロキシエチル	XII	I	13.8	-2.1	-1.0	-1.4	-1.0	-2.9
	XIII	II	14.5	-1.2	-0.5	-0.9	-0.1	-2.3
	XIV	III	14.6	-2.8	-0.5	-1.1	-0.6	-2.3
	XV	IV	14.1	-2.1	-0.9	-1.4	-0.9	-2.1
	XVI	V	14.8	-1.6	-0.5	-0.9	-0.5	-1.6
β - (4 - カルボキシ - 2 - メトキシフェノキシ) - α - ヒドロキシエチル	XVII	I	14.0	-1.6	-0.3	-0.8	-0.5	-2.3
	XVIII	II	14.1	-1.2	-0.6	-1.0	-0.2	-2.4
	XIX	III	14.4	-2.6	-0.3	-0.8	-0.4	-2.1
	XX	IV	14.4	-1.5	-0.3	-0.9	-0.3	-1.5
	XXI	V	14.5	-1.6	-0.5	-0.9	-0.5	-1.6
β - (4 - カルボキシ - 2,6 - ジメトキシフェノキシ) - α - ヒドロキシエチル	XXII	I	13.5	-1.9	-0.5	-1.0	-0.7	-2.4
	XXIII	II	13.8	-1.2	-0.5	-0.9	-0.1	-2.1
	XXIV	III	13.9	-2.9	-0.5	-1.0	-0.6	-2.0
	XXV	IV	13.9	-1.5	-0.4	-0.9	-0.4	-1.5
	XXVI	V	14.2	-1.7	-0.6	-1.0	-0.6	-1.7

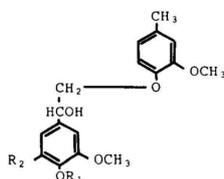
* SCS: $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta^X - \delta^H$; 溶媒: DMSO-d₆



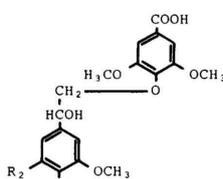
VI R₁=R₂=H
 VII R₁=CH₃, R₂=H
 VIII R₁=CH₂CH₃, R₂=H
 IX R₁=H, R₂=OCH₃
 X R₁=CH₃, R₂=OCH₃
 XI R₁=CH₂CH₃, R₂=OCH₃



XVII R₁=R₂=H
 XVIII R₁=CH₃, R₂=H
 XIX R₁=CH₂CH₃, R₂=H
 XX R₁=H, R₂=OCH₃
 XXI R₁=CH₂CH₃, R₂=OCH₃



XII R₁=R₂=H
 XIII R₁=CH₃, R₂=H
 XIV R₁=CH₂CH₃, R₂=H
 XV R₁=H, R₂=OCH₃
 XVI R₁=CH₂CH₃, R₂=OCH₃



XXII R₁=R₂=H
 XXIII R₁=CH₃, R₂=H
 XXIV R₁=CH₂CH₃, R₂=H
 XXV R₁=H, R₂=OCH₃
 XXVI R₁=CH₂CH₃, R₂=OCH₃

第3表 β-フェノキシ-α-ヒドロキシエチル基の置換基化学シフト (SCS)*

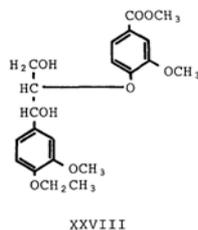
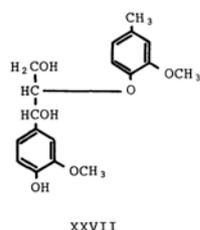
置 換 基	イブソ位 (C-1)	オルソ位 (C-2, 6)	メタ位 (C-3, 5)	パラ位 (C-4)
β-(2-メトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル	14.3	-2.3	-0.6	-1.1
β-(2,6-ジメトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル	13.7	-2.2	-0.6	-1.1
β-(4-メチル-2-メトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル	14.4	-2.1	-0.7	-1.1
β-(4-カルボキシ-2-メトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル	14.3	-1.8	-0.4	-0.9
β-(4-カルボキシ-2,6-ジメトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル	13.9	-1.9	-0.5	-1.0

* SCS: $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta^x - \delta^H$; 溶媒: DMSO-d₆

第4表 スレオ型β-0-4型2量体リグニンモデル化合物 (XXVII, XXVIII) A環芳香核炭素の化学シフト*

化 合 物		化 学 シ フ ト					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
XXVII	実測値	113.4	111.3	147.1	145.5	114.7	119.2
	計算値	113.9	110.6	147.2	145.7	115.1	119.3
	差	-0.5	0.7	-0.1	-0.2	-0.4	-0.1
XXVIII	実測値	134.6	111.0	148.6	147.2	112.4	118.9
	計算値	135.0	111.7	148.9	147.4	113.1	118.9
	差	-0.4	-0.7	-0.3	-0.2	-0.7	0.0

* δ^{TMS} (ppm), 溶媒: DMSO-d₆



ヒドロキシエチル基, 化合物 に対しては β-(4-カルボキシ-2-メトキシフェノキシ)-α-ヒドロキシエチル基の評価値をそれぞれ用いた。第4表から明らかなように, 計算値と実測値は極めてよく一致しており, 両者間の差は1ppm以下である。以上の結果より, 適当なフェノールを基準とすることで, β-0-4型リグニン構造単位中の芳香族炭素の化学物に対して, SCS加成性が成立し, それにより多置換ベンゼンであるβ-0-4型リグニン構造単位中の芳香族炭素の化学シフトを十分な精度で予測しうる事が明らかとなった。

謝 辞

¹³C-NMRスペクトルを測定して頂いたノースカロライナ州立大学 化学科 M. Bundy, B. R. Roberts, 日本電子(株)分析機器技術本部NMR応用研究室松下和弘, 角屋和水の各氏に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) Jalander, L.: *Finn. Chem. Lett.*, 49 (1982)
- 2) Jalander, L., B. Back: *Acta Acad. Abo.*, B 45, 1 (1985)
- 3) Ewing, D.F.: *Org. Mag. Res.*, 12, 499 (1979)
- 4) Hassi, H.Y., C.-L. Chen, J.S. Gratzl: *Proc. Tappi Res. Devt. Conf.*, Appleton, WI, 1984, p. 249
- 5) Kratzl, K., W. Kisser, J. Gratzl, H. Silbernagel: *Mh. Chem.*, 90, 771 (1959)
- 6) Chen, C.-L., M. G. S. Chua, J. Evans, H.-m. Chang: *Holzforchung*, 36, 239 (1982)
- 7) 青山政和, H.Y. Hassi, D. Tai, C.-L. Chen, J.S. Gratzl: 第32回リグニン討論会講演要旨集, 福岡市, 1987, p. 29

—利用部 成分利用科—

—*1南京林業大学—

—*2ノースカロライナ州立大学—

(原稿受理 昭63. 9. 19)