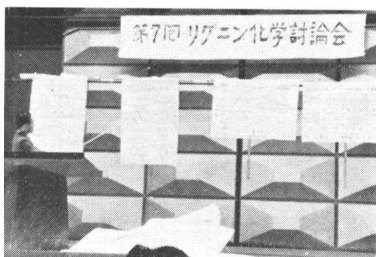


第7回リグニン化学討論会から

第7回リグニン化学討論会は10月4、5日の両日間、北大クラーク会館大講堂において北大半沢教授の開会の辞に始まり、24の研究報告とこれに対する討論が行なわれた。(講演 20分、討論 10分)

本会は日本化学会、繊維学会、日本木材学会、紙パルプ技術協会、高分子学会の共催



の下に昭和

31年に第1回が大阪で開かれてから、毎年1回秋に各地で開催されているリグニン化学の専門部会であり、春の日本木材学会大会よりも遙かにこの分野の発表件数も多く、また今回の80名を超えた参加者もリグニンに関係ある研究者のみであるため、時間を可成り超過するような活発な討論も屢々行なわれた。

本会のこれまでの発表誌等を見ても、わかる如く発表内容が次第に多角的となり、以前のパルプ蒸解研究に伴って行なわれた比較的基礎的な研究から、最近はずとして産業研究への動きが強くなり、特にパルプ廃液中リグニンの利用、更には現在工業化の途上にある加水分解工業リグニンの利用等を研究対象としたこれらの分離法、性状、反応性等の検討が行なわれ、これによってこれらの利用への道を確立せんとする方向に進展して来ている。これについては、我が国のこの種の研究に携さわる各大学を網羅して昭和35年度より行なわれた文部省科学研究費によるリグニンならびにその応用に関する共同研究においても見られる

更にこれらの動きは、独り我が国だけでなく、本年3月F.P.J誌にI. A. Pearlが紹会している『リグニン化学昨年までの回顧』に載せられた、ソ聯を含めての約180に上る各国の研究の動向においても見られる

以下、簡単に今回行なわれた討論会の発表内容をその要旨から抜粋する。

リグニンの定量ならびに分離法に関する研究

福渡、久下、神保はリグニンの単離及び単離リグニンの反応性()として、10倍量のジメチルスルフォキシドを用い、アカマツ材を種々の条件で処理し、最高96%のリグニンを抽出した。この分離リグニンは条件によりメトキシ量3.4~11.0%、水酸基量1.5%前後であり、リグニンスルホン酸に

近い値を示した。

林、山条、小島はリグニンスルホン酸のポーラログラフによる定量として、リグニン中のスルホン基が有機アミンと反応することを利用して、メチレンブルーの還元波がリグニンスルホン酸により定量的に減少することを確かめ、ポーラログラフ波とリグニンスルホン酸濃度との関係を求めた。

平山、日向、加藤はイオン交換繊維によるリグニンスルホン酸の吸着として、亜硫酸パルプ廃液からのリグニンスルホン酸の分離法の一つである高分子アニオンの吸着性を利用する方法として、アミノエチルセルロース繊維を調製し、これによる吸着平衡とそのpH、酸類、共存塩類による影響を検討したが、N含有量の大きなるほど吸着量は上昇した。

川瀬は腐朽材のリグニンとして、各種の腐朽型の腐朽材リグニンの定量法に従来の木材分析法である72% H₂SO₄処理法とF.P.L法であるアセチルプロマイド処理紫外吸光度法とを比較した。健全材以外では両法の値が相違することを認めた。

杉松、岩田はN₂L材混合チオリグニンのIR吸収としてN材、L材及びN₂L材混合チオリグニンの赤外吸収曲線(KBr法)から1270cm⁻¹/1220cm⁻¹の強度比を計算することにより、これと相関関係をもつチオリグニンの混合比率を算定出来ることを認めた。また、1325cm⁻¹/1515cm⁻¹の関係は定量的でなかった。

中野、右田はMaule反応の呈色機構()として、フロイデンベルヒ法による生生成リグニンD.H.P.(コニフェリルアルコールの脱水素縮合物)を調製し、モイレ反応を検討したが何れも陰性であった。またこれらの赤外吸収から、広葉樹材の特長である1270cm⁻¹ 1220cm⁻¹の関係はシリギル核、P-ヒドロキシフェニル核によると結論されたが、1325cm⁻¹の吸収の生因については明瞭な結論は出来ない。

リグニンの性状に関する研究

榊原、中山はチオキサン-水によるリグニンの加水分解として、木粉をチオキサン-水で処理して得られる加水分解物中よりペーパークロマトによりグアヤシルグリセリンの存在を認めたが、その生因は明らかでな

い、同時に存在するシナミックアルコールの結合様式は、メチル化木粉の加水分解から考え、位のエーテル結合がコニフェリルアルコールとカルビノール結合であると結論した。

榊原、山口は液体アンモニア中の金属ナトリウムによるリグニンの分解として、リグニンの化学構造に直接的な知見を得るためエゾマツ材を分解して得られた5~7%のエーテル可溶分から、向流抽出後ペーパークロマトにより7ヶのグアヤシル誘導体を分離確認した。この中3ヶのグアヤシルプロパノール類はリグニン分解物として最初に見出された。

石原、榊原はリグニンのメルカプトリシスについて、エゾマツ木粉をメルカプトリシスして-チオエチルグアヤシルプロパノン()を得た。また-チオエチルグアヤシルアセトン()を合成し、このメルカプトリシスを行い()を生成することを認めた。またこれらの硫黄の側鎖における結合について検討した。

前田、五十嵐、大野は竹リグニンに関する研究(第2報)として、竹粉及びチオキサン竹リグニンのニトロベンゼン酸化によって生成するp-ヒドロキシベンズアルデヒドの生因としてp-クマル酸からの生成について、エステルグループ及びアルカリ処理の際のアルデヒド、酸化により生成するアルデヒド量について検討した。

林、山条、羽下はリグニンスルホン酸のキレート作用()として、リグニンスルホン酸と重金属塩とのキレート作用を知るためコバレットとの接触波をポラログラフにより求めたが、チオリグニン等より波高が一般に低く、リグニン酸鉄のキレート作用も不可逆的な移行が見られ定量的取扱いは不可能であった。

林、山条、扇はリグニンスルホン酸のキレート作用()として、 Fe^{+3} 、 Cr^{+3} がリグニンスルホン酸の共存下では中性またはアルカリ性において沈澱しないことから、この間にキレート結合が存在することを明らかにするため、リグニンスルホン酸が強酸基と弱酸基を1:1で有する二塩基性酸の重合体と仮定することにより、滴定曲線のずれからリグニンスルホン酸の安定度定数を求めることを検討した。

尾上、大久保、中島はリグニンスルホン酸と塩素との反応として、N材、L材亜硫酸パルプ廃液及びこれらの精製Ca塩について水溶液中で塩素化反応を行い、その動力学的検討を行った。塩素化に伴い、生成する塩化リグニンスルホン酸の性状は異なり、反応塩素量、弱酸性基、カルボニル基の増大、メトキシ基の減少が見られた。結合塩素量は4%で一定にな

った。

鍵野、中野、右田はチオリグニンの安息香酸分解として、アセトバニロン等 位にケトン基を有する4種のモデル物質を合成し、これを過安息香酸酸化後、餾化して遊離するカルボン酸を定量した。エゾマツ材のクラフト蒸解より得られたチオリグニンについて同様の方法で測定した酸量から、これに含まれるアセトバニロン型構造を推定し、 $0.07/0CH_3$ の -ケトン基を有することを認めた。

石津、仙頭、右田はアルカリリグニン中のカルボニル構造として、トウヒ材のチオリグニンとソーダリグニン中に含まれる全カルボニル基及び 位カルボニル基を測定した。このことから蒸解中における硫化物の存在が 位の酸化に関与することを認めた。また r 曲線の吸収極大の測定から、その350 μ における値はグアヤシルベンゾフェノン構造に由来し、共軛系が大になるにつれ、長波長に移行する。

石津、中野、右田はサルフェート蒸解における硫化物の役割として、蒸煮中 位の水酸基がモノスルファイドを形成してカルボニル基に変化する機構を解明するため、パニリルアルコール及びパニリルモノスルファイドをモデルとしてサルフェート蒸解、アルカリ蒸解によるパニリンの生成最を経時的に求めた。パニリルモノスルファイドのサルフェート蒸解が極めてパニリン生成量多いことから、このものがパニリン生成に関与することを認めた。

布村、阿部、長谷川、峯村、北村は濃硫酸加水分解リグニンの物理化学的性状について(その一)として、シラカバ加水分解リグニンの真比重、水分、灰分、アルベン抽出量、全糖分、ペントザン、メトキシ基、水酸基等を測定した。また篩分け粒度毎に測定したメトキシ基は8.35~10.85、アルベン抽出量は14.2~29.9と共に密なものほど高い値を示した。15種の有機溶剤についての溶解性を検討し、アセトン可溶部のフェノール性水酸基量は $0.09/0CH_3$ であった。

リグニンの利用に関する研究

榊原、尾田、阿部はリグニンの水素化分解に関する研究として、金属カーボニル触媒である $Ni(CO)_4$ 、 $Fe(CO)_5$ を用い、シクロヘキサノール溶媒中で濃硫酸加水分解リグニンの高圧水添を行い、最高27.8%(対試料)の蒸溜可能フェノール類を得た。更に、松根油を用いた場合は380、15hr、 $Ni(CO)_4$ 3%の条件では40%のフェノール類を得た。このものの半量近くがカテコール類であった。

小林、葉賀、佐藤はN材、L材の亜硫酸パルプ廃液

中のリグニンスルホン酸バリウム塩の分散性を検討するため、炭酸バリウム水懸濁液を用いて分子量、スルホン基量の異った精製リグニンスルホン酸塩を添加して、その吸着量、粒度から分散効果を求めた結果、吸着量は比較的広範囲な分子量域に変化ないが、低分子量域では急激に減少する。分散度も同様な傾向であるが余り高分子では若干低下し、またスルホン基量の大なるほど良好な結果を得た。

中野、佐々木、右田は木材加水分解リグニンの水溶化処理として、濃硫酸加水分解リグニンを5%亜硫酸ソーダ液比1:20、200、4hr、スルホン化することにより約90%のリグニンを水溶化し得ることを認めた。このとき磨砕処理を前以て行うことにより、スルホン化反応を更に促進することが可能であり、160 で上記に匹敵する結果を得た。このスルホン化加水分解リグニンはサルファイト廃液からのアスパースと略々同程度のカオリン懸濁液に対する界面活性能を示した。

京極、加藤、八浜はリグニンスルホン酸-フェノ

ール縮合物の鞣皮性能として、アカマツ木粉のセミケミカル蒸解を行った低スルホン化度リグニンと亜硫酸パルプ廃液の高スルホン化リグニン及びフェノール性水酸基量の多小のリグニン試料を調製し、スルホン基とフェノール基の鞣皮性能に対する影響を検討したが、スルホン化度は本質的な鞣皮作用に直接影響はなく、フェノール性水酸基を増加させることが望ましい結果を得た。

以上の発表、討論後、北海道木材化学 K.K. 保坂氏により、木材加水分解工業の二・三の知見と題する特別講演が行なわれた。内容の主なものは、

1. 糖化使用硫酸量の節約
2. イオン交換膜による脱酸回収
3. アミン法による糖液中の塩類除去
4. 装置材質の選択

についてであった。

最後に阪大八兵教授の閉会の辞により盛会裡に本会を閉じた。

- 林指 布村記 -